



**Российское научно-техническое  
Вакуумное Общество  
имени академика С.А. Векшинского**

## **ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА, МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ**

**МАТЕРИАЛЫ  
XV МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
(МОСКВА, МВЦ «КРОКУС ЭКСПО», 2020, 27 - 29 ОКТЯБРЯ)**



## **VACUUM EQUIPMENT, MATERIALS AND TECHNOLOGY**

**PROCEEDINGS  
OF THE XV INTERNATIONAL CONFERENCE  
(MOSCOW, CROCUS EXPO, 2020, OKTOBER 27 - 29)**

**Международная выставочная компания  
Российское научно-техническое вакуумное общество имени  
академика С.А. Векшинского  
Московский государственный технический университет  
им. Н.Э.Баумана  
АО «Вакууммаш»  
Российский союз научных и инженерных общественных  
объединений**

**ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА,  
МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ**

**МАТЕРИАЛЫ  
XV МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ  
(МОСКВА, МВЦ «КРОКУС ЭКСПО», 2020, 27 – 29 ОКТЯБРЯ)**

**VACUUM EQUIPMENT,  
MATERIALS AND TECHNOLOGY**

**PROCEEDINGS OF THE XV INTERNATIONAL  
CONFERENCE  
(MOSCOW, CROCUS EXPO, 2020, OKTOBER 27 - 29)**

**«Вакуумная техника, материалы и технология».** Коллективная монография. Материалы XV Международной научно-технической конференции. Под редакцией доктора технических наук, профессора С.Б. Нестерова. М.: НОВЕЛЛА. 2020 – 334 с.

**ISBN 978-5-6044949-3-6**

В настоящем томе публикуются материалы докладов XV Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология» по направлениям: вакуумные технологии и технологическое оборудование; новые технологии формирования тонких пленок и методики их исследования; нанотехнология и биотехнология; криогенная и криовакуумная техника. В материалах конференции приводятся новые результаты исследований.

Сборник рассчитан на специалистов в области вакуумной техники, криогенной техники и нанотехнологии. Опубликованные материалы особенно полезны молодым ученым, аспирантам и студентам старших курсов, специализирующимся в указанных направлениях.

На обложке фото космонавтов Роскосмоса Александра Скворцова и Олега Скрипочки на борту МКС на фоне флага РНТВО им. академика С.А.Векшинского

Издание осуществлено с авторских оригиналов.

Ответственность за предоставление недостоверной информации, сохранение корпоративной и государственной тайны несут авторы публикаций.

---

---

## ОРГКОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

### ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

*С.Б. Нестеров* Президент Российского научно-технического вакуумного общества имени академика С.А. Векшинского

### ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

*А.Н. Алексеев* Генеральный директор ЗАО «НТО»  
*В.А. Аляев* Заведующий кафедрой КНИТУ  
*А.М. Архаров* Профессор МГТУ им. Н.Э. Баумана  
*А.С. Багдасарян* Консультант генерального директора ФГУП НИИР  
*Е.В. Беляева* Специалист по научно-технической информации РНТВО им. академика С.А.Векшинского  
*А.Ф. Белянин* Руководитель научных программ ОАО «ЦНИТИ «Техномаш»  
*А.С. Бугаев* Академик  
*А.В. Бурмистров* Проректор КНИТУ  
*А.В. Буторина* Профессор РНИМУ им. Н.И. Пирогова  
*С.А. Бушин* Главный научный сотрудник ФГУП «ВНИИА им. Н.Л.Духова»  
*Т.М. Васильева* Профессор МФТИ  
*И.А.Вершинина* Директор Выставки «ВакуумТехЭкспо»  
*А.В. Горин* Руководитель научно-технического семинара  
*Ю.В. Гуляев* Академик, Президент Международного союза научных и инженерных общественных объединений  
*К.Е. Демихов* Заведующий кафедрой МГТУ им. Н.Э. Баумана  
*С.П. Друкаренко* Первый вице-президент Международного союза научных и инженерных общественных объединений  
*В.М. Елинсон* Профессор НИУ «МАИ»  
*Е.В. Жировов* Председатель совета директоров АО «Криогенмонтаж»  
*А.Е. Зарвин* Заведующий отделом прикладной физики НГУ  
*Г.Н. Иванова* Ученый секретарь  
*В.Н.Ильин* Главный технолог НПП «ГИКОМ»  
*В.И. Капустин* Профессор МИРЭА  
*Е.Н. Капустин* Генеральный директор АО «ВАКУУММАШ»  
*Л.Л. Колесник* Ученый секретарь РНТВО имени академика С.А. Векшинского  
*А.А. Левченко* Директор института физики твердого тела РАН  
*И.П. Ли* Директор НТЦ ОАО «Плутон»  
*Д.В. Ловцюс* Заместитель генерального директора АО «Интек Аналитика»  
*П.П. Мальцев* Научный руководитель ИСВЧПЭ РАН  
*В.П. Марин* Академик  
*В.В. Одинокоев* Заместитель генерального директора АО «НИИ точного машиностроения»  
*Ю.В. Панфилов* Заведующий кафедрой МГТУ им. Н.Э. Баумана  
*А.К. Ребров* Академик  
*Л.Н. Розанов* Профессор СПбГПУ  
*В.В. Слепцов* Заведующий кафедрой НИУ «МАИ»  
*Ю.В.Цветков* Академик  
*В.И. Шаповалов* Профессор ЛЭТИ  
*Е.П. Шешин* Профессор Московского физико-технического института  
*В.Я. Ширшов* Директор ООО «Изовак»  
*В.М. Шулаев* Руководитель научных программ ООО «НПП «НИТТИН»

---

---

## ОРГАНИЗАЦИИ УЧАСТНИКИ

АО «Вакууммаш», г. Казань  
АО «Интек Аналитика», г. Санкт-Петербург  
АО «Криогенмонтаж», г. Москва  
АО «Лазерные Системы», г. Санкт-Петербург  
АО «НИИВТ им. С.А. Векшинского», г. Москва  
АО НИИТМ, г. Москва, Зеленоград  
АО «ОКБ «АСТРОН», г. Лыткарино, Московская обл.  
АО «Плутон», г. Москва  
БГТУ «Военмех», г. Санкт-Петербург  
Белорусский государственный университет, г. Минск, Белоруссия  
Владимирский центр механической обработки, г. Владимир  
ГБОУ ВО Московской области «Университет «Дубна», г. Дубна, Московская обл.  
ГБУЗ МО «МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского», г. Москва  
Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, г. Гомель, Белоруссия  
ЗАО «Кинетик», г. Москва  
Ивановская государственная сельскохозяйственная академия имени Д.К.Беляева, г.Иваново  
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва  
Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН, г. Москва  
Институт медико-биологических проблем РАН, г. Москва  
Институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва  
Институт прикладной математики имени М.В.Келдыша РАН, г. Москва  
Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург  
Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, г. Черноголовка, Московская обл.  
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Москва  
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН, г. Томск  
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва  
Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, г.Махачкала  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва  
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва  
Международная межправительственная научно-исследовательская организация «Объединенный институт ядерных исследований», г. Дубна, Московская обл.  
Международный Союз научных и инженерных общественных объединений  
Механико-математический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва  
Московский авиационный институт (НИУ), г. Москва  
Московский государственный лингвистический университет, г. Москва  
Московский государственный областной университет, г. Москва  
Московский инженерно-физический институт, г. Москва  
Московский физико-технический институт (НИУ), г. Долгопрудный, Московская обл.  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва  
РНЦ " Курчатовский институт", г. Москва  
РУТ МИИТ, г. Москва  
НОЦ «Функциональные наноматериалы», Балтийский федеральный университет им. И.Канта, г. Калининград  
НПП «Технологии радиочастотной идентификации и связи», г. Москва  
ООО «Квартон», Москва  
ООО Научно-производственное предприятие «НИТТИН», г. Белгород  
ООО «НПО Гелиосфера», г. Санкт-Петербург  
ООО «НПЦ «Криогенная энергетика»

ООО «Прикладная электроника», г. Томск  
ООО «Электровакуумные технологии», г. Москва  
Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,  
г. Санкт-Петербург  
Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола  
РНТВО им. академика С.А. Векшинского  
Российский национальный исследовательский медицинский университет им.  
Н.И.Пирогова, г. Москва  
Российский Союз научных и инженерных общественных объединений  
Российский университет дружбы народов, г. Москва  
ФГУП «Опытно-конструкторское бюро «Факел», г. Калининград  
Финансовый университет при правительстве РФ, г. Москва  
ЦНИТИ «Техномаш», г. Москва  
National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania

СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ.....  | 10 |
| ПРИВЕТСТВИЕ С БОРТА МКС.....  | 11 |
| <i>И.Б.Федоров.</i> Развивать инженерное дело.....  | 12 |
| <i>С.П.Друкаренко.</i> Новые направления и перспективы деятельности Союза НИО... ..   | 15 |
| СЕКЦИЯ 1. ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ.....  | 22 |
| <i>Е.Н.Капустин, Т.В.Данилова.</i> Развитие стандартизации – важнейший вклад АО «Вакууммаш» в инновационное развитие российского вакуумного машиностроения.....   | 22 |
| <i>А.В.Тюрин, А.А.Райков, А.В.Бурмистров, С.И.Саликеев, Е.Н.Капустин.</i> Анализ влияния зазора между спиральными элементами и частоты вращения на характеристики безмасляного спирального вакуумного насоса.....   | 33 |
| <i>Ю.В.Панфилов.</i> Металлизация порошковых материалов в вакууме.....  | 37 |
| <i>В.М.Долгополов, В.В.Одинокоев, П.А.Иракин, В.М.Варакин.</i> Оборудование для низкотемпературного плазмохимического осаждения диэлектрических слоев с источником высокоплотной плазмы ICPCVD на пластины диаметром до 300 мм  | 42 |
| <i>А.Д.Купцов, Н.А.Гребнев, С.В.Сидорова, К.М.Моисеев, Д.Д.Васильев.</i> Разработка модуля жидкофазного ионно-плазменного распыления для малогабаритных технологических вакуумных установок.....  | 46 |
| <i>О.Г.Андреасян, А.А.Исаева.</i> Модернизация технологической оснастки установки вакуумного нанесения покрытий.....  | 54 |
| <i>А.Н.Якунчиков, В.В.Косьянчук, А.Р.Юлдашева, Н.М.Дорофеев.</i> Микроскопическая модель возбуждения и релаксации вращательных степеней свободы для изучения течений двухатомного разреженного газа.....  | 67 |
| СЕКЦИЯ 2. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.....   | 73 |
| <i>А.Х.Абдуев, А.К.Ахмедов, А.Ш.Асваров, А.Э.Муслимов, В.В.Беляев, А.С.Борисова, И.А.Финагина, Л.С.Фляжникова, П.С.С.Часилуиса.</i> Исследования процессов зарождения и роста функциональных слоев на основе ZnO при физических и газотранспортных методах синтеза..... | 73 |
| <i>А.Х.Абдуев, А.К.Ахмедов, А.Ш.Асваров, А.М.Зимин, С.В.Серушкин.</i> Исследование процессов магнетронного синтеза многослойных структур на основе системы ZnO-SnO <sub>2</sub> .....   | 79 |
| <i>А.П.Бурмаков, В.Н.Кулешов, А.В.Столяров, И.Н.Пархоменко.</i> Магнетронно-лазерное формирование пленочных структур.....   | 85 |
| <i>А.И.Кузьмичёв, М.С.Мельниченко, В.М.Шулаев.</i> Моделирование ионного распыления для технологии металлопористых катодов с покрытием металлами платиновой группы.....   | 90 |
| <i>В.К.Егоров, Е.В.Егоров, Б.А.Калин, Д.А.Сафонов.</i> Аналитическое сопровождение технологии изготовления оболочек твэлов.....   | 99 |

|  |            |
|--|------------|
| <i>А.Г.Колесников, Т.А.Смолянин, Н.В.Горбунов, Ю.А.Крюков.</i> Прогнозирование выработки мишени планарных МРС.....   | 112        |
| <i>В.О.Оскирко, И.М.Гончаренко, А.П.Павлов, В.А.Семенов.</i> Азотирование стали в плазме тлеющего разряда с активным экраном.....  | 123        |
| <i>В.О.Оскирко, А.Н.Захаров, А.П.Павлов, С.В.Работкин, В.А.Семенов.</i> Источник питания для комбинированного дуального магнетронного распыления HIPIMS+MFMS.....  | 128        |
| <i>А.Ф.Белянин А.С.Багдасарян, С.А.Налимов, Е.Р.Павлюкова.</i> Формирование текстурированной кристаллической фазы пленок ALN при ВЧ реактивном магнетронном распылении.....  | 133        |
| <i>Д.В.Духопельников, В.А.Рязанов, Д.К.Алексеев, Я.Д.Деев, О.В.Дулиенко.</i> Эффективные коэффициенты распыления титана, никеля, молибдена и стали 12X18H10T ионами аргона.....  | 143        |
| <i>Д.Е.Шашин, Н.И.Сушенцов, С.А.Степанов, А.Г.Козырев.</i> Разработка технологической модели изготовления тонких пленок оксида цинка с фиксированными значениями диэлектрической проницаемости.....                                      | 148        |
| <i>Р.И.Шакирзянов, А.Ю.Миронович, В.Г.Костишин, В.А.Тимофеев, С.В.Панин.</i> Изучение структурных свойств тонких пленок гексаферрита бария полученных методом ионно-лучевого нанесения.....  | 153        |
| <i>И.Ф.Ханбеков, В.С.Петров, И.П.Ли, А.А.Полунина.</i> Применение теории последовательных реакций для описания технологии откачки импульсных магнетронов малой мощности.....   | 160        |
| <i>И.П.Ли, Н.Е.Леденцова.</i> Возрождение катодно-вакуумного направления АО «Плутон».....  | 165        |
| <b>СЕКЦИЯ 3. НАНОТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ.....</b>   | <b>170</b> |
| <i>Л.И.Кравец, В.А.Алтынов, Р.В.Гайнутдинов, Н.Е.Лизунов, V.Satulu, V.Mitu, G.Dinescu.</i> Морфология и химическая структура покрытий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, осажденных на поверхности трековых мембран в вакууме..... | 170        |
| <i>Л.И.Кравец, М.А.Ярмоленко, А.А.Рогачев, Р.В.Гайнутдинов, Н.Е.Лизунов.</i> Гидрофобизация полиэтилентерефталатной трековой мембраны методом электронно-лучевого осаждения политетрафторэтилена на ее поверхность.....                  | 177        |
| <i>А.В.Демьянова, Д.А.Лепешко, Е.А.Митрофанов, С.Б.Симакин, А.М.Сипкин.</i> Применение ионно-плазменных покрытий из карбида кремния в челюстно-лицевой хирургии.....   | 184        |
| <i>М.С.Пискарев, Е.А.Скрылева, Б.Р.Сенатулин, А.Б.Гильман, А.А.Кузнецов.</i> Толщина модифицированного в плазме слоя пленки полиэтилентерефталата.....   | 191        |
| <i>Л.Л.Колесник, Д.А.Сотников, Д.О.Мезенцев, В.В.Глушко, Э.С.Якупов.</i> Разработка магнетронной распылительной системы.....   | 194        |
| <i>В.В.Слепцов, Д.Ю.Кукушкин, А.О.Дителева, Р.А.Цырков, Чжоу Зо Лвин.</i> Исследование и развитие вакуумных тонкопленочных нанотехнологий для создания электродных материалов для источников тока.....                                   | 202        |



---

---

|   |            |
|---|------------|
| <i>А.В.Шведов, В.В.Слепцов, В.М.Елинсон, А.П.Команов. Модифицирование электродного материала накопителей энергии ионно-плазменным методом атмосферного давления.....</i>  | 217        |
| <i>В.М.Елинсон, П.А.Щур, Е.А.Дешева. Антимикробные антиадгезионные фторуглеродные покрытия, сформированные в условиях переходных процессов при использовании двухкомпонентных газовых смесей.....</i>   | 223        |
| <i>Т.М.Васильева, Йе Хлаинг Хтун, Аунг Чжо У, И.С.Злобин, В.В.Гараева. Плазмодинамические установки форвакуумного давления для отработки пучково-плазменных технологий.....</i>   | 228        |
| <i>А.В.Редьков, С.А.Кукушкин. Вакансионные механизмы развития морфологической неустойчивости кристаллов и тонких плёнок под воздействием потока частиц.....</i>   | 233        |
| <i>В.В.Слепцов, Д.Ю.Кукушкин, А.О.Дителева, ЧжоЗо Лвин. Физико-химические основы накопления энергии в гибридных конденсаторных структурах.....</i>  | 235        |
| <i>И.Н.Косарев, Б.И.Маснавиев, В.И.Фролов, Е.П.Шешин. Углеродные материалы для автокатодов люминесцентных источников света.....</i>   | 243        |
| <i>Зау Йе Мьинт, Т.М.Васильева, И.К.Наумова, М.Н.Васильев. Пучково-плазменный реактор для получения фитостимуляторов из природных гетерополисахаридов.....</i>  | 248        |
| <i>Я.Г.Рыбальченко, А.Д.Павленко, Д.Д.Васильев, К.М.Моисеев. Разработка малогабаритных конденсаторов для согласующего устройства высокочастотного источника питания.....</i>  | 254        |
| <i>А.Ю.Гойхман, К.Ю.Максимова, П.П.Прокопович. Мобильные ростовые установки для in-situ исследований на нейтронных и синхротронных источниках.....</i>  | 261        |
| <b>СЕКЦИЯ 4. КРИОГЕННАЯ И КРИО ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА.....</b>   | <b>262</b> |
| <i>Е.В.Жировов, В.А.Кобзев, О.Е.Чубаров, А.М.Зверев. Метод устранения дефектов (течей) на внутренних сосудах криогенных ёмкостей с вакуумной теплоизоляцией без нарушения целостности наружного кожуха с помощью анаэробных герметиков.....</i>                     | 262        |
| <i>А.С.Борейшо, А.А.Моисеев, С.Б.Нестеров, А.В.Савин, П.Г.Смирнов, С.С.Смоленцев, А.А. Филатов. Мультифизическое моделирование лучистого теплообмена в пористых метаматериалах и на метаповерхностях, полученных методом селективного лазерного сплавления.....</i> | 264        |
| <i>К.М.Моисеев, В.В.Коваль, Д.В.Ловцюс, К.А.Савченко. Модернизация стенда 71-2-85 для испытания ксеноновых двигателей в рамках международного проекта ONEWEB.....</i>   | 269        |
| <i>Д.А.Калинкин, О.В.Белова, С.Б.Нестеров, С.В.Горюнов, М.Д.Вульф. Разработка математической модели системы откачки вакуумного трубопровода скоростного транспорта и оценка потребляемой мощности.....</i>  | 275        |
| <i>А.В.Буторина, А.М.Архаров, С.Б.Нестеров, А.В.Пушкарев, А.В.Шакуров, Н.А.Андреев. Теплофизическая теория криотерапевтического воздействия.....</i>  | 283        |
| <i>А.В.Буторина, А.М.Архаров, С.Б.Нестеров, А.В.Пушкарев, А.В.Шакуров, Н.А.Андреев. Анатомио-физиологические аспекты криотерапевтического воздействия на биологические ткани.....</i>   | 288        |

|  |            |
|--|------------|
| <i>Р.О.Кондратенко, С.В.Семенов, С.Б.Нестеров, А.И.Холопкин, Ю.А.Терентьев, В.В.Коледов, Г.Г.Малинецкий, Б.В.Дроздов, В.М.Осипов, В.В.Точило, П.С.Бражник, Т.А.Зименкова, М.А. Сысоев, В.Г.Шавров, А.И.Лаврентьев, П.В.Куренков, С.Г. Ясев, А.В. Самвелов. Вакуумно-левитационная конвейерная линия для транспортировки почтовых грузов.....</i> | <i>293</i> |
| <b>ИНФОРМАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....</b>   | <b>302</b> |
| <i>В.П.Варнин. «Успехи химии». «Об искусственных алмазах»: непростая судьба статьи О.И.Лейпунского.....</i>  | <i>302</i> |
| <i>А.В.Буторина, С.Б.Нестеров. Атомы и молекулы, мышление и разум.....</i>   | <i>319</i> |
| <i>А.В.Буторина, А.М.Архаров, С.Б.Нестеров. Термодинамическая модель информации и мышления.....</i>  | <i>322</i> |
| <b>ПОЗДРАВЛЕНИЯ С ЮБИЛЕЕМ.....</b>   | <b>327</b> |
| <i>Академик Юрий Васильевич Гуляев.....</i>  | <i>327</i> |
| <i>Ли Илларион Павлович.....</i>   | <i>330</i> |
| <b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....</b>  | <b>332</b> |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

100 лет назад, в 1920 году, родилась отечественная электровакуумная отрасль промышленности. В архиве РАН мы обнаружили документ, написанный академиком АН СССР С.А. Векшинским. Приводим выдержку из этого документа: «Самый факт зарождения у нас новой отрасли промышленности (электровакуумной, как ее теперь называют), привел к созданию и изучению новой техники – техники высокого вакуума, постепенное поднятие уровня которой вывело ее уже из круга чисто радиотехнических интересов, расширив его горизонты в сторону рентген-техники, техники выпрямления сильных токов, проводной связи, телевидения и телемеханики, электромедицины и технической химии.

Временем зарождения у нас электронных вакуумных приборов следует считать 1920 г., когда почти одновременно возникли четыре научно-технических группы, занявшиеся получением и применением высокого вакуума. Профессор М.А. Бонч-Бруевич с сотрудниками существовавшей тогда Радио-лаборатории НКПиТ работал в Нижнем Новгороде, профессор Н.Д. Папалекси – в Одессе, профессор А.А. Чернышев и профессор М.М. Богословский – в Ленинграде».

В 2019 г. ведущему предприятию России в области эмиссионной электроники АО «Плутон» исполнилось 90 лет.

80 лет назад в соответствии с приказом № 60 Наркомата тяжелого машиностроения СССР от 5.11.1939 г. в системе главного управления автогенной промышленности была создана Всесоюзная монтажно-техническая контора. Сегодня это АО «Криогенмонтаж».

85 лет назад, 18 сентября 1935 г., родился Президент международного союза научных и инженерных общественных объединений, академик РАН Ю.В. Гуляев.

Этим юбилеям мы посвящаем конференцию.

Знаменательным событием является приветствие космонавтов Роскосмоса Александра Скворцова и Олега Скрипочки с борта международной космической станции членам РНТВО им. академика С.А. Векшинского.

В августе 2020 г. во Франции начато строительство международного термоядерного реактора ITER.

В решение вакуумно-технологической проблемы реактора значительный вклад внесли ученые РНЦ «Курчатовский институт», НИИЭФА им. Д.В. Ефремова, НИИВТ им. С.А. Векшинского. Вопросы, связанные с ITER, регулярно рассматривались на всех наших конференциях.

Нам удалось сохранить музей НИИВТ им. С.А. Векшинского. Сегодня экспонаты переданы в федеральный музей космонавтики в Калуге. Планируется разместить их в отдельном зале. Научная библиотека академика С.А. Векшинского сегодня находится в РНТВО.

В период 14 – 20 сентября этого года в г. Судак успешно прошла XXVII научно-техническая конференция «Вакуумная наука и техника».

Мы приобрели опыт публикации избранных материалов, представляемых на ежегодных конференциях, проводимых под эгидой РНТВО, в Москве, Санкт-Петербурге, Судаче, в цитируемых журналах.

В материалы конференции включены 50 докладов 173 участников, представляющих 59 организаций из 16 городов.

Президент РНТВО им. академика С.А. Векшинского,  
председатель оргкомитета конференции  
С.Б.Нестеров

### **ПРИВЕТСТВИЕ С БОРТА МКС**

Уважаемые сотрудники научно-технического вакуумного общества имени академика Сергея Аркадьевича Векшинского!

В 2020 году отечественной электровакуумной отрасли исполняется 100 лет.

На борту Международной космической станции на орбите сегодня находится флаг вашего общества. Это событие посвящается всем российским ученым и специалистам, работавшим в разное время в области вакуумной и криогенной техники.

Мы приветствуем сотрудников флагмана отечественного вакуумного машиностроения акционерного общества «Вакууммаш», Московского государственного технического университета им.Н.Э.Баумана, Казанского научно-исследовательского технологического университета, членов Российского союза научных и инженерных общественных объединений.

Желаем вам успехов во всех направлениях вашей деятельности, в том числе в расширении международного технического сотрудничества с организациями космической отрасли.

Космонавты Роскосмоса Александр Скворцов и Олег Скрипочка

## **РАЗВИВАТЬ ИНЖЕНЕРНОЕ ДЕЛО**

**Федоров И.Б., член Совета Союза НИО, президент МГТУ им. Н.Э. Баумана, академик РАН**

Российские технические, инженерные школы по признанию и российской и мировой общественности всегда отличались высоким качеством подготовки, всегда были гордостью образовательной системы страны. Многочисленные контакты с высшими школами разных стран, в том числе с самыми передовыми, лучшими вузами мира, контакты, получившие особое развитие после начала 90-х годов убедительно подтверждают это мнение. Массачусетский технологический институт, Кембридж, Эколь Политехник, Мюнхенский, Миланский технические университеты являются полноправными партнерами ведущих технических университетов России.

Между тем, нередко приходится слышать мнение некоторых доморожденных экспертов, что у нас плохое инженерное образование, что оно срочно требует коренной ломки и перестройки, мнение, основанное либо на их недостаточной компетентности, либо обусловленное какими-то иными соображениями.

Конечно, это мнение неправильное. Я говорю так не для того, чтобы защитить «честь мундира», а чтобы мы могли спокойно, объективно обсудить проблемы российского инженерного образования. Надо сказать, что в России к инженерному образованию во все времена было особое, заботливое отношение. Начиная с середины 19 века весьма бурно развивалась сеть высших инженерных учебных заведений. Этот процесс продолжался и в 20 веке, причем особенно следует отметить постоянное внимание и поддержку правительства страны в деле развития высшего образования. Как пример, приведу один любопытный документ, относящийся к июню 1942 г. Это постановление Правительства страны, отменяющее решение Комитета по высшей школе о сокращении срока обучения в вузах с 5 до 3,5 лет как неправильное и предписывающее восстановить прежние сроки обучения. Заметим, что это был один из самых тяжелых периодов Великой Отечественной войны. Сейчас мы вновь видим возрастание внимания к решению проблем инженерного образования как важнейшего элемента инновационного развития страны.

Главная особенность российского инженерного образования – сочетание глубокой фундаментальной подготовки с широтой профессиональных познаний, принцип «обучение на основе науки». Среди сильных сторон российской инженерной школы также следует отметить методическую продуманность учебного процесса, традиционные устойчивые связи с промышленностью.

Формы этих связей различны – они включают выполнение вузами НИОКР по заказам предприятий или совместно с ними, создание базовых кафедр на предприятиях и научных лабораторий в вузах, что сравнительно недавно закреплено законом, приглашение в вуз специалистов промышленности для чтения лекций и проведения учебных занятий на кафедрах, производственные практики на предприятиях и выполнение там курсовых и дипломных проектов. Тесная связь с ведущими предприятиями – одна из отличительных особенностей наших технических университетов. Эта связь позволяет решать и другую важную задачу – трудоустройство выпускников вузов. Практика показала, что наименьшие сложности с трудоустройством выпускников во время экономического кризиса имели те вузы, у которых сложились устойчивые, как правило, многолетние контакты с производством.

Конечно, качество образования может существенно отличаться от вуза к вузу, как объективно и есть во всех странах мира и у нас, поэтому я буду говорить в основном о подготовке в ведущих инженерных вузах России, определяющих лицо инженерного корпуса страны. Здесь я хочу сказать об одном недоразумении в оценке промышленностью выпускников инженерных вузов. Иногда технические вузы упрекают в том, что их выпускники не «заточены» под конкретные нужды предприятий, и такое мнение довольно распространено. Но я бы не торопился с подобной оценкой. наших заказчиков понять

можно: им нужен инженер под данное оборудование, под конкретное производство. Но такой подход не назовешь дальновидным, поскольку он предполагает несколько упрощенную схему подготовки инженеров. Такая схема есть – это подготовка инженеров-эксплуатационников или, может быть, бакалавров. Если же нужен инженер на высокотехнологичное быстро меняющееся производство или для проектирования и разработки изделий новой техники и новых технологий, то здесь нужна другая подготовка, требующая сильную фундаментальную составляющую и удлиненный срок обучения специалистов. Все это в системе нашего инженерного образования есть и требует только некоторого упорядочения, чтобы инженер-разработчик был направлен в НИИ и КБ, а инженер-эксплуатационник – на конкретное производство.

Теперь о проблемах и задачах. Прежде всего, я считаю, что главное – это сохранить в современных условиях и развивать тот высокий уровень инженерного образования, который был достигнут в нашей стране. Приведу еще один пример оценки независимым экспертом качества российского инженерного образования, прежде всего качества подготовки инженеров-разработчиков, которыми всегда гордилась Россия. Вице-президент США Джозеф Байден во время визита в нашу страну заявил, что в Америке высоко ценят научно-техническое сотрудничество с Россией, цитирую: «потому, что российские инженеры – лучшие в мире». При этом он опирался на мнение фирмы «Боинг», которая хорошо знает и наших инженеров, и инженеров других стран, поскольку речь идет о корпорации, имеющей предприятия во многих регионах мира. Слышать это, конечно, приятно, но вместе с тем возникает и беспокойство, потому что, к сожалению, определенное снижение уровня подготовки инженеров происходит. Тому есть много причин. Начну от истоков – со средней школы. К сожалению, качество школьного образования продолжает снижаться, и, что особенно нас заботит, с каждым годом ухудшается математическая подготовка, а это самым тесным образом связано с качеством подготовки инженеров. Дело дошло до того, что мы вынуждены тратить время на чтение лекций первокурсникам по элементарной математике, по сути, преподавать школьный курс, и это при том, что в инженерных вузах буквально с первых дней действует очень жесткий график занятий.

Сейчас за решение проблем школьного образования взялись вплотную, и мы надеемся, что положение будет выправляться, прежде всего, за счет улучшения обучения по базовым дисциплинам, в число которых, несомненно, входит математика.

Может, это покажется несколько удивительным, но одной из важнейших, а может быть, самой важной проблемой повышения качества инженерного образования я бы назвал имидж инженера, уважение к инженерному труду в обществе. Этого сейчас нет. Причин тому много – и низкие зарплаты инженеров даже в ключевых высокотехнологичных областях науки и промышленности, нет хороших художественных произведений (книг, кинофильмов) об инженерах (а они были), отсутствие профессионального, грамотного PR. Одним словом, нет общественного внимания к инженерному труду, невысок статус инженера, исчезло было даже слово «инженер» из образовательных документов. В высокоразвитых странах дело обстоит по-другому. Например, наш бывший соотечественник, выпускник Санкт-Петербургского университета, работающий сейчас во Франции, утверждает, что на Западе наиболее почитаемым является звание «инженер». На мое замечание, что, может быть, это эквивалентно магистру, он заявил: нет, я сам уже трижды магистр, а самое большое уважение к инженеру; лучшие выпускники школ Франции идут в технические вузы, в отличие от нас.

Невысокий статус инженера, демографический кризис приводят к тому, что в последние годы опять, как это было в 90-е годы, падает число желающих поступать в технические вузы, а среди поступающих немало имеющих низкие баллы ЕГЭ, что также не способствует повышению качества инженерного образования. Отсюда некоторые эксперты делают парадоксальный вывод: раз так, надо сокращать прием в технические вузы, чтобы не выпускать слабых инженеров. Такой тезис вдвойне ошибочен – во-первых, связь между качеством приема и выпуска конечно, есть, но она неоднозначна – здесь не

все, но очень многое зависит от вуза, а во-вторых, предлагается система с положительной обратной связью, которая, как известно, в принципе неустойчива, т.е. с таким подходом, последовательно сокращая прием, мы можем вообще свести к нулю выпуск инженеров. Понятно, что нужны другие, конструктивные подходы по обеспечению притока хорошо подготовленных абитуриентов, ориентированных на поступление в технические вузы. Одним из таких подходов является широкое развитие олимпиад школьников.

Другой путь формирования контингента поступающих – целевой прием, но он пока не получил большого развития из-за низкой активности предприятий.

Вообще следует активнее вести профориентацию учащейся молодежи с целью усиления ее направленности на сферы материального производства. Надо обратить самое серьезное внимание на политехническое образование школьников, восстановить необходимые объемы технологической подготовки учащихся в средней общеобразовательной школе, что было еще сравнительно недавно, развивать кружки и дома детского технического творчества. При этом можно ожидать улучшения ситуации при приеме в учебные заведения всех уровней профессионального образования – начального, среднего и высшего.

Обучение в техническом университете обходится дорого, прежде всего потому, что требует дорогостоящего лабораторного оборудования и приборов. Их приобретение осуществляется за счет бюджета вуза, который, как правило, далеко не полностью покрывает его потребности, а также за счет внебюджетных средств. Их вуз зарабатывает сам, выполняя НИОКР, различные программы, осуществляя платное обучение. Ранее большую помощь оказывали нам предприятия – партнеры по НИОКР, передавая вузам оборудование, прежде всего специальное, которое в магазине купить вообще невозможно. Теперь для такой передачи надо заплатить государству налог на прибыль, весьма значительный, учитывая, как правило, большую стоимость передаваемого оборудования, зачастую уникального. Ни предприятие, ни вуз этого сделать не в состоянии, и, таким образом, важный канал развития материально-технической базы инженерных вузов оказался фактически перекрытым. Необходимо освободить процесс передачи оборудования от уплаты налога на прибыль, если оно предназначено для проведения учебного процесса.

Еще один путь частичного решения проблемы обеспечения вузов современным оборудованием – создание центров коллективного пользования – пока используется недостаточно.

О науке. Я уже говорил, что для технических университетов это важнейшая сторона их деятельности еще и потому, что наука является основой их образовательного процесса. Причем в ведущих технических университетах масштабы научной работы очень неплохие – сотни миллионов и даже миллиарды рублей в год. Конечным ее итогом является создание высокоэффективной, конкурентной по стандартам мирового рынка высокотехнологичной продукции.

Создание такой продукции – это целый ряд сложных, многосвязных процессов, начиная с фундаментальных исследований и кончая выпуском продукции. В последнее время мы увлеклись – и причины этого понятны – конечным этапом процесса, в частности, ОКРами с немедленной выдачей результатов. И пока это удается за счет больших теоретических заделов, полученных нами ранее. Однако возникает опасение, что возможностей глубокой теоретической проработки при создании принципиально новых изделий сейчас как правило, нет, и мы живем прежними запасами. Заказчик не дает ни средств, ни времени на проведение такой проработки.

Необходимо выдерживать пропорции при выделении средств по поддержке этапов создания высокотехнологичной продукции для эффективного формирования цепочки: фундаментальные исследования → поисковые исследования → прикладные разработки → ОКР и далее этапы коммерциализации.

Это может быть сделано путем, например, директивного закрепления 10-20% средств от стоимости заказа на проведение вузом фундаментальных и поисковых исследований.

Конечно, я не мог коснуться всех проблем инженерного образования, даже таких важных, как социальные – низкий уровень заработной платы профессорско-преподавательского состава, а отсюда дефицит молодых преподавателей, острые жилищные проблемы у многих сотрудников вузов, а также другие проблемы.

В заключение приведу мнение, высказанное Экспертным советом по правовым вопросам развития образования при Комитете Государственной думы по образованию: «Необходимо принять закон «Об инженерной деятельности», в котором были бы заложены основные положения этой важнейшей сферы, необходимой для инновационного развития и модернизации страны».

## **НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СОЮЗА НИО**

### **С.П.Друкаренко**

Первый вице-президент Международного Союза научных и инженерных общественных объединений, вице-президент, первый секретарь Российского Союза научных и инженерных общественных объединений, к.т.н.

Главной задачей Союза научных и инженерных общественных объединений всегда было распространение новых знаний и содействие развитию техники в различных отраслях, налаживание постоянных связей между специалистами, инженерами и учеными, ведомствами и общественными организациями, привлечение внимания общественности к проблемам инженерной и научной деятельности, а также непрерывного образования.

Союз НИО располагает необходимыми для проведения такой работы ресурсами, т.к. членские организации Союза НИО и РосСНИО это — 10 национальных научно-инженерных объединений, 35 профессиональных обществ и ассоциаций в составе Союза НИО, 23 российских научно-технических обществ, 25 региональных организаций и отделений, 19 домов науки и техники и 5 комитетов в составе РосСНИО.

Союз НИО в своей деятельности опирается на опыт и авторитет Русского технического общества, без научного заключения которого в былые времена не принималось ни одно сколько-нибудь ответственное решение, затрагивавшее судьбы людей и интересы промышленности, регионов, государства в целом.

Мир вступил в шестой технологический уклад, который характеризует нацеленность на развитие и применение наукоёмких, высоких технологий. Это био- и нанотехнологии, геноинженерия, мембранные и квантовые технологии, цифровые технологии, робототехника, микромеханика, термоядерная энергетика — синтез достижений на этих направлениях должен привести к созданию, например, квантового компьютера, искусственного интеллекта и в конечном счёте обеспечить выход на принципиально новый уровень в системах управления государством, обществом, экономикой.

Человечество находится на пороге новой эпохи, которую некоторые ученые уже назвали обществом искусственного интеллекта. Многие страны вступили в борьбу за лидерство в области искусственного интеллекта. Канада стала первым государством, выпустившим национальную стратегию в области искусственного интеллекта (в марте 2017 года). За последние два года такие национальные стратегии были также приняты в Китае, Дании, Финляндии, Франции, Индии, Италии, Японии, Мексике, Сингапуре, Южной Корее, Швеции, Тайване, ОАЭ, Великобритании.



«Россия может внести существенный вклад в развитие искусственного интеллекта» - заявил Президент России Владимир Путин.

Указом Президента РФ от 10.10.2019 № 490 «О развитии искусственного интеллекта в Российской Федерации», утверждена «Национальная стратегия развития искусственного интеллекта на период до 2030 года», в которой определены цели и основные задачи развития искусственного интеллекта в Российской Федерации, а также меры, направленные на его использование в целях обеспечения национальных интересов и реализации стратегических национальных приоритетов, в том числе в области научно-технологического развития.

«Искусственный интеллект самым кардинальным образом изменит мир и наши подходы к решению насущных проблем и проблем будущего», — подчеркнул Президент России.

Каждая страна акцентирует внимание на различных аспектах политики в области искусственного интеллекта: научные исследования, развитие талантов, навыки и образование, взаимодействие государственного и частного секторов, этика и совместное существование, стандарты и положения, а также большие данные и цифровая инфраструктура.

Труд человека заменяется трудом роботов, и эти изменения касаются, в первую очередь, рабочего класса. Работа высококвалифицированных специалистов также все больше и больше становится автоматизированной, заменяемой искусственным интеллектом. Стало возможным заменить искусственным интеллектом труд юриста, журналиста, врача. Специалисты многих профессий, даже требующих самых сложных навыков, скоро могут оказаться не у дел.

Кардинально меняется рынок труда. В ближайшем будущем, видимо станет нормой регулярная смена профессии, да и работа в одной профессиональной сфере всё больше требует готовности специалиста к постоянному обучению. Концепция непрерывного образования предполагает, что жизнь человека не делится строго на период обучения и период работы, а обучение является постоянным процессом на протяжении всей его жизни.

Согласно принятой в 2017 году Правительством Российской Федерации программе «Цифровая экономика Российской Федерации», к 2025 году система образования в России должна быть настроена так, чтобы готовить достаточное количество грамотных пользователей информационных технологий, обладающих необходимыми в XXI веке компетенциями.

Основой цифровой экономики являются высококвалифицированные кадры. Проблема модернизации системы подготовки кадров требует консолидации усилий ученых, органов власти, а также общественности, интересы которой выражают общественные организации

Считаем, что одним из важнейших направлений работы Союза НИО в современных условиях должно стать обеспечение участия научно-технической общественности в законотворческой деятельности, в процессе выработки выверенных решений в таких важнейших сферах, как образование, наука, инженерная деятельность.

Важной площадкой решения насущных задач является создание в Государственной Думе ФС РФ Экспертной группы по формированию государственной политики в сфере поддержки некоммерческих организаций, содействующих развитию науки, техники и рынка интеллектуальной собственности при Экспертном совете Комитета Государственной Думы ФС РФ по развитию гражданского общества, вопросам общественных и религиозных объединений. Руководителем группы является первый заместитель названного комитета Государственной Думы И.К.Сухарев. Его заместителями избраны председатель Центрального совета ВОИР А.А.Ищенко и президент Союза НИО и РосСНИО академик Ю.В.Гуляев.

Первый вице-президент Союза НИО, вице-президент, первый секретарь РосСНИО С.П.Друкаренко входит в Экспертный совет по высшему образованию при Комитете

Государственной Думы по образованию и науке, курирует который член этого комитета Г.К.Сафаралиев. Председателем Экспертного совета является ректор Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» д.ф.-м.н. М.Н.Стриханов. Союз НИО участвовал в обсуждениях, посвященных проекту федерального закона «О научной, научно-технической и инновационной деятельности в Российской Федерации», внес поправки к Конституции Российской Федерации, а также внес ряд предложений в проект федерального закона о внесении изменений в ФЗ «Об образовании в Российской Федерации». Представители Союза НИО участвовали в работе заседаний Комиссии по разработке проекта федерального закона «Об инженерной деятельности в Российской Федерации», который разрабатывается в Московской конфедерации промышленников и предпринимателей (работодателей). Таким образом, Союз НИО в последнее время принимает активное участие в законотворческой деятельности.

Союз НИО считает своей важнейшей задачей способствовать практической реализации государственной политики в научно-технологической сфере, безопасному и устойчивому развитию экономики, и, следовательно, повышению уровня жизни населения.

Для этого Союзом научных и инженерных общественных объединений совместно с Российской академией наук организован Межведомственный семинар по проблемам научно-технологического развития России. Сопредседатели семинара: Гуляев Юрий Васильевич — академик РАН, член Президиума РАН, президент Российского Союза научных и инженерных общественных объединений и Иванов Владимир Викторович — член-корреспондент РАН, заместитель президента РАН.

На сегодняшний момент состоялось шесть заседаний Межведомственного семинара по проблемам научно-технологического развития России. Семинары организуются в целях содействия решению задач в области научно-технологического развития, поставленных перед Российской академией наук и российским научно-экспертным сообществом в целом. Деятельность Семинара нацелена на экспертное и информационное обеспечение государственного стратегического планирования и управления, разработки соответствующих механизмов и решения ключевых проблем в области научно-технологического развития России, она органически вписывается в систему механизмов реализации Национальной технологической инициативы и Стратегии научно-технологического развития России. Основными тематическими направлениями семинара были: приоритеты научно-технологического развития; механизмы реализации Стратегии научно-технологического развития России; система управления наукой и технологиями; кадры для научно-технологического развития России, проблемы научно-технологического развития Москвы и Московской области, включая вопросы создания Московского инновационного кластера, развитие Арктики. В работе каждого заседания семинара принимают участие порядка 80 – 100 специалистов. Материалы проведенных семинаров публикуются в журнале «Инженер», ежегоднике «Россия: тенденции и перспективы развития».

В целях развития и укрепления связей с техническими университетами 23 ноября 2018 года в рамках юбилейных мероприятий, посвященных 165-летию со дня рождения В.Г.Шухова, в Московском государственном техническом университете имени Н.Э.Баумана (национальном исследовательском университете) было проведено совместное заседание Международного и Российского союзов научных и инженерных общественных объединений и Ассоциации технических университетов по теме: «Инженерная наука, инженерное дело, инженерное образование на службе технологического развития России». Участники заседания приняли резолюцию, в которой, в частности, отмечено:

«1. Считать важнейшей и приоритетной задачей организаций Союза НИО, РосСНИО и Ассоциации технических университетов практическую деятельность в осуществлении мер, обеспечивающих научно-технологическое развитие России в соответствии с Указом Президента Российской Федерации В.В.Путина от 7 мая 2018 года

№ 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года».

2. Членам Союза НИО, РосСНИО и Ассоциации принять активное участие в реализации новой стратегии научно-технологического развития на долгосрочный период, совершенствовании инструментов ее реализации, которые позволят учитывать глобальные тенденции и вызовы, гибко реагировать на запросы общества и экономики, на новые технологии, научные знания, образовательные компетенции.

3. Постоянно развивать сотрудничество и партнерские отношения между отраслевыми и региональными организациями Союза НИО и РосСНИО с высшими учебными заведениями, университетами, входящими в состав Ассоциации технических университетов, обеспечивая непосредственную связь научной, научно-технической и инновационной деятельности с образованием, подготовкой инженерных и научных кадров».

Союзом НИО ведется активная работа, направленная на расширение связей с общественными организациями. За прошедший год были заключены соглашения с Камским кластером, включая Российский центр открытых инноваций «Инноскоп», укрепилась связь с Ассоциацией «Российский дом международного научно-технического сотрудничества», Всероссийским обществом изобретателей и рационализаторов, Вольным экономическим обществом России, Московской конфедерацией промышленников и предпринимателей (работодателей), Российским профессорским собранием, Союзом развития наукоградов России, Российско-китайским гуманитарным центром.

Союз НИО ставит перед собой задачу повышения статуса профессии инженера в обществе, популяризации достижений инженерного искусства, привлечению внимания общественности к проблемам инженерного дела в России. И существенную роль в этом играют проводимые Союзом НИО ежегодно Всероссийский конкурс «Инженер года» и конкурс по присуждению молодежной премии «Надежда России». Всероссийский конкурс «Инженер года» проводится с 2000 года, а конкурс «Надежда России» - с 2009 года. По масштабу, задачам и охвату такого количества направлений инженерной деятельности, по числу принимающих участие на всех этапах конкурс стал крупнейшим социальным проектом, реализуемым в России с целью выявления и распространения передового опыта и достижений инженерных кадров, лучших в своей сфере деятельности.

По итогам 2019 года дипломами и памятными медалями «Лауреат конкурса» были награждены 244 участника конкурса по версии «Профессиональные инженеры» и 162 – по версии «Инженерное искусство молодых».

Можно смело утверждать, что соискатели, получившие сертификаты профессионального инженера и звания "Лауреат" заслужили своим творческим трудом и инженерным искусством право быть гордостью нации. Они своей повседневной практикой творят и создают нормы современной инженерной культуры. Лауреаты конкурсов пользуются заслуженным уважением в инженерном сообществе страны, их чествуют в областях, краях и республиках Российской Федерации, приветствия в их адрес направляют руководители федеральных и региональных органов власти.

По предложению председателя научно-технического совета Военно-промышленной комиссии Российской Федерации – заместителя председателя коллегии Военно-промышленной комиссии Российской Федерации академика Ю.М.Михайлова в список номинаций конкурса «Инженер года – 2018» добавлена номинация «Диверсификация ОПК». По предложению посла Китайской народной республики Ли Хуэя в список номинаций конкурса «Инженер года – 2019» добавлена 45-я номинация «Международное сотрудничество».

По предложению нового посла КНР в России Чжан Ханьхуэя в рамках ежегодного Всероссийского конкурса "Инженер года" посольством КНР в РФ и РосСНИО была учреждена "Премия Посла Китая". 20 февраля 2020 года посол Чжан Ханьхуэй принял участие в торжественной церемонии награждения победителей ежегодного Всероссийского конкурса "Инженер года-2019" и молодежной премии "Надежда России"

в области науки и техники, выступил с приветственной речью и вручил почетные дипломы лауреатам "Премии Посла Китая". Впервые вручаемой Премией были отмечены 12 инженеров, 6 из которых моложе 30 лет, в таких сферах, как искусственный интеллект, передовые производственные технологии и медицинские технологии. Лауреатам этой премии предоставлена возможность при финансовой поддержке посольства КНР посетить научно-исследовательские учреждения и промышленные предприятия Китая.

Традиционно подведение итогов Всероссийских конкурсов «Инженер года» и «Надежда России» приурочено ко Дню российской науки. В 2019 году торжественная церемония подведения итогов XX Всероссийского конкурса «Инженер года» была посвящена и Всемирному дню инженерии, который, начиная с этого года, по решению ЮНЕСКО ежегодно будет отмечаться 4 марта (день образования Всемирной федерации инженерных организаций, ВФИО). Российский Союз научных и инженерных общественных объединений, как член ВФИО, был инициатором учреждения этого праздника.

Международное сотрудничество занимает важное место в работе Союза НИО. Большая работа проводится Союзом НИО по представлению российской научно-технической общественности в мире, поддержанию партнерских связей с инженерными и академическими сообществами различных стран. Союз НИО принимает постоянное участие в деятельности Всемирной федерации инженерных организаций (WFEO), объединяющей общественные научно-технические и инженерные организации всего мира.

В ноябре 2019 г. делегация Союза НИО приняла участие в работе Генеральной Ассамблеи ВФИО и проводимом под эгидой Всемирной федерации инженерных организаций в Мельбурне Всемирном съезде инженеров. Основная тема Всемирного съезда инженеров — «Разработка устойчивого мира: следующие 100 лет». На Генеральной Ассамблее ВФИО новым президентом ВФИО избран профессор Гонг Ке — представитель Всекитайской Федерации по науке и технике (CAST). Надо отметить, что при голосовании Союз НИО отдал за него свой голос.

29 октября – 1 ноября 2019 года на площадке Российского государственного университета (РГУ) имени А.Н. Косыгина под патронатом ЮНЕСКО и WFEO состоялся Международный Косыгинский форум: «Современные задачи инженерных наук», одним из организаторов которого является Российский Союз научных и инженерных общественных объединений. Статус ЮНЕСКО был получен по инициативе Союза НИО и РосСНИО при поддержке действующего президента WFEO Марлен Канга, избранного президента WFEO Гонг Ке и ответственного секретаря Комиссии Российской Федерации по делам ЮНЕСКО Г.Э.Орджоникидзе.

В последние годы стабильно и неуклонно продвигается вперед научно-техническое сотрудничество между Российской Федерацией и Китайской Народной Республикой, служа к всё более полному воплощению в жизнь принципа «обоюдной выгоды». Общественные научно-технические организации России и Китая ведут активную работу по практической реализации государственной политики в научно-технологической и образовательной сферах, содействуя консолидации усилий ученых, инженеров и научных работников, специалистов для внедрения передовых инновационных технологий и подготовки высокопрофессиональных инженерных кадров в своих странах, а также активно сотрудничают между собой.

Союз НИО и Всекитайская федерация по науке и технике связаны тесными дружескими отношениями. С 2001 года в Москве было принято более 50 делегаций от отраслевых и региональных китайских научно-технических обществ, подписан ряд соглашений о сотрудничестве.

В июне 2019 года Союз НИО принял в Москве три делегации по линии CAST.

4 июня 2019 года в онлайн зале РГУ имени А.Н.Косыгина состоялась встреча представителей РосСНИО, руководства РГУ имени А.Н.Косыгина, членов Комитета РосСНИО по проблемам энергоресурсоэффективных химических технологий с делегацией Шанхайской Ассоциации по науке и технике (ШАНТ). Стороны обсудили перспективы

развития сотрудничества между российскими и китайскими вузами и предприятиями при поддержке РосСНИО и ШАНТ.

18-19 июня 2019 года Союз НИО принимал делегацию Всекитайской федерации по науке и технике, которую возглавил исполнительный вице-президент и главный исполнительный секретарь CAST Хуай Цзиньпин.

18 июня 2019 года в Российском Доме международного научно-технического сотрудничества состоялся Круглый стол, посвященный 70-летию установления российско-китайских дипломатических отношений, в котором приняли участие делегация Всекитайской федерации по науке и технике, представители Союза НИО и Ассоциации «Российский Дом международного научно-технического сотрудничества».

19 июня 2019 года делегация Всекитайской федерации по науке и технике посетила Российскую академию наук, где провела переговоры с участием президента Российского Союза научных и инженерных общественных объединений академика Ю.В.Гуляева и исполнительного вице-президента, первого секретаря Секретариата Всекитайской федерации по науке и технике Хуай Цзиньпина. Следуя в русле политики своих государств, ведущие научно-технические общественные организации России и Китая, Российский Союз научных и инженерных общественных объединений (РосСНИО) и Всекитайская федерация по науке и технике договорились о подписании Меморандума о взаимопонимании по вопросу дальнейшего укрепления сотрудничества и обмена информацией в научной и гуманитарной сферах.

Меморандум был торжественно подписан 17 сентября 2019 года в Мраморном зале Константиновского дворца в Стрельне, в рамках 24-й встречи глав правительств России и Китая, на которой обсуждались основные вопросы и перспективные направления укрепления двухстороннего торгово-экономического сотрудничества.

21 июня 2019 года в Доме Инженера прошла двухсторонняя встреча и переговоры делегаций от Международного и Российского Союза научных и инженерных общественных объединений и Правительства города Суйнин провинции Сычуань. Делегацию Правительства города Суйнин возглавляла постоянный член комиссии городского Совета, заместитель мэра города Суйнин Луо Хуэ. По итогам встречи стороны договорились о подписании меморандума о взаимопонимании.

С 15 по 23 октября 2019 года в Китае состоялся Форум международных академий, посвященный 70-летию Академии наук Китая. Организаторами Форума выступили Министерство науки и техники КНР, Академия наук Китая и Всекитайская федерация по науке и технике. Форум проходит регулярно с 2007 года, основной его тематикой является «инновации и развитие». Российская делегация во главе с президентом Вакуумного общества, профессором кафедры низких температур МЭИ, членом РАЕН, д.т.н. С.Б.Нестеровым и участием профессора кафедры кибернетики Института интеллектуальных кибернетических систем МИФИ, академика РАЕН, лауреата премии Президента РФ в области образования, д.т.н. Г.В.Рыбиной приняла участие в обсуждении тенденций развития мировой науки и техники, а также посетила предприятия в городах Пекин, Дзинянь, Сюйджоу, Датун.

С 27 ноября по 3 декабря в городах Пекин и Цзинань (провинция Шаньдун) состоялся II конкурс рабочих навыков стран ШОС, который собрал технологов-электриков из 14 стран-членов ШОС, стран-наблюдателей и партнеров в рамках инициативы «Один пояс, один путь» (Китай, Пакистан, Афганистан, Монголия, Камбоджи, Турция, Шри-Ланка, Киргизия, Россия, Таджикистан, Узбекистан, Беларусь, Азербайджан, Армения). От России в конкурсе приняла участие делегация специалистов из Саранска и Ярославля, делегацию возглавил заместитель управляющего делами Союза НИО Д.В.Селиванов. По итогам конкурса золотой медалью был награжден Миронов Александр Викторович (начальник службы транспорта электрической энергии АО ТФ «Ватт» г. Саранск), серебряные медали получили Фетелего Дмитрий Игоревич (энергетик ЧУ «Ярославский Дом науки и техники РосСНИО») и Никитин Сергей Петрович (электромонтер по

эксплуатации электросчетчиков IV разряда Службы транспорта электрической энергии АО ТФ «Ватт» г. Саранск).

Союз НИО укрепляет связи с Европейской федерацией национальных ассоциаций инженеров (FEANI), является членом FEANI, ведет Российский национальный регистр инженеров-профессионалов и имеет право представлять в FEANI кандидатуры российских инженеров для получения ими статуса (звания) Европейский инженер. Для проведения работы по аккредитации программ инженерного образования Союзом НИО и РосСНИО было создано Агентство по аккредитации программ инженерного образования, которое включено Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в Перечень организаций, проводящих профессионально-общественную аккредитацию программ высшего образования.

В 2018 году на заседании Российского национального мониторингового комитета FEANI состоялось рассмотрение вопроса о международной аккредитации образовательных программ Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». Все 22 программы были признаны удовлетворяющими критериям FEANI и были поддержаны Европейским мониторинговым комитетом FEANI. В настоящее время ведется работа по аккредитации еще 14 образовательных программ МИФИ.

Союз НИО уделяет большое внимание работе с молодежью. За счет средств Союза НИО ежегодно выделяется 7 стипендий имени В.Г.Шухова для студентов-отличников ведущих технических вузов России.

В апреле 2019 года на базе НИЯУ «МИФИ» при участии Союза НИО прошел всероссийский этап Всероссийской студенческой олимпиады образовательных учреждений высшего профессионального образования по физике. В конкурсе приняли участие студенты из ведущих технических вузов России.

Содействие воспитанию творчески активной молодежи и оказания общественной поддержки профессиональному становлению одаренных, креативно мыслящих специалистов это очень важная часть деятельности Союза НИО, направленная на обеспечение квалифицированными специалистами отечественной экономики.

Союз НИО постоянно ведет работу по формированию научной грамотности населения, выпуску научно-популярной литературы, рассматривает вопросы повышения качества инженерного образования, внедрения новых образовательных технологий, переподготовки кадров.

Дома науки и техники РосСНИО ведут подготовку и переподготовку кадров, обеспечивая возможности системы дополнительного образования для специалистов различного уровня подготовки, проводят научно-технические конференции, семинары и круглые столы по актуальным вопросам науки и образования.

Союз НИО организует коммуникационные площадки и проводит крупные научно-технические мероприятия, международные конференции, форумы, конгрессы, симпозиумы, семинары с целью обмена новейшими знаниями, выбора направлений исследований и оценки их результатов, внедрения современных технических решений и новых технологий, выявления и формирования общественного мнения по актуальным научно-техническим проблемам.

Считаем, что обращать особое внимание на использование всего нового и прогрессивного, что достигнуто в науке и технике, мониторинг глобальных технологических трендов — актуальных направлений развития технологий — это важнейшая задача научно-технических общественных организаций, так как научно-техническая общественность страны, которую направляет и консолидирует Союз НИО, способна внести существенный вклад в реализацию национальных проектов и в решение тех актуальных задач, которые встают на современном этапе научно-технологического развития нашей страны.

## СЕКЦИЯ 1 ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБОРУДОВАНИЕ

### РАЗВИТИЕ СТАНДАРТИЗАЦИИ – ВАЖНЕЙШИЙ ВКЛАД АО «ВАКУУММАШ» В ИННОВАЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ РОССИЙСКОГО ВАКУУМНОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

### THE DEVELOPMENT OF STANDARDIZATION IS ONE OF THE MOST IMPORTANT CONTRIBUTIONS OF THE “VACUUMMASH”, JSC TO THE INNOVATIVE DEVELOPMENT OF THE RUSSIAN VACUUM ENGINEERING INDUSTRY

Е.Н. Капустин, Т.В. Данилова / [kazan@vacma.ru](mailto:kazan@vacma.ru)

E.N. Kapustin, T.V. Danilova

АО «Вакууммаш», Казань

*Статья посвящена работе Технического комитета ТК 249 «Вакуумная техника», работой которого руководит АО «Вакууммаш». Приведены структура, состав, описаны основные направления деятельности. Подведены итоги работы ТК 249 за 20 лет с момента основания.*

*The article is devoted to the work of the Technical Committee TC 249 "Vacuum Technology", managed by Vacuummash JSC. The structure, composition, main directions of activity of Committee are described. The results of 20 years Technical Committee TC 249 work since its foundation have been summed up.*

В 2020 году исполнилось 20 лет с момента создания Технического комитета по стандартизации ТК/МТК 249 «Вакуумная техника». Наш Технический комитет ТК/МТК 249 «Вакуумная техника» создан в марте 2000 года по инициативе Акционерного общества «Вакууммаш» и является объединением заинтересованных представителей федеральных органов исполнительной власти, государственных корпораций, организаций и экспертов. Он создан на добровольной основе в целях организации и проведения работ по национальной, межгосударственной и международной стандартизации в сфере производства вакуумной техники.

В современном мире постоянно растет значение стандартов. Основной причиной этого являются изменения в экономике и общественной жизни, связанные с глобализацией мирового рынка, стиранием границ на пути движения капитала, товаров, идей и информации. Научно-технический прогресс, стремительное развитие информационных технологий и активное их внедрение - все это также способствует активизации процессу разработки и внедрения как национальных, так и межгосударственных стандартов. Постоянными рабочими органами в сфере стандартизации в настоящее время являются технические комитеты. Поэтому работа ТК 249 «Вакуумная техника» - важнейший вклад АО Вакууммаш» в инновационное развитие российского вакуумного машиностроения.

Уже в 2007г. на базе ТК 249 «Вакуумная техника» учрежден межгосударственный технический комитет МТК 249 «Вакуумная техника».

Целью деятельности ТК/МТК 249 является реализация Федерального закона от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации», смежных с ними нормативных правовых актов, принятых технических регламентов, а также содействие

повышению эффективности работ по техническому регулированию, стандартизации и нормированию на национальном, межгосударственном и международном уровнях.

В своей работе ТК/МТК 249 руководствуется действующим законодательством, стандартами национальной системы стандартизации Российской Федерации, другими нормативными документами, утвержденными национальным органом по стандартизации и федеральным органом исполнительной власти.

Основными задачами Технического комитета при проведении политики стандартизации в области вакуумной техники являются:

- Развитие вакуумной отрасли Российской Федерации;
- Развитие партнерства организаций, осуществляющих деятельность по разработке и производству вакуумной техники;
- Формирование программы национальной стандартизации по закреплённой за ТК/МТК 249 области деятельности и контроль за реализацией этой программы;
- Формирование и актуализация фонда стандартов по закреплённой тематике;
- Разработка новых и внесение изменений в действующие стандарты в рамках ПРНС;
- Взаимодействие с международными и региональными организациями по стандартизации;
- Проведение экспертизы проектов национальных, межгосударственных и международных стандартов, сводов правил и проектов изменений к ним, стандартов организаций, зарубежных стандартов и других документов по стандартизации;
- Подготовка и представление в Росстандарт на утверждение (принятие) документов, в том числе мотивированных предложений об утверждении или отклонении проектов национальных и межгосударственных стандартов;
- Обеспечение безопасности людей при изготовлении, транспортировании, установке, эксплуатации, техническом обслуживании и демонтаже вакуумного оборудования;
- Создание условий интеграции отечественного и международного рынка товаров и услуг путем устранения технических барьеров в торговле;
- Создание максимально благоприятных условий на отечественном рынке товаров и услуг путем разработки стандартов, с учетом гармонизации интересов всех заинтересованных сторон и ведения фонда этих стандартов;
- Экономии ресурсов за счет повышения надежности при эксплуатации продукции производственного назначения;
- Защиты интересов отечественных производителей и испытательных лабораторий на международном рынке посредством участия в международной стандартизации.
- Участие в работе технических комитетов Международной организации по стандартизации ISO и Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации Содружества Независимых Государств (МГС), а также других международных, региональных и иностранных организаций по стандартизации в сфере деятельности ТК/МТК 249.

Данные задачи, а также текущая и долгосрочная политика Росстандарта в области стандартизации определяют программу работ технического комитета ТК/МТК 249.

После проведения в 2017 г. реорганизации и перерегистрации членов ТК в состав ТК/МТК 249 «Вакуумная техника» входит 41 организация, в том числе:

- Федеральные органы исполнительной власти – 1;
- научные общественные объединения и ассоциации – 1
- ведущие фундаментальные научно-исследовательские институты – 14;
- ведущие учебные институты – 6;



- производственные объединения, отдельные предприятия и организации – 18;
- органы по сертификации – 1.

Приказом Росстандарта от 19 сентября 2017 г. № 1961 за ТК/МТК 249 закреплены следующие объекты стандартизации в соответствии с кодами ОКПД2:

- 26.51.52.130 Приборы для измерения или контроля давления жидкостей и газов;
- 28.13.2 Насосы воздушные или вакуумные; воздушные или прочие газовые компрессоры;
- 28.13.21.000 Насосы вакуумные;
- 28.13.32.110 Комплектуемые (запасные части) воздушных или вакуумных насосов, не имеющие самостоятельных группировок.

### **СТРУКТУРА ТК/МТК 249**

Секретариат ТК/МТК 249 ведёт АО «Вакууммаш».

Председатель – генеральный директор АО «Вакууммаш» - Капустин Евгений Николаевич.

Заместитель председателя ТК/МТК 249 – главный конструктор Данилин Александр Сергеевич.

Ответственный секретарь ТК/МТК 249 – начальник отдела стандартизации и системы менеджмента качества – Данилова Татьяна Викторовна.

В состав ТК входит шесть подкомитетов, пять из которых (ПК1-ПК5) являются аналогами подкомитетов ИСО ТК 112.

В состав МТК кроме представителей России, входят полномочные представители республик - Белоруссии и Казахстана, а также в качестве наблюдателя — республика Азербайджан.

| <b>№ ПК/РГ</b> | <b>Наименование ПК, РГ</b>                                   | <b>Базовая организация</b>                          | <b>Руководитель подкомитета должность</b>   | <b>Кол-во организаций</b> | <b>Кол-во специалистов</b> |
|----------------|--|---|---|---------------------------|----------------------------|
| ПК 1           | «Фланцы и соединения»  | АО «Вакууммаш» г. Казань                            | Авдеев Алексей Валерьевич - начальник сектора вакуумных систем                    | <b>12</b>                 | <b>16</b>                  |
| ПК 2           | «Измерение низких давлений и градуировка вакуумметров»       | ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» г. Санкт-Петербург | Чернышенко Александр Александрович - Руководитель группы вакуумных измерений      | <b>14</b>                 | <b>19</b>                  |
| ПК 3           | «Измерение эксплуатационных характеристик вакуумных насосов» | АО «Вакууммаш» г. Казань                            | Данилин Александр Сергеевич – главный конструктор                                 | <b>10</b>                 | <b>17</b>                  |
| ПК 4           | «Терминология, классификация, символы»                       | АО «Вакууммаш» г. Казань                            | Зиганшин Рафаэл Рахимжанович - Главный конструктор вакуумных установок и арматуры | <b>12</b>                 | <b>21</b>                  |

|      |                               |  |   |           |           |
|------|-------------------------------|--|---|-----------|-----------|
| ПК5  | «Герметичность»               | Санкт-Петербургский государственный технический университет г. Санкт-Петербург | Розанов Леонид Николаевич- профессор кафедры "Компьютерные технологии в машиностроении"   | <b>14</b> | <b>16</b> |
| ПК 6 | «Материалы вакуумной техники» | Московский государственный институт электроники и математики г. Москва         | Макаров Анатолий Павлович- начальник сектора отдела 240 АО «НПП» Исток» имени А.И. Шокина | <b>15</b> | <b>26</b> |

**СОСТАВ МТК 249 «ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА»**

| <b>Полномочные представители членов МТК</b> | <b>Государство</b>     | <b>Фамилия, имя, отчество, должность и место работы</b>  |
|---|------------------------|--|
|   | Республика Беларусь.   | Гришкевич О.А., начальник управления технического нормирования и стандартизации Республики Беларусь                      |
|   | Республика Казахстан   | Нет данных   |
|   | Российская Федерация   | Киреева И. А. Заместитель начальника отдела технического регулирования и стандартизации в машиностроении Росстандарта РФ |
| <b>Государства - наблюдатели МТК</b>        | Республика Азербайджан | Нет данных   |

**СЕКРЕТАРИАТ ТК/МТК 249 «ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА»**

Секретариат является постоянно действующим органом, обеспечивающим разработку, согласование, экспертизу и подготовку к утверждению документов по стандартизации в области использования вакуумной техники. Секретариат решает следующие задачи:

- оперативно выполняет поручения Росстандарта, МГС и взаимодействует с членами ТК/МТК 249 и предприятиями вакуумной отрасли.
- формирует и контролирует выполнение программы работ по национальной и межгосударственной стандартизации в области, закрепленной за МТК 249 «Вакуумная техника»;
- готовит изменения в действующие стандарты и предложения по их отмене;
- проводит работы по подготовке отзывов, замечаний и голосование по рабочим документам в комитетах по стандартизации международных организаций по стандартизации ИСО/ТК112 «Вакуумная техника» и ИСО ТК 153, ИСО ТК 220, ИСО ТК 115;
- проводит работу по привлечению новых организаций к участию в деятельности подкомитетов и рабочих групп ТК/МТК 249;
- готовит документы по проведению реорганизации технического комитета;
- активно сотрудничает с международными организациями по стандартизации ИСО ТК 153 и ИСО ТК 220 в рамках своей компетенции.

Помимо основных целей Секретариат ТК/МТК 249 решат задачи содействия повышению эффективности работ по стандартизации на межгосударственном и международном уровнях.

## **РАБОТА ТК/МТК 249 В ОБЛАСТИ МЕЖДУНАРОДНОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ**

Активное участие ТК/МТК 249 в международной стандартизации позволяет решать сразу несколько задач:

- ввести в международные стандарты положения, отвечающие потребностям отечественного производителя и потребителя;
- проводить экспертизу международных стандартов на стадии их разработки, что облегчает их введение, после принятия, в качестве межгосударственного (государственного) стандарта;
- повысить авторитет отечественной стандартизации в соответствующей области деятельности, что косвенно отражается и на авторитете российских предприятий и лабораторий на рынке продукции и услуг.

В соответствии с перечисленными задачами определяется политика ТК/МТК 249 на уровне международной стандартизации:

- назначать российских экспертов в рабочие группы, занимающихся разработкой международных стандартов на стадии их разработки;
- предлагать новые рабочие темы в области вакуумной техники в программу работ международных технических комитетов с участием российских специалистов, в т.ч. и в качестве руководителей проектов и/или координаторов рабочих групп.

За ТК/МТК 249 закреплены 27 действующих на настоящий момент международных стандартов:

| <b>Обозначение стандарта</b> | <b>Наименование стандарта</b>  |
|------------------------------|--|
| ISO 1608-1:1993              | Насосы вакуумные пароструйные. Измерение рабочих характеристик. Часть 1. Измерение предельного остаточного давления                          |
| ISO 1608-2:1989              | Насосы вакуумные пароструйные. Измерение рабочих характеристик. Часть 2. Измерение предельного остаточного и наибольшего выпускного давлений |
| ISO 1609:2020                | Вакуумная техника. Размеры фланцев   |
| ISO 2861:2020                | Вакуумная технология. Размеры быстроразъемных соединений зажимного типа  |
| ISO 3529-1:2019              | Вакуумная техника. Словарь. Часть 1: Общие термины.  |
| ISO 3529-2:2020              | Вакуумная техника. Словарь. Часть 2: Вакуумные насосы и относящиеся к ним термины.   |
| ISO 3529-3:2014              | Техника вакуумная. Словарь. Часть 3. Вакуумметры для измерения общего и парциального давления  |
| ISO 3567:2011                | Вакуумметры. Калибровка прямым сравнением с эталонным вакуумметром.  |
| ISO 3669:2020                | Вакуумные технологии. Прогреваемые фланцы. Часть 2. Размеры фланцев с ножевидной кромкой   |
| ISO 9803-1:2020              | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами с ножевидной кромкой                                 |
| ISO 9803-2:2020              | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами без ножевидной кромки                                |
| ISO 14291:2012               | Вакуумметры. Определения и описания квадрупольных масс-спектрометров   |
| ISO 19685:2017               | Вакуумная техника - Вакуумметры - Технические характеристики датчиков Пираньи  |
| ISO 20146:2019               | Технические характеристики, калибровка и измерения неопределенности датчиков мембранных с электрическим выходным сигналом                    |

**XV Международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология»**  
**(Москва, МВЦ «Крокус Экспо», 2020, 27 – 29 октября)**

|                       |   |
|-----------------------|---|
| ISO/ TS<br>20175:2018 | Вакуумная технология. Вакуумные манометры. Калибровка квадрупольного масс спектрометра для измерения парциального давления                                      |
| ISO/TS<br>20177:2018  | Вакуумная технология. Вакуумные приборы. Процедуры для измерения газовой выделенности   |
| ISO 21358:2020        | Вакуумные технологии. Угловые клапаны. Размеры и условия подключения для пневматических приводов  |
| ISO 21360-1:2012      | Вакуумная технология - Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов. Часть 1. Общие положения   |
| ISO 21360-2:2012      | Вакуумная технология - Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов. Часть 2: Вакуумные насосы объемного действия                               |
| ISO 21360-3-2019      | Вакуумная технология – Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов – Часть 3: Специфические параметры механических бустерных вакуумных насосов |
| ISO 21360-4:2018      | Вакуумная технология – Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов – Часть 4: Турбомолекулярные вакуумные насосы                               |
| ISO 27892:2010        | Вакуумная технология. Турбомолекулярные насосы. Измерение крутящего момента для быстрого выключения   |
| ISO 27893:2011        | Вакуумная технология. Вакуумметры. Оценка погрешности результатов калибровки путем прямого сравнения с контрольным измерительным прибором                       |
| ISO 27894:2009        | Вакуумная техника. Вакуумметры. Технические требования для ионизационных вакуумметров с горячим катодом   |
| ISO 27895:2009        | Вакуумная технология. Клапаны. Испытания на герметичность   |
| ЕН 1012-1996          | Компрессоры и вакуумные насосы. Требования безопасности. Часть 2. Вакуумные насосы  |

Из них в текущем году на стадии пересмотра находятся 2 стандарта - ISO 21360-1:2012 и ISO 21360-2:2012, на начальной стадии разработки находится стандарт: ISO/AWI 24477 «Вакуумная техника. Вакуумметры. Технические характеристики, погрешности калибровки и измерения вращающегося ротора вакуумметра».

ТК/МТК 249 принимает активное участие в работе международного технического комитета ИСО/ТК 112 «Вакуумная техника», является активным членом рабочих групп ИСО/ТК 112 с правом голосования, а также является наблюдателем в ИСО/ТК 115, ИСО/ТК 118, ИСО/ТК 153.

Задачи представителей (экспертов) ТК/ МТК 249 следующие:

- участие в работе ИСО/ТК 112, ИСО/ТК 115, ИСО/ТК 118, ИСО/ТК 153, формирование и учет интересов российских организаций по выпуску вакуумной техники при разработке международных стандартов;

- создание условий для выпуска международных стандартов на русском языке – официальном языке ИСО;

- создание условий для обеспечения 100% уровня гармонизации стандартов с международными по направлениям стандартизации ТК/МТК 249 «Вакуумная техника».

В последнее время работа в рамках международного технического комитета ИСО/ТК 112 «Вакуумная техника» активизировалась. Только в 2019 г. для экспертизы и подготовки замечаний и предложений поступило 10 проектов международных стандартов ИСО/ТК 112. Из них 9 стандартов это пересмотр уже действующих стандартов.

| <b>Обозначение проекта стандарта ИСО</b> | <b>Наименование проекта стандарта ИСО</b>   |
|--|---|
| ISO/FDIS 1609                            | Вакуумная техника. Размеры фланцев с неножевидной кромкой   |
| ISO/FDIS 2861                            | Вакуумная технология. Размеры быстроразъемных соединений зажимного типа   |
| ISO/DIS 3529-1                           | Вакуумная техника. Словарь. Часть 1: Общие термины.   |
| ISO/FDIS 3529-1                          | Вакуумная техника. Словарь. Часть 1: Общие термины.   |
| ISO/DIS 3529-2                           | Вакуумная техника. Словарь. Часть 2: Вакуумные насосы и относящиеся к ним термины   |
| ISO/FDIS 3669                            | Вакуумные технологии. Прогреваемые фланцы. Часть 2. Размеры фланцев с ножевидной кромкой  |
| ISO/FDIS 9803-1                          | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами с ножевидной кромкой                        |
| ISO/FDIS 9803-2                          | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами без ножевидной кромки                       |
| ISO/FDIS 21358                           | Вакуумные технологии. Угловые клапаны. Размеры и условия подключения для пневматических приводов                                    |
| ISO/NP 24477                             | Вакуумная техника. Вакуумметры. Технические характеристики, погрешности калибровки и измерения роторного (вращающегося) вакуумметра |

Кроме того, в рамках работы ИСО ТК 153 и ИСО ТК 118 проводилось рассмотрение проектов международных стандартов, ТК/МТК принимало участие в голосовании по отдельным проектам стандартов.

Для обеспечения работы в составе международного комитета Секретариат ТК 249 обеспечивает перевод на русский язык международных стандартов ИСО на разных стадиях разработки, в т.ч. для рассмотрения и голосования. Перевод международных стандартов осуществляется для:

- обеспечения разработки национальных стандартов на основе гармонизации со стандартами ИСО, включённых в ПМС;
- рассмотрения и подготовки замечаний к версиям международных стандартов ИСО на ранних стадиях разработки.

Переводы стандартов осуществляется силами АО «Вакууммаш». Впоследствии секретариат Технического комитета, совместно со специалистами АО «Вакууммаш», осуществляет проверку перевода на аутентичность, оформляет его согласно установленных правил и направляет официальную версию стандарта ИСО на русском языке на регистрацию в ФГУП «Стандартинформ». Необходимо особо отметить активную работу по экспертизе переводов членов ПК 2 «Измерение низких давлений и градуировка вакуумметров», в лице председателя подкомитета Чернышенко Александра Александровича - руководителя группы вакуумных измерений ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева".

Так в 2019 году практически закончена работа по переводу стандарта ISO 19685:2017. Стандарт ISO 3529-3 подготовлен для направления на официальную регистрацию. На стадии перевода находится стандарт ISO 3669-2017. В ближайшее время предстоит работа по переводу и последующему пересмотру 8 межгосударственных и национальных стандартов.

## **РАБОТА В ОБЛАСТИ НАЦИОНАЛЬНОЙ И МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ**

За истекший период Технический комитет разработал **20** национальных и межгосударственных стандартов, в том числе:

- в области межгосударственной стандартизации ТК/МТК 249 было разработано - 7 межгосударственных стандартов:

| <b>Обозначение стандарта</b> | <b>Наименование стандарта</b>   |
|------------------------------|---|
| ГОСТ ИСО 3669-2014           | Вакуумная техника. Прогреваемые фланцы. Размеры.  |
| ГОСТ 32974-2014              | Вакуумная технология - Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов. Часть 2: Вакуумные насосы объемного действия         |
| ГОСТ 32974.1-2016            | Вакуумная технология - Стандартные методы измерения характеристик вакуумных насосов. Часть 1. Общие положения                             |
| ГОСТ 33517-2015              | Вакуумные технологии. Угловые клапаны. Размеры и условия подключения для пневматических приводов  |
| ГОСТ 33518-2015              | Вакуумная техника. Турбомолекулярные насосы. Измерение рабочих характеристик.   |
| ГОСТ 33866-2016              | Вакуумная технология. Турбомолекулярные насосы. Измерение крутящего момента для быстрого выключения                                       |
| ГОСТ 34348-2017              | Вакуумная технология. Вакуумметры. Оценка погрешности результатов калибровки путем прямого сравнения с контрольным измерительным прибором |

- в области национальной стандартизации ТК/МТК 249 было разработано - 13 национальных стандартов:

| <b>Обозначение стандарта</b> | <b>Наименование стандарта</b>  |
|------------------------------|--|
| ГОСТ Р 53335-2009            | Насосы вакуумные объемного действия. Измерение рабочих характеристик. Часть 1. Измерение объемного расхода (скорости откачки)                |
| ГОСТ Р 54107-2010            | Насосы вакуумные объемного действия. Измерение рабочих характеристик. Часть 2. Измерение предельного остаточного давления                    |
| ГОСТ Р 53334-2009            | Насосы вакуумные пароструйные. Измерение рабочих характеристик. Часть 1. Измерение предельного остаточного давления                          |
| ГОСТ Р 54108-2010            | Насосы вакуумные пароструйные. Измерение рабочих характеристик. Часть 2. Измерение предельного остаточного и наибольшего выпускного давлений |
| ГОСТ Р 52856-2007            | Вакуумная техника. Размеры фланцев   |
| ГОСТ Р ИСО 9803-1-2013       | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами с ножевидной кромкой                                 |
| ГОСТ Р ИСО 9803-2-2013       | Вакуумная технология. Установочные размеры соединений трубопровода. Часть 1. С фланцами без ножевидной кромки                                |
| ГОСТ Р 52715 -2007           | Оборудование вакуумное. Соединительные части трубопровода. Установочные размеры (ИСО 9803)   |
| ГОСТ Р 54807-2011            | Вакуумная технология. Стандартные методы для измерения характеристик вакуумных насосов. Общие положения                                      |
| ГОСТ Р ИСО 27895-2013        | Вакуумная технология. Клапаны. Испытания на герметичность  |
| ГОСТ Р 52615-2006            | Компрессоры и вакуумные насосы. Требования безопасности. Часть 2. Вакуумные насосы   |
| ГОСТ Р 52912-2008            | Диаметры номинальные элементов вакуумных систем. Ряды  |
| ГОСТ Р 53177-2008            | Вакуумная техника. Определение характеристик масс-спектрометрического метода контроля герметичности  |

Кроме того, за ТК/МТК 249 закреплены стандарты, разработанные до 1990 г. , которые в настоящее время подлежат отмене или пересмотру (некоторые стандарты не были отменены в связи с тем, что действуют в странах СНГ и включены в перспективный план работы ТК/МТК на период до 2022г., в том числе:

|                |   |
|----------------|---|
| ГОСТ 5197-85   | Вакуумная техника. Термины и определения.   |
| ГОСТ 14715-88  | Арматура вакуумная. Типы. Основные параметры  |
| ГОСТ 18626-73  | Проходы условных элементов вакуумных систем. Основные размеры   |
| ГОСТ 24934-81  | Оборудование вакуумное. Фланцы неподвижные винтовые. Основные и присоединительные размеры                                   |
| ГОСТ 24935-81  | Оборудование вакуумное. Фланцы поворотные винтовые. Основные и присоединительные размеры                                    |
| ГОСТ 25196-82  | Оборудование вакуумное. Установки для ионной имплантации. Общие технические требования                                      |
| ГОСТ 25197-82  | Оборудование вакуумное. Клапаны прямые и угловые вакуумные. Установочные размеры  |
| ГОСТ 25198-82  | Оборудование вакуумное. Соединения вакуумных трубопроводов. Установочные размеры  |
| ГОСТ 25662-83  | Оборудование вакуумное. Насосы вакуумные диффузионные. Методы испытаний   |
| ГОСТ 25663-83  | Оборудование вакуумное. Насосы вакуумные механические. Методы испытаний   |
| ГОСТ 26099-84  | Насосы вакуумные поршневые. Типы и основные параметры   |
| ГОСТ 26526-85  | Оборудование вакуумное. Соединения фланцевые для сверхвысоковакуумных систем. Конструкция, размеры и технические требования |
| ГОСТ 5.1150-71 | Насосы высоковакуумные диффузионные типа НВД. Требования к качеству аттестованной продукции                                 |

В отчетном 2019г. году была проведена проверка научно-технического уровня межгосударственных стандартов, разработанных до 1990года, подготовлены 4 уведомления о возможности отмены действующих национальных стандартов и 2 поправки к 2-м межгосударственным стандартам на устранение опечаток при издании стандартов.

**Результат анализа национальных и межгосударственных стандартов представлен ниже:**

| №  | Наименование проекта межгосударственного стандарта   | Результат выполнения |
|----|--|----------------------|
| 1. | ГОСТ 25662-83 Оборудование вакуумное. Насосы вакуумные диффузионные. Методы испытаний  | Отмена               |
| 2. | ГОСТ 25663-83 Оборудование вакуумное. Насосы вакуумные механические. Методы испытаний  |                      |
| 3. | ГОСТ 26526-85 Оборудование вакуумное соединение фланцевое для сверхвысоковакуумных систем. Конструкция, размеры и технические требования |                      |
| 4. | ГОСТ 24934-81 Оборудование вакуумное. Фланцы неподвижные винтовые. Основные и присоединительные размеры                                  |                      |

|     |  |           |
|-----|--|-----------|
| 5.  | ГОСТ 24935-81 Оборудование вакуумное. Фланцы поворотные винтовые. Основные и присоединительные размеры           |           |
| 6.  | ГОСТ 14715-88 Арматура вакуумная. Типы. Основные параметры   | Пересмотр |
| 7.  | ГОСТ 5197 Вакуумная техника. Термины и определения   | Отмена    |
| 8.  | ГОСТ 18626-73 Проходы условных элементов вакуумных систем. Основные размеры                                      | Отмена    |
| 9.  | ГОСТ ИСО 3669-2014 Вакуумная техника. Прогреваемые фланцы. Размеры   | Пересмотр |
| 10. | ГОСТ 33517-2015 Вакуумные технологии. Угловые клапаны. Размеры и условия подключения для пневматических приводов | Пересмотр |

### **ВЫПОЛНЕНИЕ ПРОГРАММЫ МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ В 2019 г.**

В 2019г. в программу межгосударственной стандартизации вошли две темы, по которым при непосредственном участии ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» были подготовлены окончательные редакции данных стандартов.

|   |                  |   |
|---|------------------|---|
| 1 | 1.2.249-2.002.18 | Вакуумметры. Калибровка путем непосредственного сличения с эталоном<br>Разработка ГОСТ. Модифицирован (MOD) ISO 3567:2011                     |
| 2 | 1.2.249-2.001.18 | Вакуумметры. Определения и технические требования для квадрупольных масс-спектрометров<br>Разработка ГОСТ. Модифицирован (MOD) ISO 14291:2012 |

Также в 2019г. была начата разработка первой редакции проекта межгосударственного стандарта «Вакуумная технология. Вакуумметры. Технические условия на электронные ионизационные вакуумметры» на основе ISO 27894:2009

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДРУГИМИ ТК/МТК**

В 2019г. ТК/МТК 249 принял участие в рассмотрении первых редакций проектов национальных и межгосударственных стандартов, присланными на отзыв Росстандартом. Были подготовлены и направлены замечания и предложения по:

- проекту ГОСТ Р 1.1 «Стандартизация в Российской Федерации. Технические комитеты по стандартизации. Правила создания и деятельности»;
- проекту ГОСТ 1.4 «Межгосударственная система стандартизации. Межгосударственные технические комитеты по стандартизации. Правила создания и деятельности для рассмотрения»;
- проекту ГОСТ Р 1.2 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальной Российской Федерации. Правила разработки, утверждения, обновления, внесения поправок, приостановки действия и отмены»;
- проекту ГОСТ Р 1.4 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения» и др.

Был проведен анализ действующего перечня стандартов для соблюдения требований технических регламентов Таможенного союза «О безопасности машин и оборудования» (ТР ТС 010/2011) и "О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением" (ТР ТС 032/2013), были подготовлены обоснованные предложения по его актуализации в целях соблюдения требований ТР ТС в части компетенции и области деятельности Технического комитета.



## **ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ**

Финансирование разработки осуществляется из двух источников — Госбюджета и за счет собственных средств.

Из Госбюджета осуществляется финансирование таких приоритетных направлений Росстандарта, как:

- разработка национальных и межгосударственных стандартов, применяемых на добровольной основе, для соблюдения требований технических регламентов таможенного союза;
- разработка национальных стандартов, направленных на обеспечение обороноспособности, экономической, экологической, научно-технической и технологической безопасности Российской Федерации;
- разработка национальных стандартов, содействующих реализации национальных проектов, решений президента и Правительства РФ.

В настоящее время указанным критериям отвечает только разработка стандартов, которые являются доказательной базой действия Технических регламентов Таможенного Союза. Поскольку данные стандарты выполняют в большей степени не рыночную, а общественную функцию и их финансирование из средств Госбюджета представляется вполне оправданным.

До сих пор вложения в стандартизацию в области вакуумной техники, а именно переводы, разработка, проведение экспертизы и редактирования стандартов осуществляется, в основном, за счёт средств АО «Вакууммаш».

Таким образом за 20 лет был проделан огромный объём работ и деятельность Технического комитета можно оценить как стабильную. Ещё больше предстоит сделать в ближайшем году – только на 2020 – 2022 годы запланированы работы по 25 стандартам.

Росстандарт в настоящее время активизирует деятельность в области стандартизации, проводит реорганизацию действующих Технических комитетов и нам будет необходимо пересмотреть структуру и состав Технического комитета и исключить из состава организации, которые не участвуют в рассмотрении проектов стандартов.

Поэтому мы приглашаем всех, кто хочет внести свой вклад в развитие отечественной промышленности, принять участие в разработке нормативной базы и формировании технической политики в области вакуумной техники, к работе в составе Технического комитета ТК/МТК 249.

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЗАЗОРА МЕЖДУ СПИРАЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ЧАСТОТЫ ВРАЩЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗМАСЛЯНОГО СПИРАЛЬНОГО ВАКУУМНОГО НАСОСА

### ANALYSIS OF INFLUENCE OF CLEARANCE BETWEEN SCROLL ELEMENTS AND ROTATION SPEED ON OIL FREE SCROLL VACUUM PUMP CHARACTERISTICS

А. В.Тюрин<sup>1,2</sup> / tyrin92@mail.ru,  
А. А.Райков<sup>1</sup> / alraykov@kstu.ru  
А. В.Бурмистров<sup>1</sup> / burm@kstu.ru  
С. И.Саликеев<sup>1</sup> / salikeev\_s@mail.ru  
Е. Н.Капустин<sup>2</sup> / KapustinEN@vacma.ru

A.V.Tyurin, A.A.Raikov, A.V.Burmistrov, S.I.Salikeev, E.N.Kapustin

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

<sup>2</sup>АО «Вакууммаш», г. Казань

*С помощью математической модели проведены расчеты индикаторной мощности спирального вакуумного насоса при различных частотах вращения и радиальных зазорах.*

*Показано, что при входных давлениях ниже 2 кПа индикаторная мощность практически не зависит от давления. Повышение частоты вращения приводит к росту мощности.*

*Увеличение зазоров также повышает индикаторную мощность из-за роста обратных перетеканий. Установлено, что для каждой конкретной геометрии спиралей существует*

*давление, при котором индикаторная мощность практически не зависит от радиального зазора.*

*Calculation of indicated power of scroll vacuum pump at different rotation speeds and radial clearances is carried out with the help of mathematical model. It is shown that at inlet pressures lower than 2 kPa indicated power practically does not depend on pressure. Increase of rotation speed results in power growth. Increase of clearance increases indicated power due to growth of backward leakage. It is established that there is such a pressure for each particular scroll geometry at which indicated power practically does not depend on radial clearance.*

Ключевые слова: *спиральный насос, индикаторная мощность, радиальный зазор, перетекания газа, полная мощность, индикаторные диаграммы, энергоэффективность.*

Key words: *scroll pump, indicator power, radial clearance, gas flow, full power, indicator diagrams, energy efficiency.*

### ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом сфера применения безмасляного вакуума расширяется. Насосы вакуумные спиральные (НВСП) (рис. 1) являются одними из наиболее востребованных в классе низко- и средневacuумных машин малой и средней производительности. Неуклонно растет количество компаний, занимающихся выпуском НВСП, появляются новые модификации, расширяется диапазон рабочих давлений [1]. Освоено производство машин с регулируемой частотой вращения приводного вала [2], успехом пользуются НВСП для специальных условий эксплуатации, включая откачку агрессивных и химически активных сред [3].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Любые изменения, которые вносятся в конструкцию НВСП, должны сопровождаться предварительным тщательным анализом влияния конструктивных факторов на рабочие характеристики. Для такой высокотехнологичной машины, как НВСП подобный анализ целесообразно проводить на математической модели.

Математическая модель рабочего процесса НВСП основана на решении системы дифференциальных уравнений системы переменной массы [4, 5]. Результатом расчета являются индикаторные диаграммы процесса откачки.

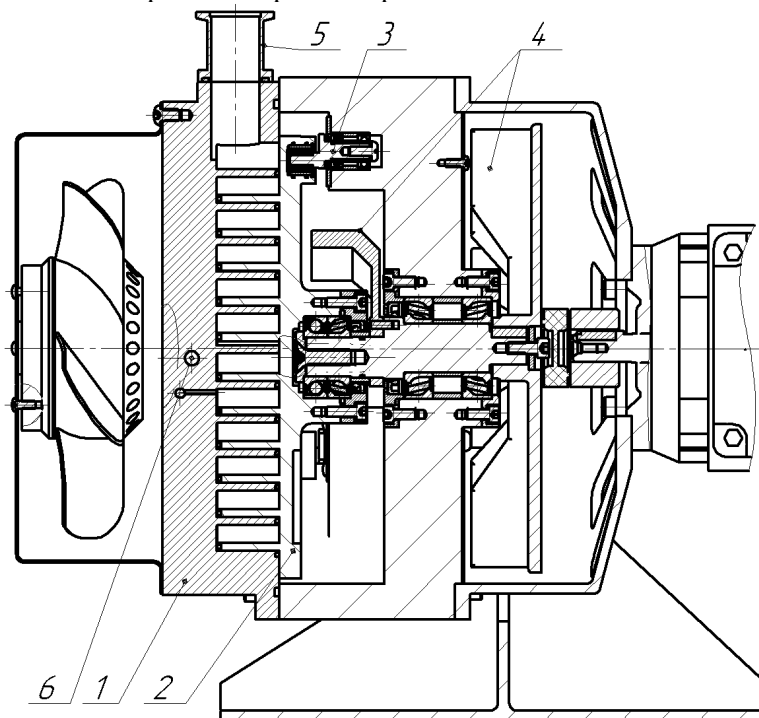


Рис. 1. Схема спирального вакуумного насоса НВСП-12: 1 – корпус с неподвижной спиралью, 2 – подвижная спираль, 3 – кулачек (противоповоротное устройство), 4 – противовесы, 5 – входной патрубок, 6 – отверстие выхлопа.

Как известно, НВСП относятся к бесконтактным машинам, поэтому одной из главных задач, решаемых на стадии проектирования, является выбор обоснованного радиального зазора между спиралью. Завышение зазора приводит к росту обратных перетеканий, ухудшению предельного остаточного давления и снижению быстроты действия. Чрезмерное уменьшение может привести к задеванию между боковыми поверхностями спиралей, а в худшем случае – к заклиниванию. Отметим, что величина минимального радиального зазора назначается с учетом его изменения в результате силовых и тепловых деформаций спиральных элементов, а также зазоров в подшипниках качения.

Рассмотрим, как влияет величина радиального зазора на основные параметры НВСП и в первую очередь на индикаторную мощность. Напомним, что индикаторную мощность НВСП можно найти с использованием выражения

$$W = (L_1 + L_2) n, \quad (1)$$

где  $L_1$  и  $L_2$  – индикаторная работа для каждой отсеченной полости НВСП,  $n$  – частота вращения приводного вала.

В свою очередь индикаторная работа соответствует площади индикаторных диаграмм и определяется по формуле

$$L = \int_0^{\phi_{рп}} P dV, (2)$$

где  $\phi_{рп}$  – продолжительность рабочего процесса,  $P$  – давление в рабочей полости,  $V$  – объем рабочей полости.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты показывают, что в зависимости от входного давления увеличение радиального зазора оказывает противоположное влияние на индикаторную мощность. При низких входных давлениях и недожати давления в отсеченном объеме в момент соединения с окном нагнетания не успевает достигнуть атмосферного, поэтому происходит резкий скачок давления. Здесь увеличение зазора увеличивает давление в отсеченных объемах и соответственно индикаторную мощность.

При повышении входного давления возрастает и индикаторная мощность. При определенном давлении на входе давление в них превышает давление на выходе и в отсеченных объемах возникает пережатие. В этих условиях увеличение величины зазора приводит к стравливанию части газа из отсеченного объема, что снижает индикаторную мощность.

Таким образом, увеличение зазора в условиях недожатия газа в рабочем объеме повышает мощность, а в условиях пережатия – уменьшает. Это иллюстрирует рис. 2, на котором показано влияние зазора на индикаторную мощность. Интересно, что существует входное давление, при котором индикаторная мощность практически не зависит от радиального зазора. Для рассматриваемого НВСП – это 40 кПа (горизонтальная прямая на рис. 2). Здесь изменение потребляемой мощности отсутствует, поскольку рост давления в рабочей полости за счет притечек в полость компенсируется ростом утечек из полости.

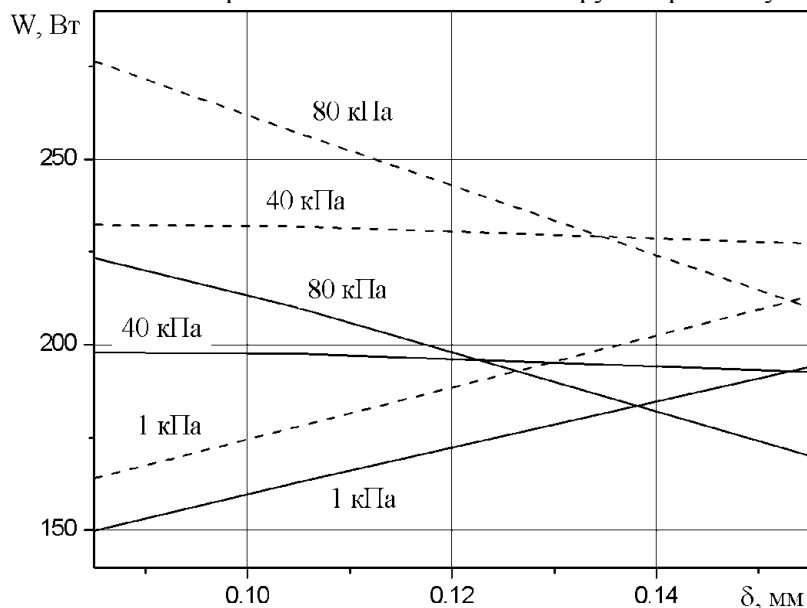


Рис. 2. Зависимость индикаторной мощности НВСП от зазора для различных входных давлений и частот вращения: сплошная линия – 1500 об/мин, пунктир – 1750 об/мин.

Как уже говорилось, одна из тенденций развития НВСП – создание насосов с частотой вращения, изменяющейся в зависимости от нагрузки, которая в первую очередь зависит от давления. Поэтому интересно рассмотреть, как изменяется индикаторная мощность в зависимости от частоты вращения. Расчеты показывают, что при увеличении частоты вращения мощность растет, причем скорость роста усиливается при повышении входного давления (рис. 3).

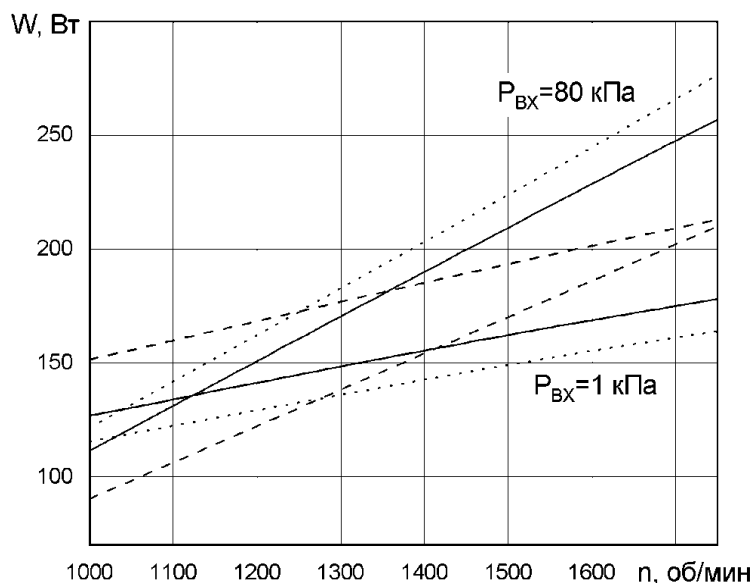


Рис. 3. Зависимость индикаторной мощности НВСП от частоты вращения для разных входных давлений: сплошная линия – 0,105 мм, точечная – 0,085 мм, пунктир – 0,155 мм.

Зависимость индикаторной мощности от входного давления представлена на рис. 4. При входных давлениях ниже 2 кПа индикаторная мощность практически не зависит от давления и определяется лишь механическими потерями в роторном механизме. Повышение частоты вращения, как следует из выражения (1), приводит к росту мощности. При входном давлении  $\sim 40$  кПа кривые, построенные для разных зазоров, пересекаются, т.е., как было показано выше, мощность при этом давлении не зависит от величины зазора.

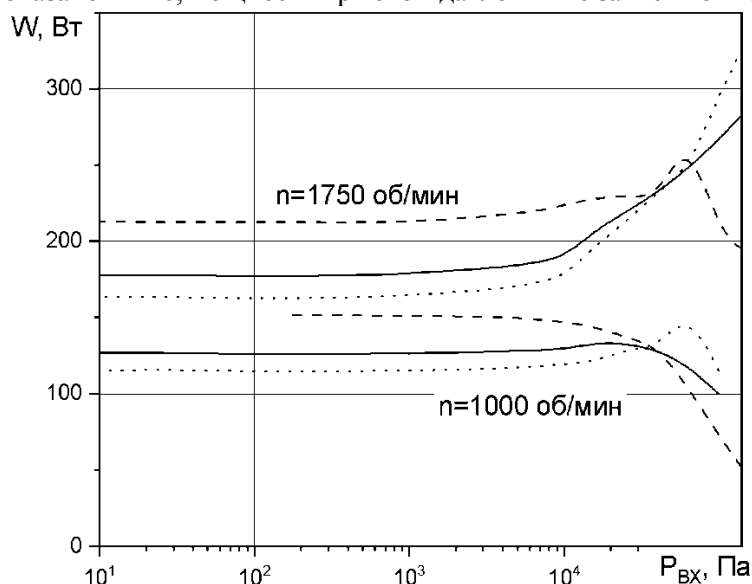


Рис. 4. Зависимость индикаторной мощности от входного давления: сплошная линия – 0,105 мм, пунктир – 0,155 мм, точечная – 0,085 мм.

## ВЫВОДЫ

Проведенные расчеты позволяют оценить влияние различных параметров на энергетические характеристики насоса. Применение частотного преобразователя для снижения частоты вращения при высоких входных давлениях позволит повысить энергоэффективность спирального насоса без значительного ухудшения характеристик

насоса. Другим вариантом снижения потребляемой мощности может быть установка разгрузочного клапана, снижающего давление в области пережатия до перемещения газа в область выхлопа в атмосферу.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Современное состояние рынка безмасляных форвакуумных средств откачки / И. В. Ануфриева, Ю. К. Васильев, В. Н. Кеменов, С. Б. Нестеров, Т. С. Строгова // Вакуумная техника и технология. – 2003. - Т.13, № 2. - С. 93-99.

2. Edwardsn XDS - the great new shape of dry vacuum pumping [Электронный ресурс] /Edwards Ltd.- United Kingdom.: Edwards Ltd,2013. – Режим доступа: [http://www.edwardsvacuum.com/nxds/en/index.html?cmpid=HomepageLink\\_nXDS0412](http://www.edwardsvacuum.com/nxds/en/index.html?cmpid=HomepageLink_nXDS0412), свободный.

3. Ilmvac scroll pumps operation manual [Электронный ресурс] /ILMVAC GmbH.- Germany.: ILMVAC GmbH, 2020. – Режим доступа: [https://www.idealvac.com/files/manualsII/Welch\\_Ilmvac\\_S15\\_And\\_S10\\_ScrollVac\\_Manual.pdf](https://www.idealvac.com/files/manualsII/Welch_Ilmvac_S15_And_S10_ScrollVac_Manual.pdf), свободный.

4. Бурмистров А.В. Математическая модель рабочего процесса безмасляного спирального вакуумного насоса / А. В. Бурмистров, С. И. Саликеев, А. А. Райков, А.В. Тюрин, Р. Р. Якупов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. - 2018, – № 6 (123). - С.103-113.

5. Burmistrov, A. Mathematical model of working process of oil free scroll vacuum pump : Influence of leakage and heat transfer on pumping characteristics / Burmistrov A., S. Salikeev, Raykov A., M. Fomina // Vakuum in Forschung und Praxis. - 2017. - Vol. 29. - Is. 6. – P. 28-31.

## **МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВАКУУМЕ**

### **VACUUM METALLIZATION OF DUST MATERIALS**

**Ю.В.Панфилов**

**Yu.V.Panfilov**

МГТУ им Н.Э. Баумана, г. Москва

*Описаны и проанализированы методы нанесения тонкопленочных металлических покрытий на порошковые материалы. Приведены схемы металлизации порошков методом магнетронного распыления, с помощью пылевой плазмы и методом осаждения из газовой фазы.*

*Methods for applying thin-film metal coatings on powder materials are described and analyzed. Schemes for metallization of powders by magnetron sputtering, dusty plasma, and vapor deposition are presented.*

Ключевые слова: *тонкопленочные металлические покрытия, металлизация порошков, пылевая плазма*

Key words: *thin-film metal coatings, metallization of powders, dusty plasma.*

До недавнего времени потребность в металлизированном порошке была связана в основном с алмазным инструментом для обработки труднообрабатываемых материалов. С

появлением аддитивных технологий возникла необходимость в металлизации порошков из различных материалов, что способствует повышению качества деталей, получаемых 3D печатью.

В статье представлены результаты обзора методов нанесения тонкопленочных покрытий на порошковые материалы, полученные из анализа литературных и патентных источников.

На рис. 1 показана схема металлизации порошка магнетронным методом, при котором распыляемый материал осаждается на частицы порошка, находящиеся в псевдосжиженном состоянии в вибробункере, чаша которого совершает вращательное движение и возвратно-поступательные колебания [1].

Частота вращения чаши составляет 5 – 20 об/мин., агрегация порошков с размерами от 20 нм до десятков микрометров практически отсутствует, покрытия из Cu, Ni, Sn и других металлов наносятся магнетронным методом. Получаются сплошные металлические покрытия, имеющие толщину 0,05 – 5 мкм. и составляющие по весу от 15 до 60% от общего веса порошка с покрытием. Откачка производится с помощью механического и диффузионного паромасляного насосов до  $10^{-3}$  Па. Натекателем устанавливается давление аргона  $3 \cdot 10^{-1}$  Па.

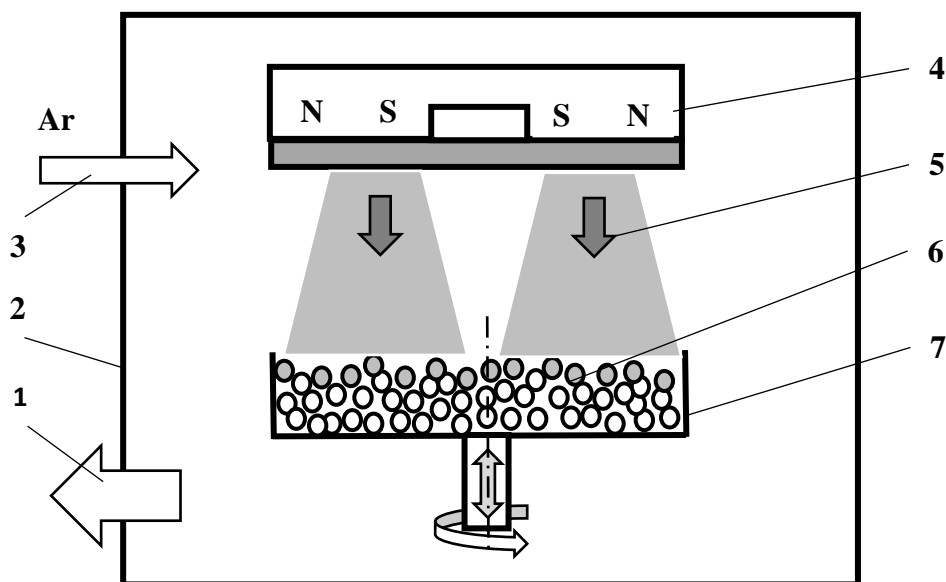


Рис. 1. Схема металлизации порошка магнетронным методом: 1 – откачка камеры, 2 – вакуумная камера, 3 – напуск рабочего газа, 4 – магнетрон, 5 – поток распыляемого материала, 6 – обрабатываемый порошок, 7 – чаша вибробункера.

Основными задачами установки для металлизации порошка являются:

- повышение равномерности и однородности строго дозированного покрытия на частицах порошка;
- исключение агрегации частиц порошка за счет повышения интенсивности перемешивания;
- обеспечение загрузки порошка в чашу вибробункера и его выгрузки без разгерметизации вакуумной камеры.

Еще одним методом получения взвешенных частиц порошка может служить пылевая плазма [2], которая является многокомпонентной средой, состоящей из ионизованного газа и заряженных пылинок микроскопического размера. Типичными параметрами разряда являются давление нейтрального газа от 1 до 10 Па, а также ионные и электронные плотности – порядка  $10^8 - 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Энергия электронов обычно составляет 1 – 7 эВ, а энергия ионов и атомов нейтрального газа обычно близки к комнатной температуре 0,025 – 0,03 эВ.

В качестве пылевой компоненты используются порошковые материалы сферической формы с радиусом от 0,5 до 30 мкм, которые, благодаря высокой подвижности электронов, могут заряжаться до  $10^3 - 10^5$  элементарных зарядов. На электроды через согласующее устройство подается напряжение от генератора с несущей частотой 13,56 МГц, в результате чего в вакуумной камере возникает высокочастотный емкостной разряд. Мощность, закачиваемую высокочастотным генератором в разряд между электродами, можно изменять от 1 до 100 Вт. В таких условиях частицы формируют пылевую структуру в приэлектродной области ВЧ разряда с числом частиц не менее 2500-3000.

Разновидности метода пылевой плазмы для нанесения покрытий на порошки описаны в [3]. На рис. 2 приведена схема нанесения покрытия на порошок с раздельным удержанием частиц порошка и распыления металла.

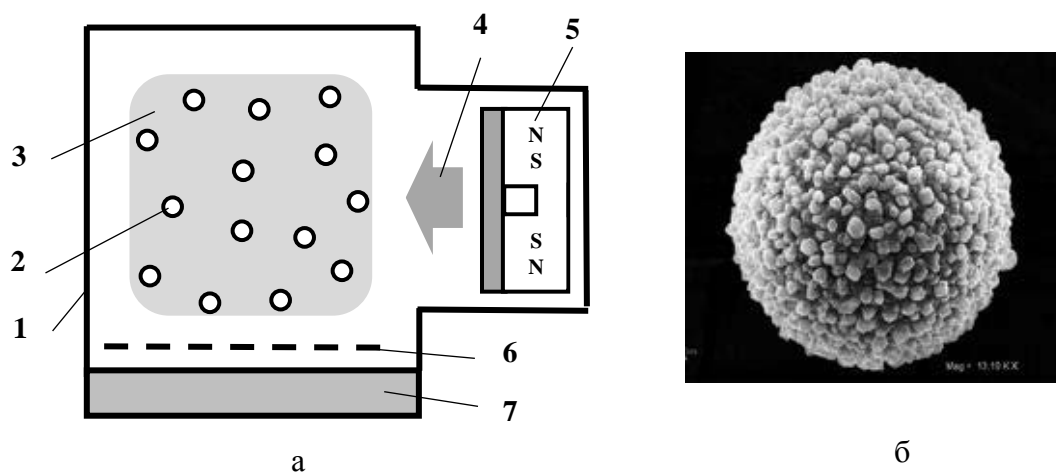


Рис. 2. Схема нанесения (а) покрытия на порошок с раздельным удержанием частиц порошка и распыления металла и фотография частицы порошка (б): 1 – вакуумная камера, 2 – частицы порошка, 3 – пылевая плазма, 4 – поток осаждаемого материала, 5 – магнетрон, 6 – ВЧ электрод, 7 – диспергатор.

С помощью диспергатора 7 в вакуумную камеру 1 подаются частицы порошка, которые заряжаются от ВЧ электрода 6 и находятся во взвешенном состоянии, образуя пылевую плазму 3. Магнетрон 5 генерирует поток атомов металла 4, которые равномерно осаждаются на частицы порошка 2. Удельная мощность распыления составляет  $50 \text{ Вт/см}^2$ , расстояние от мишени магнетрона до пылевой плазмы 20 см, диапазон давлений  $0,07 - 0,13 \text{ Па}$  характерен для образования объемного пылевого облака из частиц микронных размеров и нанесения на них покрытия методом магнетронного распыления. Метод апробирован для нанесения кобальта и никеля толщиной до десятков нанометров на частицы алмазного порошка.

Наиболее простой реализацией процесса металлизации порошковых материалов с помощью пылевой плазмы можно считать удержание частиц и распыление металла в плазме магнетронного ВЧ разряда [3] (рис. 3). При работающем магнетроне в область высокочастотного разряда подаются частицы порошка, которые образуют пылевую плазму и на которые наносится тонкопленочное покрытие. Удельная мощность распыления составляет  $0,5 \text{ Вт/см}^2$ , расстояние от мишени магнетрона до области пылевой плазмы 0,2 см, диапазон давления аргона  $0,07 - 0,13 \text{ Па}$ .



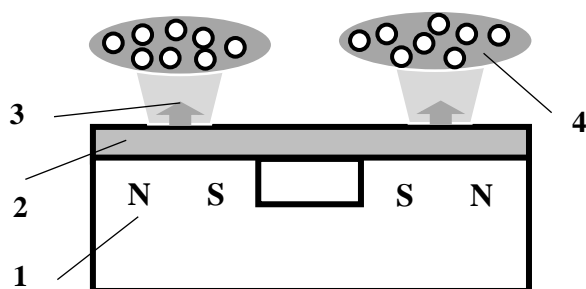


Рис. 3. Схема нанесения покрытия на порошок с удержанием частиц и распылением металла в плазме магнетронного ВЧ разряда: 1 – магнитная система, 2 – распыляемый ВЧ электрод, 3 – поток распыляемого материала, 4 – пылевая плазма.

К недостаткам этого метода можно отнести необходимость периодической остановки процесса для сбора и удаления из вакуумной камеры металлизированного порошка.

Для металлизации порошковых материалов используется также метод осаждения из газовой фазы [4]. Сущность метода (рис. 4) заключается в засыпке порошка в ёмкость 6, разогреве порошка до температуры разложения легколетучего соединения металла, пересыпании порошка в реактор 3, в который подается газовая смесь, содержащая осаждаемые на порошок компоненты, и сборе металлизированного порошка в бункере 1.

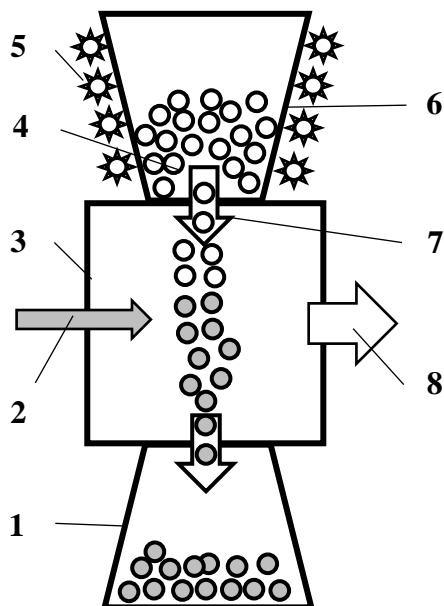


Рис. 4. Схема газовой металлизации порошка: 1 – бункер с металлизированным порошком, 2 – напуск рабочего газа, 3 – реактор, 4 – исходный порошок, 5 – нагреватель, 6 – ёмкость с исходным порошком, 7 – дозатор-рассеиватель, 8 – откачка реактора.

К достоинствам метода относится равномерное и однородное покрытие порошкового материала и микросфер металлом, а к недостаткам – необходимость использования металлоорганических соединений, многие из которых являются токсичными, а также, более дорогая и сложная вакуумная и газовая система в коррозионно-стойком исполнении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. <https://findpatent.ru/patent/234/2344902.html>
2. Фортов В.Е., Петров О.Ф., Нефедов А.П. и др. Кристаллизация пылевой плазмы в положительном столбе тлеющего разряда / Письма в ЖЭТФ, Т. 64(2), 1996, С. 86 – 91.
3. A.G. Rudavets, A.N. Ryabikin, and A.O. Serov, Plasma Processes and Polimers, 2011. 8(4): p. 346-352
4. <https://findpatent.ru/patent/230/2307004.html>
5. Устройство для нанесения покрытия на порошки:
6. <https://findpatent.ru/patent/234/2344902.html>
7. Оборудование и технология для получения покрытий методом вакуумной металлизации на порошках и гранулах. Авторы: Клебанов Ю.Д., Васильчикова Н.М. М., НИИиформтяжмаш, 1977, №30, с.8, 9, 16-20, 22, 36. Патент РФ №2082554, опублик. 27.06.1997.
8. Способ перемешивания порошков патент РФ №2250764, опублик. 27.04.2005
9. Ветчинин С. П. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 19. С. 35.
10. Русанов С. А. // Вестник НТУУ «Киевский политех». 2009. № 57. С. 116.
11. 3. Ivanov A.S., Pal A. F., Ryabinkin A. N. et al. // Plasma Processes and Polymers. 2005. V. 2. P. 455.
12. Найдич Ю. В. Уманский В.П.Лавриненко И.А. Исследование адгезионных свойств хромовых покрытий на поверхности алмаза и графита // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1980. N 12.С.1-4.
13. Найдич Ю. В. Уманский В.П.Лавриненко И.А. Исследование прочности сцепления алмаза с металлом //Сверхтвердые материалы. 1984, N 6. С. 19-23.
14. Металлизация алмазов для буровых коронок /С.А. Ашинов, З.Ж. Беров, Н. И. Корнилов и др. М. 1989. 27 с.
15. Дуда Т. М. Взаимодействие на границах контакта алмаз-покрытие-вязка//Сверхтвердые материалы. 1986. N 5. С. 30-33.
16. Гришачев В. Ф.Маслов В.П.Весна В.Т. и др. Нанесение титановых покрытий на алмазы из газовой фазы//Алмазы и сверхтвердые материалы. 1981. N 7. С. 1-3.

**ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ С ИСТОЧНИКОМ ВЫСОКОПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ ICPCVD НА ПЛАСТИНЫ ДИАМЕТРОМ ДО 300мм**

**EQUIPMENT FOR LOW-TEMPERATURE PLASMA-CHEMICAL DEPOSITION OF DIELECTRIC LAYERS WITH A HIGH-DENSITY PLASMA SOURCE ICPCVD ON PLATES WITH A DIAMETER OF UP TO 300 mm**

**В.М. Долгополов, В.В. Одинокоев, П.А. Иракин, В.М. Варакин**

**V.M. Dolgoplov, V.V. Odinokov, P.A. Iraquin, V.M. Varakin**

АО НИИТМ, г. Москва, Зеленоград

*Широкий спектр изолирующих тонких пленок используется в современных СБИС, обеспечивая электрическую изоляцию между проводящими слоями внутри устройства и в качестве финишного пассивирующего слоя. Наибольшее распространение получили диоксид ( $SiO_2$ ), нитрид ( $Si_3N_4$ ) и оксинитрид кремния ( $SiON$ ). Особый интерес вызывает способ осаждения высокоплотных диэлектрических пленок при низких температурах (менее  $150^\circ C$ ), в особенности для устройств чувствительных к температуре, как например органические светодиоды (OLED). Для этой задачи широко используется технология плазмохимического осаждения из газовой фазы с источником высокоплотной плазмы (ICPCVD). Свойства и качество диэлектрических пленок, получаемых методом ICPCVD широко известны. Однако решение проблемы равномерности при переходе на пластины диаметром до 300 мм является непростой задачей. Целью данной работы была разработка реактора с уникальной системой равномерной подачи газа для низкотемпературного плазмохимического осаждения диэлектрических слоев на пластины диаметром до 300 мм.*

*A wide range of insulating thin films is used in modern VLSI, providing electrical insulation between the conductive layers inside the device and as a finish passivating layer. The most widely used are silicon dioxide ( $SiO_2$ ), nitride ( $Si_3N_4$ ) and oxynitride ( $SiON$ ). Of particular interest is the method of deposition of high-density dielectric films at lower temperatures (less than  $150^\circ C$ ), especially for temperature-sensitive devices, such as organic light emitting diodes (OLED). For this task, the technology of chemical vapor deposition with inductively coupled plasma source (ICPCVD) is widely used.*

*The properties and quality of dielectric films obtained by ICPCVD are widely known. However, solving the problem of uniformity when switching to plates with a diameter of up to 300 mm is not an easy task.*

*The aim of this work was to develop a reactor with a unique uniform gas supply system for low-temperature plasma-chemical deposition of dielectric layers on wafers with a diameter of up to 300 mm.*

Ключевые слова: ICPCVD, низкотемпературное осаждение, диаметр пластин 300 мм.

Key words: ICPCVD, low temperature deposition, plate diameter 300 mm.

## **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ**

Общий вид установки представлен на рис. 1.



Рис. 1. Установка плазмохимического осаждения диэлектрических слоев «Изофаз ТМ 300».

Рабочая камера установки (представлена на рис. 2) представляет из себя ректор с ICP источником высокоплотной плазмы с частотой 13,56 МГц. Для создания смещения на подложку подается ВЧ мощность на нагреваемый рабочий столик реактора. Во избежание переосаждения продуктов реакции стенки реактора нагреваются до 60°C. Подача рабочего газа в установку осуществляется разными путями. Монсилан подается через специальную систему газоподачи, о которой будет сказано далее. Аргон, кислород, азот и другие дополнительные газы подаются через кольцевой газовый коллектор, расположенный в верхней части реактора рядом с ICP источником плазмы.

При переходе на диаметр 300 мм на установках осаждения диэлектрических слоев использование только кольцевого газового коллектора не обеспечивает достаточную равномерность осаждаемого диэлектрического слоя. Скорость осаждения в центре пластины запаздывает по сравнению с краями пластины, что связано с обеднением газового потока моносилана. Для увеличения концентрации моносилана в центре пластины было решено ввести дополнительный независимый газовый ввод непосредственно над центром пластины. Таким образом, рабочий газ подается в реакционную камеру по кругу через кольцевой газовый коллектор и через независимый ввод непосредственно над пластиной.

С целью определения оптимального соотношения подачи газа через кольцевой газовый коллектор и независимый центральный ввод был проведен ряд экспериментов с подачей газа только через независимый центральный газовый ввод, только через кольцевой газовый коллектор и, после определения характера влияния ввода и кольца по отдельности, совместно. В целях экономии осаждение проводилось на 7 пластин диаметром 100 мм расположенных на носителе.

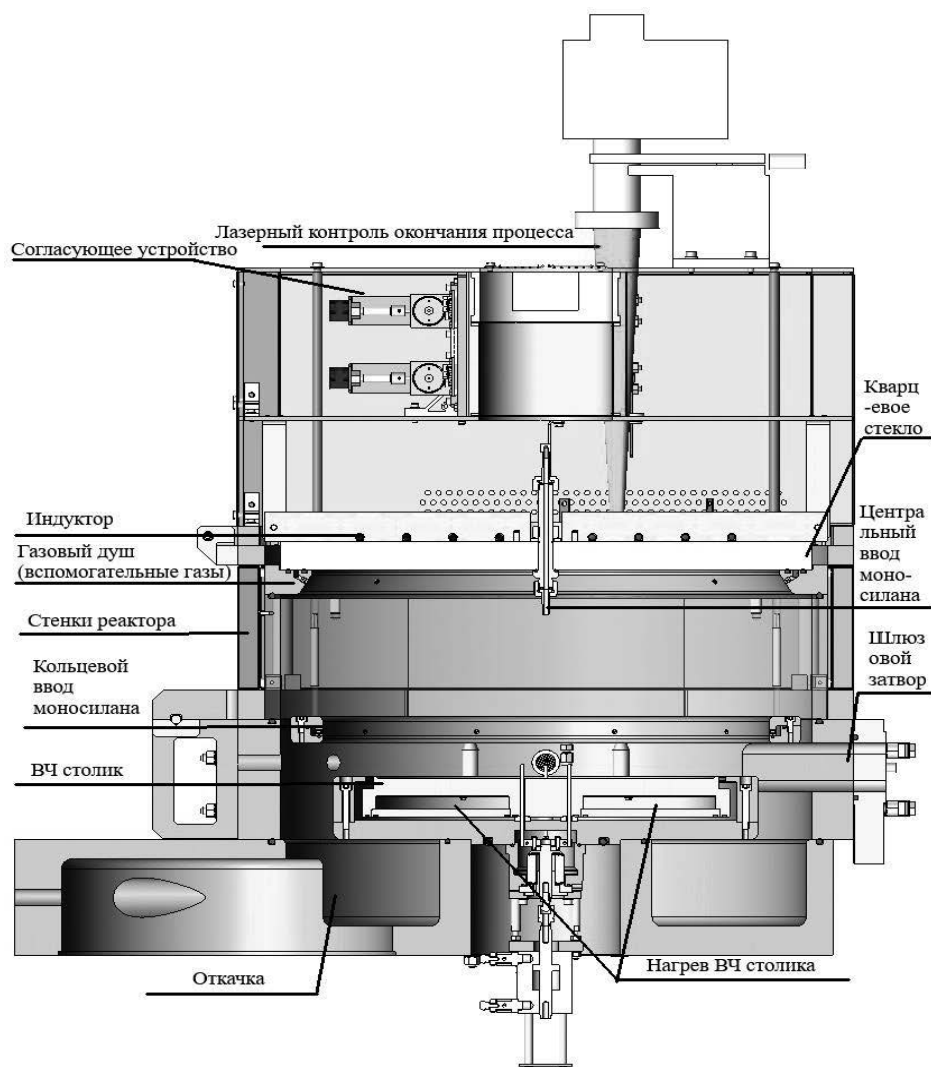


Рис. 2. Рабочая камера установки.

На рис. 3а представлен результат осаждения диэлектрической пленки при подаче моносилана только через кольцевой коллектор, на рис. 3б представлен результат осаждения диэлектрической пленки при подаче моносилана только через независимый центральный ввод, а на рис. 3в представлен результат осаждения диэлектрической пленки при подаче моносилана совместно через кольцевой коллектор и центральный ввод. Все процессы осаждения проводились при одинаковых давлении, мощности источников плазмы и температуры рабочего столика. Расходы газа через кольцо при процессах 3а и 3в не изменялось, расход газа через центральный ввод в случае 3в уменьшен в 4 раза относительно случая 3б.

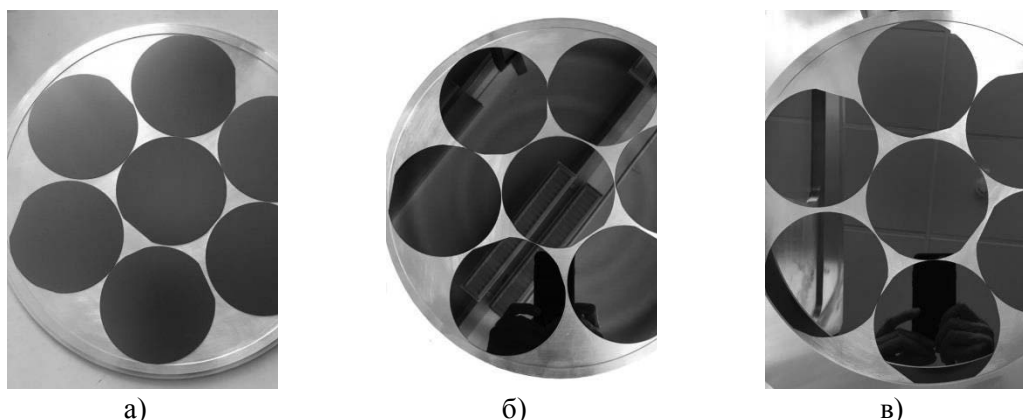


Рис. 3. Результаты осаждения  $\text{SiO}_2$  а) – подача моносилана в центр; б) - подача моносилана с краев; в) - подача моносилана совместно с краев и в центр.

Как видно из рис. 3а наблюдается небольшое смещение минимальной толщины относительно центра в сторону откачки, в тоже время при подаче газа через независимый центральный ввод рис. 3б осаждение происходит симметрично относительно центра. При совместной подаче газа рис. 3в смещение выражено более ярко по сравнению с рис. 3а, что возможно связано с суммарным увеличением расхода газа (к расходу газа через кольцевой газовый коллектор добавился расход газа через независимый центральный ввод).

На рис. 4 представлена зависимость распределения толщины осажденного диэлектрического слоя от расстояния край-центр-край.

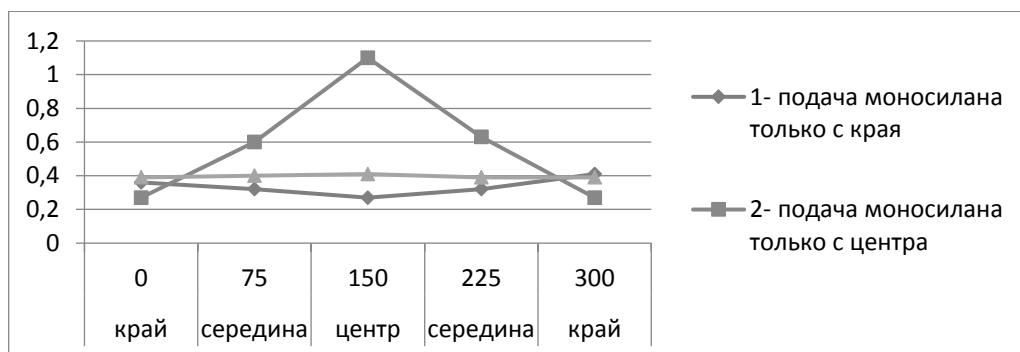


Рис. 4. График зависимости толщины осажденной диэлектрической пленки от расстояния край-центр-край.

Измерение толщины проводилось по оси перпендикулярной линии откачки, поэтому смещение в сторону откачки на графике не наблюдается. В результате эксперимента полученная неравномерность осажденного диэлектрического слоя по площади 300 мм составила  $\pm 5,5\%$ . Основная неравномерность связана с неравномерностью откачки и неоптимальным режимом подачи моносилана. На данный момент запланирован ряд экспериментов с целью оптимизации соотношения подаваемого газа через кольцевой газовый коллектор и независимый центральный ввод. Так же планируется изменение диаметра отверстий кольцевого газового коллектора с целью компенсировать неравномерность откачки установки.

## ВЫВОДЫ

Установка «Изофаз ТМ 300» уже позволяет осаждать диэлектрические пленки с неравномерностью  $\pm 5,5\%$  на пластинах диаметром 300 мм. Дальнейшая оптимизация кольцевого газового коллектора и режимов процесса позволят уменьшить

неравномерность осаждаемого слоя до значения  $\pm 2\%$  (на пластинах диаметром 200 мм) сопоставимого со значениями аналогичных зарубежных установок [5].

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Ф.И. Григорьев. Осаждение тонких пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков в технологии микроэлектроники. Моск. гос. ин-т электроники и математики. М., 2006. С. 25-27.
2. А.И. Охапкин, С.А. Королёв, П.А. Юнин, М.Н. Дроздов, С.А. Краев, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин. Низкотемпературное осаждение пленок  $\text{SiN}_x$  в индуктивно-связанной плазме  $\text{SiH}_4/\text{Ar}+\text{N}_2$  в условиях сильного разбавления силана аргоном. ФТП, 51(11), 2017.
3. А.И. Охапкин, С.А. Королёв, П.А. Юнин, М.Н. Дроздов, С.А. Краев, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин. ФТП, 49(11), 1469 (2015).
4. Patent United States № US 2014/0073143 A1, Mar. 13. 2014.
5. Установка низкотемпературного плазмохимического осаждения Advanced Vacuum – Apex LSR HDPCVD, 2018.

## **РАЗРАБОТКА МОДУЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ МАЛОГАБАРИТНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВАКУУМНЫХ УСТАНОВОК**

## **DEVELOPMENT OF A LIQUID PHASE ION-PLASMA SPRAYING MODULE FOR SMALL-SIZED TECHNOLOGICAL VACUUM UNITS**

**А.Д.Купцов** / alex-kouptsov@yandex.ru

**Н.А.Гребнев, С.В.Сидорова, К.М.Моисеев, Д.Д.Васильев**

**A.D. Kuptsov, N.A. Grebnev, S.V. Sidorova, K.M. Moiseev, D.D. Vasiliev**

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Млосква

*Приведена актуальность метода жидкофазного магнетронного распыления для металлизированных покрытий микроэлектроники. Проведено компьютерное моделирование магнитной системы. Разработана конструкция модуля магнетрона для малогабаритной вакуумной камеры.*

*The relevance of the method of liquid-phase magnetron sputtering for metallized coatings of microelectronics is given. Computer simulation of the magnetic system is carried out. The design of the magnetron module for a small-sized vacuum chamber is developed.*

Ключевые слова: *жидкофазное магнетронное распыление, металлизированное покрытие, компьютерное моделирование*

Key words: *liquid-phase magnetron sputtering, metallized coatings, computer simulation.*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Процесс металлизации проводят для изменения основных свойств материала: керамики, металла, полимера и т.д. Для большинства областей техники и технологий в

качестве метода металлизации применяют ионно-плазменное нанесение. Областей применения покрытий, получаемых методом ионно-плазменного нанесения, достаточно много: от токопроводящих слоев для микро- и нанoeлектроники до упрочняющих покрытий в машиностроении и просветляющих покрытий для оптики.

Процесс ионно-плазменного формирования тонкопленочных покрытий отличается высоким качеством, хорошей адгезией. Данный метод отличается универсальностью, так как позволяет наносить любые металлы, а также полимеры.

Ионное распыление является многофакторным физическим процессом. Коэффициент распыления  $S$  зависит от многих параметров [1 - 3]:

- Угол падения иона;
- Масса бомбардирующего иона;
- Температура мишени;
- Шероховатость и пористость поверхности мишени;
- Количество фаз вещества (карбиды, оксиды и т.д.);
- Давление рабочего газа;
- Величина магнитной индукции ( $B$ );
- Напряжение источника питания (концентрация ионов и электронов, энергия ионов).

Обычно первые два фактора являются неконтролируемыми и не варьируемыми. Чем больше температура мишени, тем эффективнее процесс распыления (выше энергия частиц). При этом стоит помнить, что не все мишени можно разогревать до высоких температур, таким образом есть некий предел по температуре мишени. Механическое влияние на шероховатость (шлифовка или полировка мишени) приводит к уменьшению срока службы, что при высокой стоимости мишеней является не лучшим фактором варьирования коэффициента распыления. При использовании мишеней разного состава (сплавов и т.д.) возникают сложности из-за разности скоростей распыления материалов, а также получения нужной стехиометрии покрытия.

Таким образом, в распоряжении варьирования параметров остается три фактора – напряжение, магнитная индукция, давление. Взаимосвязь всех трех параметров показана на рис. 1.

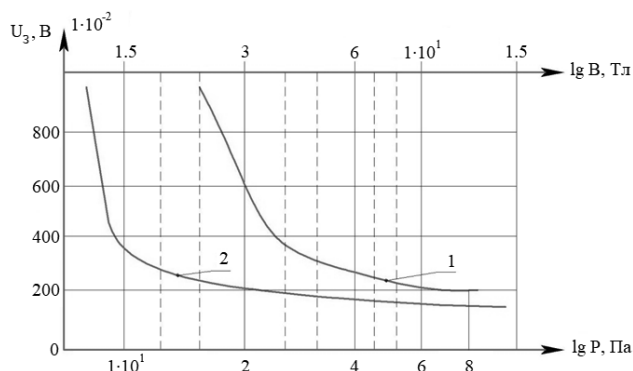


Рис.1. Зависимость напряжения зажигания разряда  $U_z$  от индукции магнитного поля  $B$  (1) и давления аргона  $P$  (2).

Сопоставление кривых 1 и 2 указывает на то, что влияние магнитного поля на напряжение зажигания разряда аналогично влиянию давления – увеличение уровня того или иного фактора упрощает момент зажигания плазмы. А также увеличивает эффективность магнетронного распыления. Таким образом, разработку магнетронного модуля необходимо начинать именно с магнитной системы.



## ПРОЕКТИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ ИСТОЧНИКА ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Одной из ключевых задач при проектировании магнетрона является выбор материала магнитов для магнитной системы, поскольку от этого напрямую зависит величина магнитного поля в области распыляемой мишени.

На сегодняшний день востребованы следующие виды постоянных магнитов:

- 1) NdFeB (неодимовые);
- 2) AlNiCo;
- 3) Ферритовые;
- 4) SmCo (самариевые);

Стоит отметить, что неодимовые магниты являются наиболее перспективными: они обладают высокой коэрцитивной силой порядка 1000 кА/м и остаточной намагниченностью порядка 1,1 Тесла. Это позволяет магниту сохраняться на протяжении многих лет, за 10 лет неодимовый магнит теряет лишь 1% своей намагниченности, если температура его в условиях эксплуатации не превышает +80°C. Главное требование к магнитам для магнетрона – сильные магнитные свойства, поэтому сравнение магнитов проводится по величине магнитной энергии. На диаграмме 1 представлены данные для некоторых популярных марок, относящихся к различным видам магнитов.

Выбрав материал магнитов, необходимо определиться с размерами магнитной системы. Исходя из проведенного в программе Comsol Multiphysics моделирования, были определены размеры и конфигурация магнитной системы. Магнитная система состоит из центрального 1 и кольцевого 2 магнитов (рис. 2).

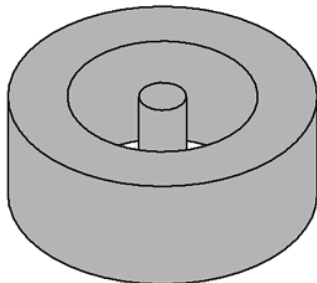


Рис.2. Магнитная система проектируемого магнетрона.

В ходе моделирования поочередно варьировались три параметра: высота магнитов, внутренний диаметр кольцевого магнита и диаметр центрального магнита. Для каждого моделирования получили зависимость распределения тангенциальной составляющей магнитного поля по радиусу магнетрона (именно эта величина важна при магнетронном распылении). Внешний диаметр кольцевого магнита – 65 мм. Данное значение выбрано, исходя из конструктивных соображений. В качестве уровней моделирования были выбраны значения 1, 3, 5, 7 мм относительно вершины магнитной системы.

При моделировании высоты магнитов неизменными параметрами являлись:

- диаметр центрального магнита: 10 мм;
- внешний диаметр кольцевого магнита: 65 мм;
- внутренний диаметр кольцевого магнита: 50 мм;

Высоты варьировались от 5 до 50 мм с шагом 5 мм. Наилучший результат был достигнут при высоте 25 мм: было обеспечено высокое значение тангенциальной составляющей магнитного поля при его более равномерном распределении в центре и на периферии (рис. 3).

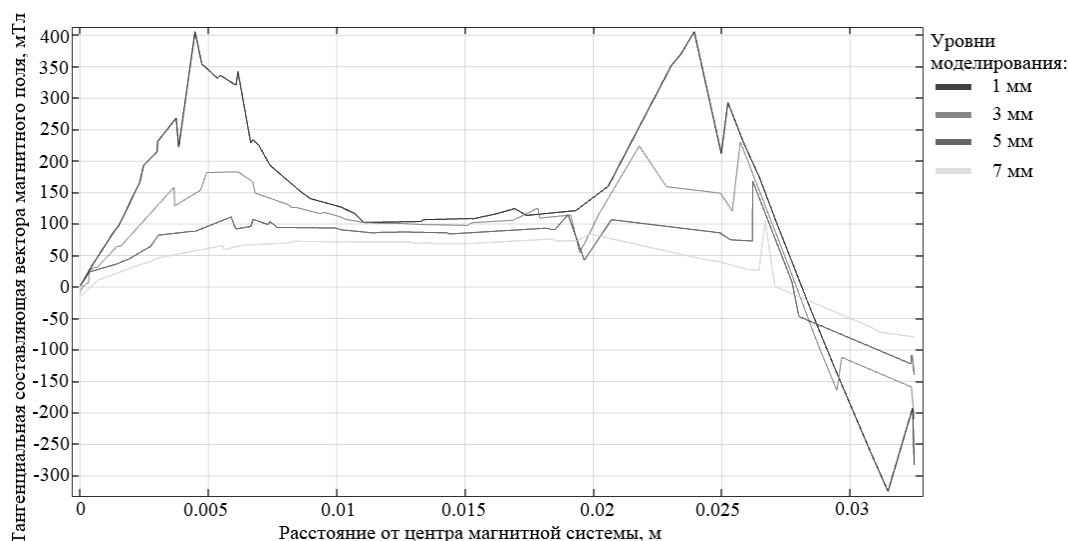


Рис.3. График распределения тангенциальной составляющей магнитного поля (мТл) по радиусу магнетрона для определения высоты.

Аналогичным образом были проведены этапы моделирования для внутреннего диаметра кольцевого магнита.

Неизменным параметрам являлись:

- высота магнитов: 25 мм;
- диаметр центрального магнита: 10 мм;
- внешний диаметр кольцевого магнита: 65 мм;
- внутренний диаметр варьировался от 40 до 55 мм с шагом 5 мм.

Был выбран диаметр 40 мм, поскольку при данном варианте получается самая большая зона магнитной ловушки (рис. 4).

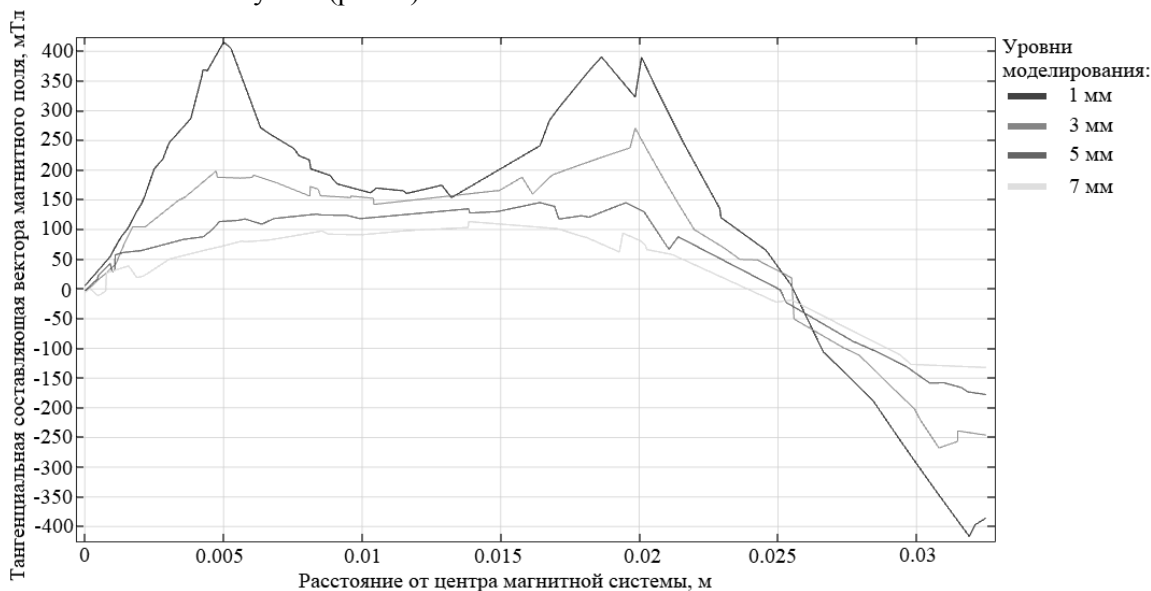


Рис.4. График распределения тангенциальной составляющей магнитного поля (мТл) по радиусу магнетрона для определения внутреннего диаметра кольцевого магнита.

Диаметр центрального магнита варьировался от 10 до 25 мм с шагом 5 мм.

Неизменными параметрами являлись:

- высота магнитов: 25 мм;
- внешний диаметр кольцевого магнита: 65 мм;
- внутренний диаметр кольцевого магнита: 40 мм.

Зона магнитной ловушки получается наибольшей при значении диаметра центрального магнита 10 мм.

Для спроектированной системы магнитов необходимо подобрать магнитопровод. Эффективный магнитопровод для данной конфигурации имеет форму сплошного диска с диаметром равным внешнему диаметру кольцевого магнита. Расположен он под магнитами. В ходе моделирования выяснилось, что увеличение толщины магнитопроводов приводит к увеличению интенсивности магнитного поля. Однако данная зависимость нелинейная и при увеличении толщины свыше 2,5 мм интенсивность магнитного поля изменяется незначительно. На рис. 5 показано распределение тангенциальной составляющей магнитного поля при толщине магнитопровода 2,5 мм.

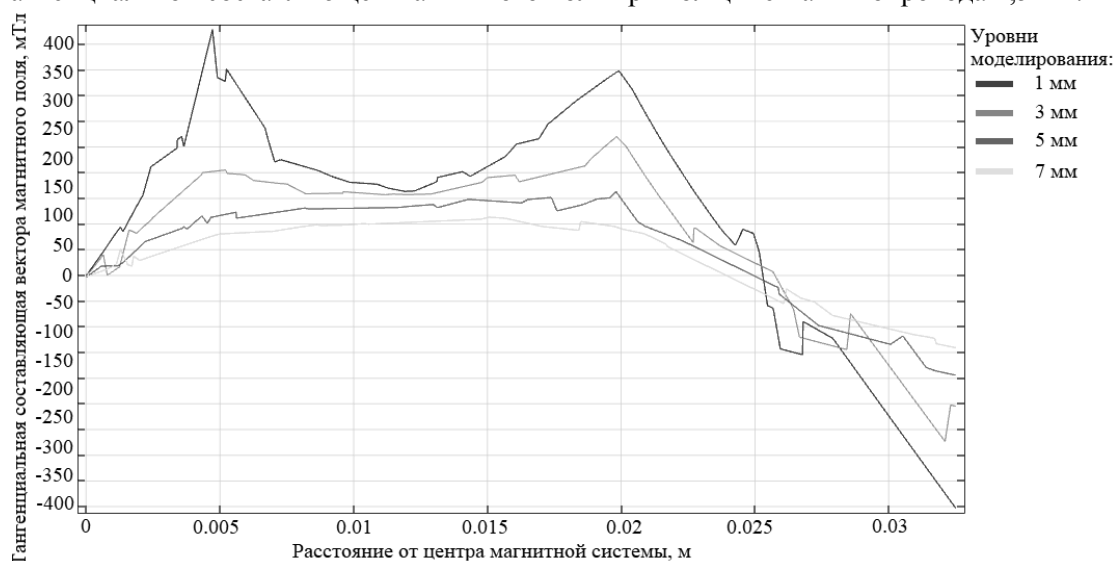


Рис.5. График распределения тангенциальной составляющей магнитного поля (мТл) по радиусу магнетрона для определения внутреннего диаметра центрального магнита.

Предыдущий магнетрон имеет аналогичную конфигурацию магнитной системы со следующими параметрами:

- диаметр центрального магнита: 10 мм;
- внешний диаметр кольцевого магнита: 50 мм;
- внутренний диаметр кольцевого магнита: 38 мм;
- высота системы: 9 мм;
- толщина магнитопровода: 1 мм;

Среднее значение тангенциальной составляющей магнитного поля на расстоянии 1 мм относительно вершины данной системы составляет 157 мТл. Для новой магнитной системы при одних и тех же материалах магнитов и магнитопроводов данный показатель равен 290 мТл, согласно моделированию, проведенному в программе Elcut (рис. 6). Таким образом, эффективность новой системы выше на 85%.

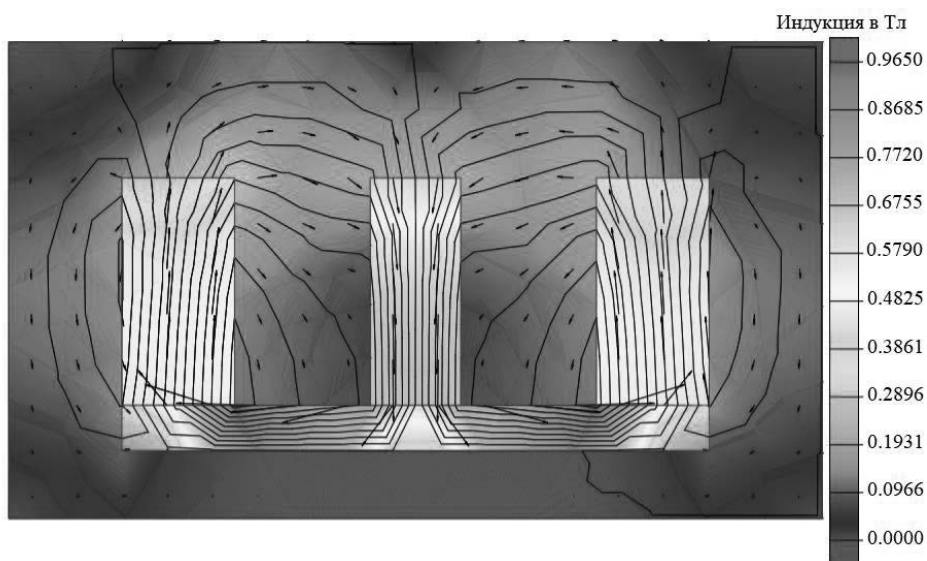


Рис.6. Распределение тангенциальной составляющей магнитного поля для новой магнитной системы.

### КОНСТРУИРОВАНИЕ ИСТОЧНИКА ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В конструкции магнетронных систем существуют базовые элементы, при изготовлении которых необходимо совместить их технологичность, а также эффективность работы самого модуля магнетрона.

На рис. 7 представлен эскизный проект модуля жидкофазного магнетрона.

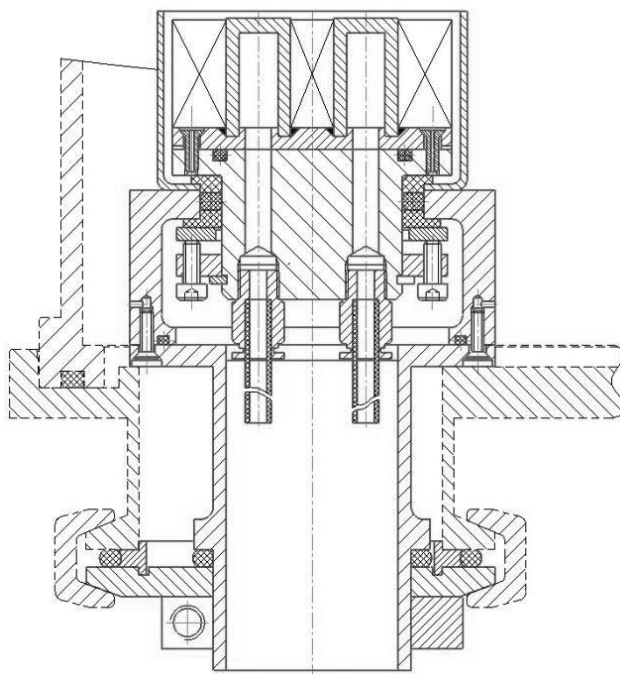


Рис.7. Эскизный проект модуля жидкофазного магнетрона.

Тигель – объем, в котором происходит расплавление мишени, дальнейшее ее испарение и распыление. Температура плавления меди – 1085 °С; температура кипения меди – 2562 °С [4]. Ожидаемая температура расплавленной меди – 1100 ... 1500 °С. При использовании некачественных материалов частые перегревы повысят износ тигля и выход его из строя. Необходимо подобрать материал, который позволит проводить

многочисленные опыты с жидкими мишенями. Такими свойствами обладает танталовый лист после электронно-лучевой плавки (ЭЛП-2 - двойной переплав, ЭЛП-3 - тройной переплав) [5]. Таким образом, использование высокочистого танталового тигля позволит увеличить срок службы тигля и качество получаемых пленок за счет того, что в объеме тигля не будет вредных примесей и дислокаций. Толщина тигля – 0.5 мм.

#### **Магнитная система**

Зачастую простые конструкции магнетронов имеют закрытый корпус магнитной системы с крышкой, которая обеспечивает герметичность охлаждаемой воды при помощи уплотнительных колец и винтовых соединений. В нашем случае использование паяного соединения позволит установить тигель как можно ближе к магнитам, что увеличит эффективность магнитной ловушки магнетрона. Охлаждение магнитной системы будет происходить за счет циркуляции воды. Теплоотвод обеспечивается за счет прессы посадки магнитов на медной крышке.

При выборе материала магнитов стоит обратить внимание не на вакуумную чистоту, а на магнитные свойства.

На настоящий момент лучшими магнитами являются – неодимовые. В таблице 1 представлена сравнительная характеристика наиболее распространенных магнитов [9].

Таблица 1.

Магнитная энергия некоторых марок магнитов.

| <b>NdFeB</b> |           | <b>AlNiCo</b> |           | <b>SmCo</b> |           |
|--------------|-----------|---------------|-----------|-------------|-----------|
| Марка        | Магнитная | Марка         | Магнитная | Марка       | Магнитная |
| N35          | 33-36     | LNG40         | 5         | YXG-28H     | 26-28     |
| N38          | 36-39     | LNG44         | 5,5       | YXG-30H     | 28-30     |
| N40          | 38-41     | LNG52         | 6,5       | YXG-32      | 29-32     |
| N42          | 40-43     | LNG60         | 7,5       |             |           |
| N45          | 43-46     | LNGT72        | 9         |             |           |
| N48          | 46-49     | LNGT80        | 10        |             |           |
| N50          | 48-51     |               |           |             |           |
| N52          | 50-53     |               |           |             |           |

Так и в нашем модуле в качестве магнитной системы будут использоваться магниты марки – N52.

#### **Газовая система**

Для подачи газа из баллона в вакуумную камеру и непосредственно к источнику магнетрона лучше всего подходит фторопластовая (тефлоновая) трубка – PTFE (политетрафторэтилен). Аналогично газовой системе для воды также предусмотрены требования по коррозионной стойкости. Лучше всего для этого подходит нержавеющая труба с ДУ 4 мм, Вторым вариантом является полиуретановая трубка. Стандартный ДУ 4х6 мм. Полиуретановая трубка хороша тем, что она позволяет прокладывать магистраль в том направлении, как нам это требуется, трубка из стали хороша тем, что позволяет избежать повреждений системы [6 - 9].

#### **Крепежные изделия**

В вакуумной технике самым распространенным материалом для метизов является нержавеющие винты и болты, так как они обладают коррозионностойкими свойствами. В случае магнетронного распыления нержавеющая сталь не магнитная. Это означает, что винты не будут «забирать на себя» линии магнитной индукции.

В таблице 2 представлена сводка элементов и соответствующих им материалов.

Таблица 2.

Материалы деталей магнетронного модуля.

| Элемент                       | Материал                    |
|-------------------------------|-----------------------------|
| Втулки изоляционные           | Ф-4                         |
| Корпус, анод, шайбы прижимные | 12X18H10T / AISi 304 / Д16Т |
| Крепежные изделия             | AISi 304                    |
| Крышка магнитов               | Медь                        |
| Магнитопровод                 | Сталь электротехническая    |
| Магниты                       | NdFeB (N52)                 |
| Тигель                        | Тантал                      |
| Уплотнительные кольца         | ИРП 1345                    |
| Шланг охлаждения водой        | Полиуретан                  |
| Шланг подачи газов            | PTFE                        |

Поскольку модуль магнетрона является источником распыления, который находится в вакууме и служит для формирования зачастую сверхтонких покрытий (единицы нанометров), то для них, как и других внутрикамерных приборов и оснасток применяются специальные требования по шероховатости поверхностей и наименованию материала изделий.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что наибольшую силу магнитного поля создают неодимовые магниты. Правильно выбранные габариты позволяют спроектировать подходящую систему для малогабаритных вакуумных камер. Расчет магнитной системы показал, что разработанная магнитная система эффективнее существующей на 85%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных этапов моделирования магнитной системы ионно-плазменного источника подобраны размерные параметры магнитной системы на постоянных магнитах. Высота магнитов – 25 мм, толщина кольцевого магнита – 12.5 мм, диаметр кольцевого магнита – 65 мм, диаметр центрального магнита – 10 мм, толщина магнитопровода – 5 мм. Предлагаемая магнитная система позволила увеличить величину магнитной индукции на 85 %.

Разработан комплект конструкторской документации для изготовления модуля магнетронного распыления с жидким катодом. Подобраны основные элементы и покупные изделия. Выбраны материалы для изготовления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Знакомство с вакуумно-технологической установкой магнетронного распыления «Caroline D12A» и исследование технологических режимов получения аморфных и поликристаллических слоев неорганических материалов. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ipsi.smr.ru/Lab/CKPO/Nanofot/doc/D12Aposobie.pdf>– Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 01.10.2019).
2. Плешивцев Н. В. Физические проблемы катодного распыления. Институт атомной энергии имени И. В. Курчатова, Москва, 1979. – 90 с.
3. Рогов А. В., Капустин Ю. В., Мартыненко Ю. В. Факторы, определяющие эффективность магнетронного распыления. Журнал технической физики, 2015, том 85, вып. 2. С. 126 – 134.

4. Температура плавления и кипения металлов. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/temperatura-plavleniya-i-kipeniya-metallor-plotnost-i-teploprovodnost> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 20.11.2019).

5. Производство слитков тантала. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.ulba.kz/ru/production3\\_01.htm](http://www.ulba.kz/ru/production3_01.htm) – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 01.12.2019).

6. Таблица совместимости пневматических трубок. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.aircrafter.ru/index.php?option=com\\_content&view=article&id=62&Itemid=75](http://www.aircrafter.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=62&Itemid=75) – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 05.12.2019).

7. Пластики с растворами (Katalog\_Azlon\_2016\_Duran\_EN).pdf

8. Таблица коррозионной стойкости. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://fluid-line.ru/koroziya?sel=27&sel1=0> Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 05.12.2019).

9. Сравнение магнитов. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://magnit96.com/blog/article/sravnenie\\_neodimovyh\\_samarievyh\\_i\\_alnico\\_magnitov/](https://magnit96.com/blog/article/sravnenie_neodimovyh_samarievyh_i_alnico_magnitov/) Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 07.12.2019).

## **МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОСНАТКИ УСТНОВКИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**

### **TECHNOLOGICAL EQUIPMENT MODERNIZATION OF THE VACUUM COATING**

**О.Г.Андреасян** / [ovs.andreasyan@gmail.com](mailto:ovs.andreasyan@gmail.com)

**А.А.Исаева** / [Isaevanastasiya13@gmail.com](mailto:Isaevanastasiya13@gmail.com)

**O.G.Andreasyan, A.A.Isaeva**

МГТУ им. Н.Э.Баумана, г. Москва

*Разработана конструкция модуля термического испарения. Рассмотрены варианты реализации модуля в камере, испарителя, материалы тоководов и испарителя. Проведен расчет сопротивления испарителя.*

*The design of the thermal evaporation module has been developed. Implementation options for the module in the chamber, the evaporator, the materials of the current leads and the evaporator are considered. The evaporator resistance is calculated.*

Ключевые слова: *термическое испарение, тонкие пленки, островковые наноструктуры, вакуум, источник термического испарения, испаритель.*

Key words: *thermal evaporation, thin films, island nanostructures, vacuum, thermal evaporation source, evaporator.*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Островковые тонкие плёнки (ОНС) – это плёнки, рост которых был прекращён на этапе образования островков [1]. Они влекут к себе интерес за счёт особенных свойств, \ связанных с наноразмерностью таких структур в одном из трёх измерений.

Учёные с каждым днём расширяют сферы применения для островковых плёнок. ОНС востребованы в оптике, фотонике, микро- и нанoeлектронике, солнечной энергетике, лазерной технике, медицине, квантовых компьютерах и т. д. [1-3].

Существует несколько методов получения ОНС. Исходя из возможности получения минимальных размеров (до 10 нм), интересна группа методов самоорганизации.

В качестве основного был выбран метод резистивного термического испарения, поскольку он имеет неплохую воспроизводимость, хорошую адгезию к поверхности подложки и достаточно прост в реализации [1].

Работа проводится на базе кафедры «Электронные технологии» МТ11 МГТУ им. Н. Э. Баумана в лаборатории «Элионные технологии» на установке – МВТУ-11-1МС (рис. 1).

Для достижения поставленной цели необходим модуль термического резистивного испарения (ТИ), однако, данная установка не имеет соответствующей технологической оснастки [4].

Ввиду необходимости модуля, а также наличия свободных для его расположения фланцев, был создан проект по разработке модуля ТИ для установки МВТУ-11-1МС.



Рис. 1. Внешний вид установки МВТУ-11-1МС.

**Цель проекта** – спроектировать модуль ТИ для реализации процессов нанесения островковых тонкоплёночных покрытий (ОТП) методом резистивного испарения.

**Задачи проекта:**

- Определиться с расположением модуля на камере;
- Подобрать параметры блока питания;
- Проанализировать и выбрать материалы тоководов и испарителя, а также их тип и габариты;
- Разработать конструкцию модуля;
- Подготовить комплект конструкторской документации;
- Изготовить модуль;
- Произвести сборку и пуско-наладку модуля.



## **ВАРИАНТЫ РАСПОЛОЖЕНИЯ МОДУЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ**

Камера установки МВТУ-11-1-МС оснащена несколькими разъемами для подключения технологических источников (рис. 2). Для анализа принято два свободных разъема для возможной установки модуля термического испарения – на дне камеры справа и нижнее на левой стенке.

Разъем на дне камеры слева не рассматриваем, так как его габариты малы. Модуль ТИ должен находиться на таком расстоянии от подложкодержателя, чтобы была возможность варьировать данным параметром. Ввиду данного фактора верхний разъем на левой стенке к анализу не берем.

Первый анализируемый вариант – разъем внизу камеры справа (рис. 3) встречается чаще остальных. Модуль ТИ 3 оснащен индивидуальной заслонкой 2. Подложки размещаются на подложкодержателе 1.

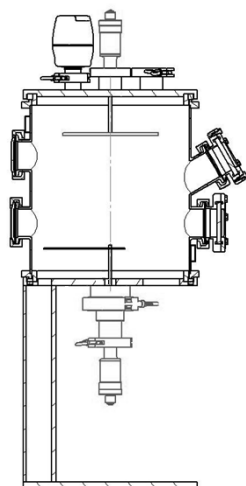


Рис. 2. Камера МВТУ-11-1-МС.

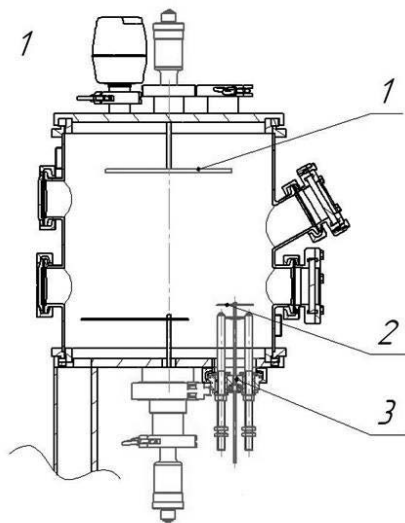


Рис. 3. Первый вариант расположения модуля термического испарения.

На данный момент на установке МВТУ практикуется одновременное использование двух магнетронов, расположенных на внизу камеры. Ввиду этого фактора модуль необходимо убирать из камеры, что неудобно и увеличивает время, затраченное на эксперименты.

Так как в рассматриваемом варианте модуль оснащен индивидуальной заслонкой, то необходимо предусмотреть ввод вращения вала заслонки, что усложняет конструирование модуля и увеличивает его стоимость.

Второй вариант размещения модуля ТИ (рис. 4) встречается на установках реже. Однако, мы избавляемся от потребности убирать источник после его использования. Значит, уменьшается затраченное время на эксперименты.

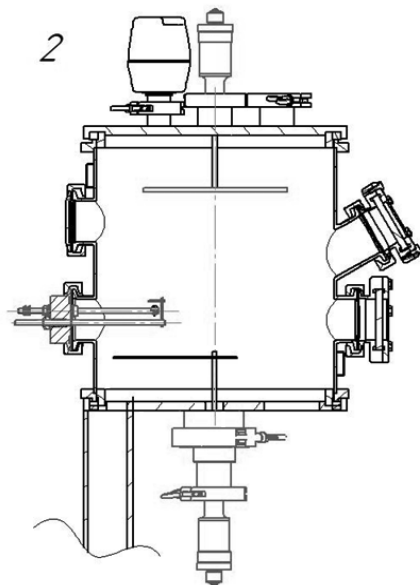


Рис. 4. Второй вариант размещения модуля термического испарения.

Такое положение модуля также предусматривает свою заслонку, ввиду чего вновь необходим ввод вращения, что усложняет конструкцию и увеличивает ее стоимость.

Для решения проблемы второго варианта предложен третий (рис. 5) – модуль остается в камере на том же месте – в левой стенке, но заслонка переносится на вал имеющейся заслонки для магнетронов. Таким образом, нет необходимости в конструировании ввода вращения, ввиду чего упрощается задача конструирования и снижается стоимость изготовления модуля.

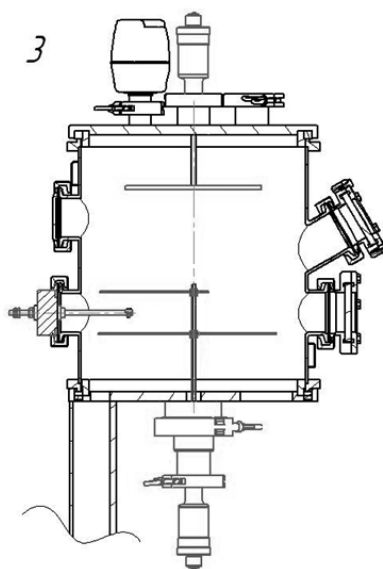


Рис. 5. Третий вариант расположения модуля термического испарения.

Рассмотренные варианты проанализированы в таблице 1.

Таблица 1.

Анализ вариантов расположения модуля

| Характеристика               | Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Простота реализации          | –         | –         | +         |
| Возможность оставлять модуль | –         | +         | +         |
| Стоимость                    | Средняя   | Средняя   | Низкая    |

Из анализа таблицы 1, наиболее подходящим является вариант 3 – расположение модуля в нижнем разъеме левой стенки камеры, при этом заслонка находится на имеющемся вале вращения заслонки магнетрона.

### ПОДБОР ПАРАМЕТРОВ БЛОКА ПИТАНИЯ

В начале работы над проектом, требовалось определиться с необходимой мощностью испарителя, то есть с параметрами блока питания (БП).

БП для модуля термического резистивного испарения будет постоянного тока. Было решено, что ток на токовводах нам нужен около 100 А.

### Проектирование токовводов

Электрические вводы разделяют на несколько групп:

1. Низковольтные (сильноточные и слаботочные)
2. Высоковольтные
3. Высокочастотные

Так как необходимые параметры для модуля термического испарения  $U < 250$  В и  $I < 100$  В, то возьмем низковольтные слаботочные токовводы.

Электрические вводы изготавливают из материалов [5]:

1. Медь
2. Сталь
3. Алюминий
4. Никель
5. Молибден

Основные характеристики материалов вводов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристики материалов токовводов.

| Материал        | Максимальная плотность тока неохлаждаемых вводов, А/мм <sup>2</sup> [5] | Удельная электропроводность, (Ом/м) [6] | Стоимость, руб/кг |
|-----------------|---|---|-------------------|
| Медь            | 3   | $5,96 \cdot 10^7$                       | 300               |
| Сталь 12Х18Н10Т | 1   | $4 \cdot 10^7$                          | 285               |
| Алюминий        | 2   | $3,5 \cdot 10^7$                        | 90                |
| Никель          | 0,8   | $1,43 \cdot 10^7$                       | 700               |
| Молибден        | 1,5   | $1,85 \cdot 10^7$                       | 1250              |

Учитывая плотность тока, проходящего через токоввод при отсутствии охлаждения и удельную электропроводность, наилучший вариант – медь.

## РАСЧЕТ СИЛЫ ТОКА И ЕГО СОГЛАСОВАНИЕ С ГАБАРИТАМИ

Максимальная плотность тока, проходящая через сечение токоввода составляет  $j = 3 \text{ А/мм}^2$ . Примем диаметр токовводов, равным 6 мм, тогда площадь сечения токоввода:

$$S = \pi R^2 = \pi \cdot 3^2 = 28,26 \text{ мм}^2 \quad (1)$$

Плотность тока рассчитывается следующим образом:

$$j = \frac{I}{S}, \quad (2)$$

где  $I$  – сила тока, проходящая через токовводы,  $S$  – площадь поперечного токоввода.

Исходя из формулы (2) и зная максимально возможную плотность тока, можем выразить и найти силу тока:

$$I = jS = 3 \cdot 28,26 = 84,78 \text{ А} \quad (3)$$

Таким образом, максимально возможный ток, проходящий через токовводы примем  $I = 80 \text{ А}$ .

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ ИСПАРИТЕЛЯ

Нагрев и испарение материала осуществляется с помощью испарителя. Резистивные испарители, в зависимости от конструкции, разделяют на несколько типов:

1. Проволочные;
2. Ленточные;
3. Тигельные.

Проволочные испарители (рис. 6) отличаются простотой конструкции и изготовления [7].

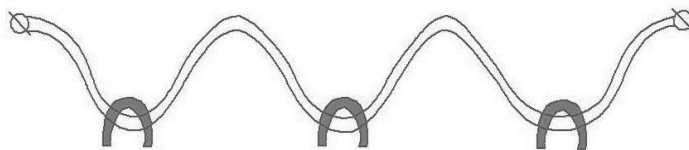


Рис. 6. Проволочный резистивный испаритель.

Данный тип испарителей представляет собой проволоку из молибдена, вольфрама, или тантала. Проволока может принимать разную форму, в зависимости от необходимости – петля, спираль, V-образная форма и т. д.

На проволоку надевается испаряемый материал, к испарителю подается ток и происходит испарение материала и его напыление на подложку. Количество испаряемого материала сравнительно небольшое. При этом возможно испарение только металлов с температурой плавления менее  $1900^\circ\text{C}$ .

Проволочный испаритель является недолговечным, проволока часто рвется во время процесса, однако низкая стоимость компенсирует данный фактор.

Ленточные испарители (рис. 7) изготавливают из тонких листов тугоплавких металлов – вольфрама, тантала, молибдена, также изготавливают из керамики [8].

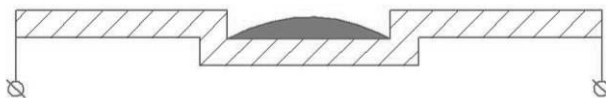


Рис. 7. Ленточный резистивный испаритель.

При использовании рассматриваемого испарителя «лодочка» возможно испарение порошков, диэлектриков, а также металлов с температурой плавления более  $1900^\circ\text{C}$ .

Изготовление «лодочки» несложное – чаще всего штамповкой. Внутри углубления может располагаться большое количество испаряемого материала. Размеры углубления зависят от габаритов модуля, установки и ее мощности.

Ленточный испаритель является более долговечным, чем проволочный, но и его стоимость выше.

Тигельные испарители (рис. 8) изготавливают из таких материалов, как керамика, кварц, тантал, молибден, вольфрам, графит [8].

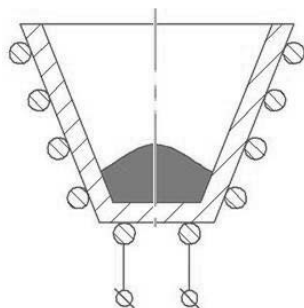


Рис. 8. Тигельный испаритель.

Тигель представляет собой ванную, в которую помещают испаряемый материал. Если тигель изготовлен из непроводящего материала, то для достижения необходимой температуры, применяют отдельный нагревательный элемент, как представлено на рисунке 8 [7].

При использовании испарителей данного типа возможно формирование толстых пленок ввиду возможности размещения в тигле большого количества материала.

В таблице 3 представлен анализ испарителей.

Таблица 3.

Анализ вариантов резистивных испарителей.

| Тип испарителя               | Проволочный                                   | Ленточный   | Тигельный   |
|------------------------------|---|---|---|
| Испаряемые материалы         | Металлы с температурой плавления менее 1900°C | Металлы с температурой плавления менее 1900°C, порошки, диэлектрики |   |
| Материал испарителя          | Молибден, вольфрам, тантал                    |   | Молибден, вольфрам, тантал, керамика, кварц, графит |
| Простота исполнения          | +   | +   | –   |
| Кол-во испаряемого материала | Малое   | Большое   | Большое   |
| Долговечность                | –   | +   | +   |
| Стоимость                    | Низкая  | Средняя   | Высокая   |

Для возможности испарения большого количества материала, при этом учитывая стоимость и простоту исполнения, для дальнейшего оснащения примем ленточный испаритель «лодочка».

### **Варианты материалов ленточных испарителей**

В качестве материала испарителя следует выбирать варианты с наибольшим удельным сопротивлением для достижения необходимого сопротивления при меньших габаритах. В таблице 4 представлены удельные электрические сопротивления материалов, из которых изготавливают ленточные испарители.

Таблица 4.

Удельное электрическое сопротивление материалов ленточных испарителей.

| <b>Материал</b> | <b>Удельное электрическое сопротивление, Ом · м</b> |
|-----------------|---|
| Молибден        | $5,4 \cdot 10^{-8}$                                 |
| Вольфрам        | $5,5 \cdot 10^{-8}$                                 |
| Тантал          | $14,6 \cdot 10^{-8}$                                |

Из таблицы 3 видно, что лучшим вариантом материала является тантал. Так как сопротивление испарителя из выбранного материала будет большим, то «лодочка» будет быстрее нагреваться.

### **Варианты соединения испарителя и токовводов**

Учитывая горизонтальное расположение токовводов, особое внимание стоит уделить соединению испарителя – лодочки и электрических вводов. Были рассмотрены варианты используемых соединений, однако, все они для другого расположения. Анализ вариантов представлен в таблице. Ввиду данного факта, рассматриваем 4 основных варианта.

Вариант 1 (рис. 9) представляет собой лодочку с изогнутыми краями, за счет чего осуществляется фиксация испарителя на токовводах.

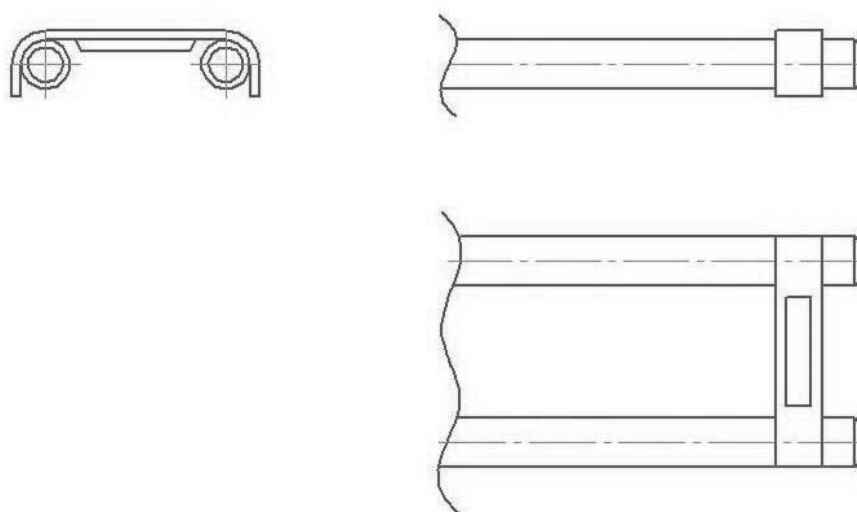


Рис. 9. Вариант 1 соединения испарителя и токовводов.

Данный вариант прост в реализации, но является ненадежным, так как нет дополнительного соединения испарителя и стержня токоввода.

В варианте 2 (рис. 10) соединение составляющих обеспечивается болтом и гайкой. Для реализации в лодочке и токовводах необходимы отверстия. Лодочка выполнена с «утолщениями» на концах – это нужно для понижения плотности тока на этих участках и, как следствие, снижения их нагрева.

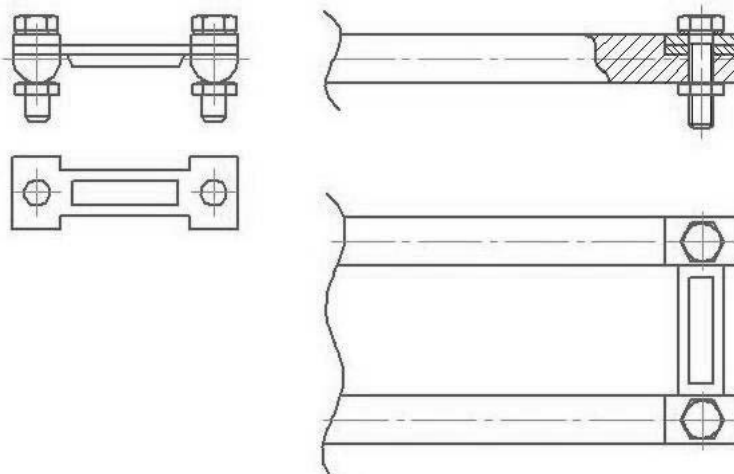


Рис. 10. Вариант 2 соединения испарителя и токовводов.

Для увеличения надежности снимается часть материала стержней токовводов и испаритель устанавливается на ровную площадку, сверху закрепляется планкой.

На рис. 11 приведен вариант исполнения, заключающийся в следующем: на токовводах изготавливаются пазы, в которые встает лодочка. Однако, в местах пазов на вводах будет площадь сечения меньше, и в этом месте токовводы будут нагреваться сильнее, что нам не подходит. Данный вариант дальше не рассматриваем.

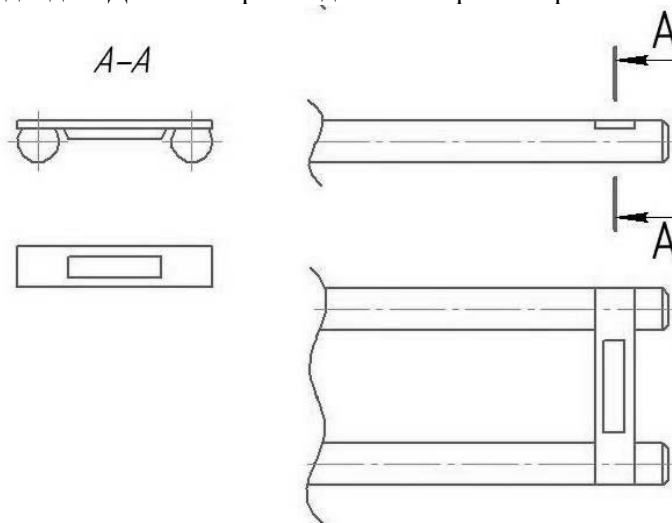


Рис. 11. Вариант 3 соединения испарителя и токовводов.

В варианте 4 (рис. 12) выполнение лодочки представляет собой два основания с отверстиями для последующего соединения с помощью двух болтов и гаек. Также в каждом из оснований есть канавка для токовводов.

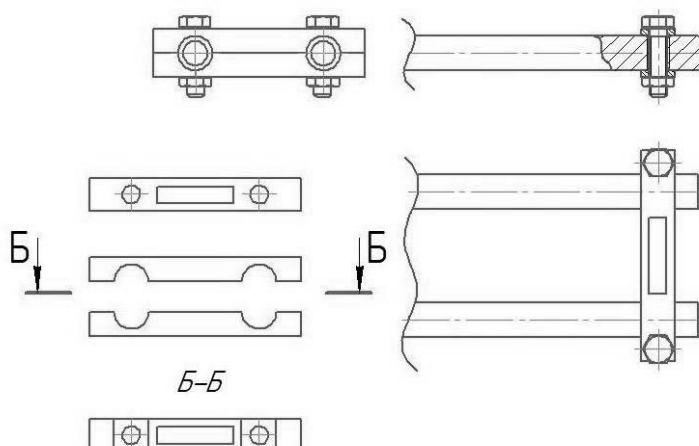


Рис. 12. Вариант 4 соединения испарителя и токовводов.

Вариант 4 сложен в реализации из-за большого количества составляющих, также стоимость варианта будет дороже, чем предыдущие.

В таблице 5 представлен анализ вариантов соединения испарителя и токовводов.

Таблица 5.

Анализ вариантов соединения испарителя и токовводов.

| <b>Характеристика</b>    | <b>Вариант 1</b> | <b>Вариант 2</b> | <b>Вариант 4</b> |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Надежность               | -                | +                | +                |
| Простота реализации      | +                | +                | -                |
| Малое количество деталей | +                | -                | -                |

Наибольшее количество «+» в вариантах 1 и 2. При сравнении вариантов предпочтение отдается второму, так как он является более надежным.

### **Расчет сопротивления испарителя**

Форму лодочки примем как самую распространенную – ступенчатую (рис. 13-14). Главным такой формы является возможность нанесения большого количества материала, а также наибольшее сопротивление непосредственно в области испарения.

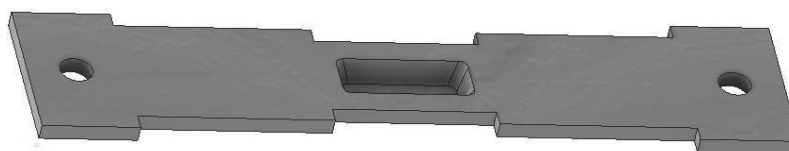
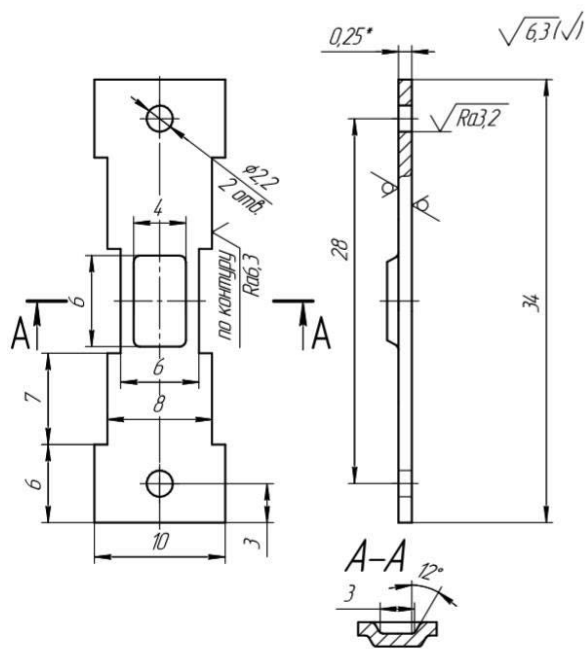


Рис. 13. Лодочка ступенчатой формы.





\* – размер для справок  
1. Неуказанные предельные отклонения размеров H14, h14, IT16/2.  
2. Неуказанные радиусы скругления R=0,5 мм (max).

Рис. 14. Чертёж испарителя «лодочка».

Таким образом, сопротивление испарителя будет рассчитываться из суммарного сопротивления каждой из областей «лодочки»:

$$R = 2R_1 + 2R_3 + R_2, \quad (4)$$

где  $R$  – общее сопротивление испарителя,  $R_1$  – сопротивление первой области испарителя (утолщение размерами 7x8),  $R_2$  – сопротивление второй области испарителя (участок с выемкой под материал),  $R_3$  – сопротивление третьей области испарителя (утолщение размерами 6x10)

Расчет сопротивлений областей «лодочки» будет проводиться по формуле:

$$R = \frac{\rho l}{hb}, \quad (5)$$

где  $\rho = 0,135 \text{ Ом} \cdot \frac{\text{мм}^2}{\text{м}}$  – удельное сопротивление материала «лодочки» – тантала,  $l$  – длина рассматриваемой области испарителя, м,  $h = 0,25 \text{ мм}$  – выбранная толщина испарителя,  $b$  – ширина рассматриваемой области испарителя, мм.

– Расчет сопротивления первой области:

$$R_1 = \frac{\rho l_1}{hb_1} = \frac{0,135 \cdot 0,007}{0,25 \cdot 8} = 472,50 \text{ мкОм} \quad (6)$$

– Расчет сопротивления второй области:

$$R_2 = \frac{\rho l_2}{hb_2} = \frac{0,135 \cdot 0,008}{0,25 \cdot 6} = 720,00 \text{ мкОм} \quad (7)$$

– Расчет сопротивления третьей области:

$$R_3 = \frac{\rho l_3}{hb_3} = \frac{0,135 \cdot 0,006}{0,25 \cdot 10} = 324,00 \text{ мкОм} \quad (8)$$

Расчет общего сопротивления испарителя по формуле (4):

$$R = 2 \cdot 472,50 + 2 \cdot 720,00 + 324 = 2,31 \text{ мОм} \quad (9)$$

Учитывая полученную силу тока в формуле (3) 80 А и сопротивление, рассчитанное в формуле (9), рассчитаем напряжение для понимания вольт-амперной характеристики испарителя:

$$U = IR = 80 \cdot 2,31 \cdot 10^{-3} = 0,2 \text{ В} = 200 \text{ мВ} \quad (10)$$

Таким образом, необходим блок питания, параметры которого позволяют получить ток 80 А при мощности минимум 16 Вт ( $P=I \cdot U$ ).

### ОПИСАНИЕ ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ СХЕМЫ ИЗДЕЛИЯ

Модуль термического испарения (рис. 15-16) основывается на фланце 2 KF50 с двумя отверстиями  $\varnothing 15$ . Медные стержни тоководов 4 размещаются во фланце. В их конструкции предусмотрены канавки под стопорные кольца для упора втулок при затяжке гаек. В качестве изоляторов электрических вводов выбраны капролоновые втулки 1 с внешним диаметром в отверстиях фланца  $\varnothing 14$ . Предусмотрен зазор между втулками и фланцем для возможности выхода газа из конструкции.

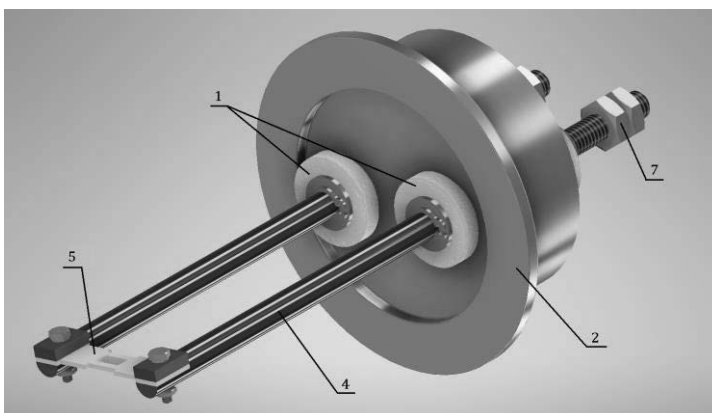


Рис.15. Конструкция модуля термического испарения.

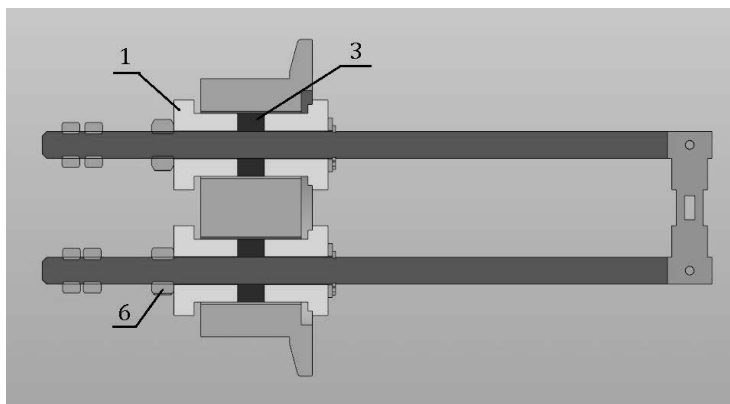


Рис. 16. Сечение модуля плоскостью, параллельной лодочке.

Во втулках 1 предусмотрена «ступенька» со стороны фланца для снижения вероятности возможного короткого замыкания.

В качестве уплотнения применяется резиновое уплотнительное кольцо 3. При затяжке гаек толщина кольца уменьшится примерно на 40%, ввиду этого длина втулок увеличена на 1,5 мм, по сравнению с толщиной фланца.

Между тоководами располагается танталовая лодочка 5, удерживаемая прижимными планками и фиксируемая болтовыми соединениями.

Гайки 6 используется для удержания сборки конструкции. Гайки 7 применяются для фиксирования клемм, проводящих ток.

## **ВЫВОДЫ**

В ходе работ был сконструирован модуль термического резистивного испарения. Проанализированы и выбраны параметры блока питания, а также материалы для тоководов, изоляции и испарителя. Рассчитано ориентировочное сопротивление лодочки.

По завершению подготовки комплекта конструкторской документации, модуль был отдан в производство. В настоящее время все спроектированные детали изготовлены, проводится сборка и пуско-наладка модуля. О результатах пуско-наладки и тестирования будет сообщено в последующих работах.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Сидорова С.В. Обзор методов формирования и моделирование роста островковых наноструктур в вакууме: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.27.06). – М., 2016. – 18 с.

2. Пестовский Ю.С. Получение островковых плёнок золота для высокочувствительного иммуноанализа: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мос. гос. университет, Москва, 2011

3. Квантовая теория за 30 секунд / ред. Б. Клегг, пер. О. Перфильев. – Россия: Гельветика, 2014. – 155 с.

4. NanoElion: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nanoelion.ru/equipment/mvtu-11-1mc/>. – Лаборатория «Элионные процессы и нанотехнологии». – (Дата обращения: 11.02.2020).

5. Вакуумная техника: справочник / К.Е. Демихов, Ю.В. Панфилов, Н.К. Никулин и др. – Москва: Машиностроение, 2009. – 589 с.

6. F(x,y,z): [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.fxyz.ru/справочные\\_данные/электрические\\_свойства\\_веществ/удельное\\_электрическое\\_сопротивление\\_проводников\\_при\\_20\\_с/](https://www.fxyz.ru/справочные_данные/электрические_свойства_веществ/удельное_электрическое_сопротивление_проводников_при_20_с/). – Удельное электрическое сопротивление проводников (при 20°C), справочная таблица. – (Дата обращения: 12.02.2020).

7. FiloGuide: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.philoguides.ru/poluchenie\\_pokritiy\\_rezistivnim\\_iskapreniem-221-1.html](http://www.philoguides.ru/poluchenie_pokritiy_rezistivnim_iskapreniem-221-1.html). – Получение покрытий резистивным испарением. – (Дата обращения: 10.12.2019).

1. ЭлекТрейд-М: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.elm.ru/komponenty-dlya-termicheskogo-iskapreniya.html>. – Резистивные источники термического испарения в вакууме. – (Дата обращения: 10.12.2019). : 10.12.2019).

**МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ  
ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕЧЕНИЙ  
ДВУХАТОМНОГО РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА**

**MICROSCOPIC MODEL OF THE ROTATIONAL EXCITATION AND RELAXATION  
FOR STUDYING RAREFIED DIATOMIC GAS FLOWS**

**А.Н.Якунчиков**<sup>1,2,3</sup>, (ORCID: 0000-0002-8478-7781),  
**В.В.Косьянчук**<sup>1,2,3</sup>, (ORCID: 0000-0002-6990-0221),  
**А.Р.Юлдашева**<sup>1,2</sup>,  
**Н.М.Дорофеев**<sup>1</sup>/ art-ya@mail.ru

**A.N.Yakunchikov** (ORCID: 0000-0002-8478-7781),  
**V.V.Kosyanchuk** (ORCID: 0000-0002-6990-0221),  
**A.R.Iuldasheva**,  
**N.M.Dorofeev**, / art-ya@mail.ru

<sup>1</sup>Механико-математический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup>Институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

<sup>3</sup>Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН, г. Москва

*На основе траекторных молекулярно-динамических расчетов предложена модель возбуждения и релаксации вращательных степеней свободы в двухатомных газах. В предложенной модели расчет параметров молекул после столкновения опирается исключительно на молекулярные параметры сталкивающейся пары. Это позволяет назвать данную модель «микроскопической». Модель успешно протестирована на решении задачи об истечении азота в вакуум двумя методами (DSMC и EDMD).*

*A model of excitation and relaxation of rotational degrees of freedom in diatomic gases is proposed based on the trajectory molecular dynamics calculations. In the proposed model, the calculation of the parameters of molecules after a collision relies solely on the molecular parameters of the colliding pair. This allows us to call this model “microscopic”. The model was successfully tested to solve the problem of nitrogen outflow into vacuum using two methods (DSMC and EDMD).*

Ключевые слова: *истечение азота в вакуум, двухатомный газ, молекулярно-динамические расчеты.*

Key words: *nitrogen outflow, diatomic gases, molecular-dynamic calculations.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Актуальной проблемой в динамике разреженного газа является учет многоатомности молекул, так как в части задач это приводит к существенному отличию результатов от случая течения бесструктурных частиц. Особенно показательными являются задачи об истечении газа в вакуум – в экспериментах получено [1,2], что зависимость поступательных и вращательных температур существенно отличаются от адиабатических зависимостей. Поэтому для корректного описания течения в таких задачах требуется учитывать обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы молекулы, в результате которого распределение энергии по степеням существенно отличается от равновесного. Наиболее часто для этого используется модель Borgnakke-Larsen [3], которую впоследствии улучшил Boyd [4,5] за счет использования зависящего от температуры параметра релаксации. Позже Koura предложил более

детальную статистическую модель [6] (SICS). Сравнение с экспериментальными данными показало [7], что феноменологические модели могут хорошо описывать эксперимент, но за счет подгоночного параметра. При этом, к сожалению, этот подбор зависит от постановки задачи, сжатие или разрежение происходит с газом, насколько система далека от равновесия и т.п. Такой результат ожидаем, так как феноменологические модели пытаются описывать закон изменения микроскопических параметров (энергии внутренних степеней в конкретной паре сталкивающихся молекул) в зависимости от локальных макроскопических параметров. Другими словами, предполагая локальное равновесие. Поэтому данные модели не являются «микроскопическими», то есть описывающими межмолекулярное столкновение на основе параметров двух сталкивающихся молекул. В работах [7,8] сделан вывод, что необходимо описывать перераспределение энергии в терминах микропараметров: хотя бы в зависимости от поступательной, вращательной энергии до столкновения и прицельного расстояния. В связи с этим используемый авторами настоящего исследования метод событийного молекулярно-динамического моделирования (EDMD) [9] идеально подходит для таких задач, т.к. в рамках событийного подхода перечисленные микропараметры полностью детерминированы для каждого столкновения (в отличие от DSMC, где они выбрасываются статистически в предположении равновесного распределения).

### МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИИ

Столкновение двух молекул обычно характеризуется вектором скорости  $\vec{g}$  относительного движения центров масс молекул и энергиями  $e_{in,1}$ ,  $e_{in,2}$  внутренних степеней свободы первой и второй молекулы соответственно. В случае термодинамического равновесия можно получить вид плотности вероятности для модуля вектора относительной скорости  $g$ :  $\rho_g(g) = 2\beta_r^4 g^3 \exp(-\beta_r^2 g^2)$ , где  $\beta_r = \sqrt{m_r/2kT}$ ,  $m_r = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , а  $m_1$ ,  $m_2$  – массы молекул. Введем энергию относительного движения центров масс молекул до столкновения  $e_r = m_r g^2 / 2$ . Несложно получить выражение для плотности вероятности  $e_r$ :  $\rho_{tr}(e_r) = e_r (kT)^{-2} \exp(-e_r/kT)$ . В случае, если у молекулы две вращательных степени, плотность вероятности вращательной энергии  $e_{in,i}$  одной молекулы будет  $\rho_{in,i}(e_{in,i}) = (kT)^{-1} \exp(-e_{in,i}/kT)$ . Тогда плотность вероятности для общей энергии вращательных степеней двух молекул  $e_{in} = e_{in,1} + e_{in,2}$  будет  $\rho_{in}(e_{in}) = (kT)^{-2} e_{in} \exp(-e_{in}/kT)$ .

Как видно, сформулировать корректную микроскопическую модель релаксации энергии при столкновении молекул в терминах  $e_{in,1}$ ,  $e_{in,2}$  и  $e_r$  не представляется возможным, так как равновесные распределения данных параметров зависят от температуры, а пара сталкивающихся молекул «не знает» температуру (и другие моменты функции распределения скоростей) в данной точке пространства. Поэтому авторы предлагают перейти к другой тройке параметров: (1)  $\varepsilon = e_r + e_{in}$  – полная энергия движения двух молекул относительно центра масс системы, которая, как следует из законов сохранения, не меняется при столкновении  $\varepsilon = \varepsilon'$  (штрихом будем обозначать значения соответствующих параметров после столкновения), (2) безразмерная величина  $\gamma_r = e_r/\varepsilon$  и (3) безразмерная величина  $\gamma_1 = e_{in,1}/e_{in}$ . Равновесные плотности вероятности для величин  $\varepsilon$ ,  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  будут

$$\rho_\varepsilon(\varepsilon) = \frac{1}{6(kT)^4} \varepsilon^3 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \rho_r(\gamma_r) = 6\gamma_r(1 - \gamma_r), \rho_1(\gamma_1) = 1.$$

Как видно, равновесные плотности вероятности для  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  не зависят от температуры  $T$  и других моментов функции распределения скоростей, а величина  $\varepsilon$  является инвариантом столкновения. Таким образом, в предложенных терминах появляется возможность корректно сформулировать микроскопическую модель релаксации энергии при межмолекулярном столкновении. Что и было сделано авторами на основе анализа траекторий столкновения молекул азота, которому посвящен следующий раздел.

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТОЛКНОВЕНИЙ

Были проведены молекулярно-динамические (МД) расчеты межмолекулярных столкновений в азоте. Для описания взаимодействия двух молекул азота использовалась поверхность потенциальной энергии (ППЭ), полученная авторами в результате квантово-механических расчетов [10]. Расчеты столкновений проводились при различных прицельных параметрах:  $100K \leq \varepsilon/k \leq 2000K$  с шагом  $100K$ ,  $0A \leq b \leq 6A$  с шагом  $0.2A$ ,  $0.1 \leq \gamma_r, \gamma_1 \leq 0.9$  с шагом  $0.2$ . Для каждой конкретной комбинации  $(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1)$  проводилась серия из 10000 расчетов траекторий, в ходе которой случайным образом варьировались направления моментов инерции и ориентация каждой из молекул до столкновения. Таким образом, в общей сложности был проведен МД расчет 155 миллионов траекторий межмолекулярных столкновений, в результате которого получена статистика для  $\gamma_r', \gamma_1'$  и направления вектора относительной скорости  $\vec{g}'$  после столкновения.

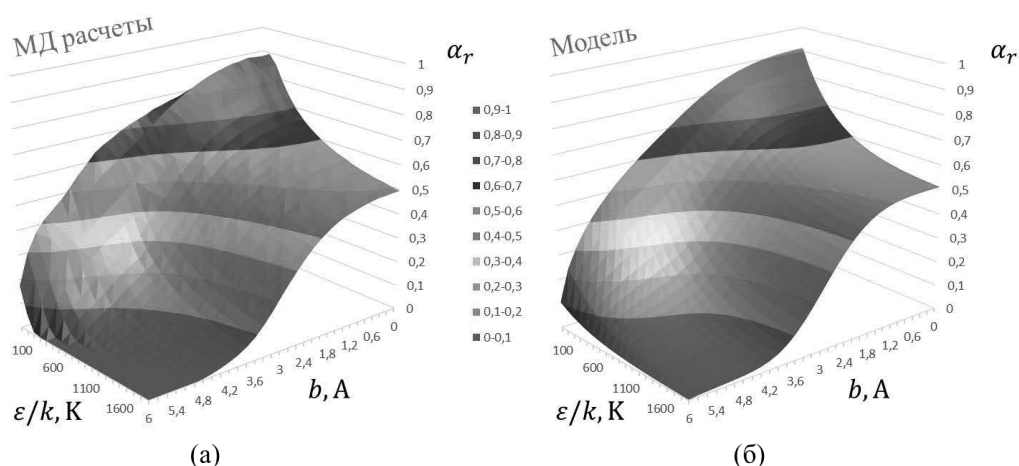


Рис. 1. Зависимость  $\alpha_r(\varepsilon, b)$ : результаты МД расчета (а), предложенная модель (б).

Обработка результатов МД расчетов позволила выявить следующие закономерности изменения параметров  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  при столкновении:

- Зависимость  $(\gamma_r' - \gamma_r)$  от  $(0.5 - \gamma_r)$  при различных  $(\varepsilon, b)$  и осреднении по  $\gamma_1$  практически линейна, но наклон этой зависимости  $\alpha_r$  зависит от  $(\varepsilon, b)$  – вид этой зависимости представлен на рис.1(а).
- Зависимость  $(\gamma_r' - \gamma_r)$  от  $(0.5 - \gamma_r)$  в общем случае не проходит через начало координат для каждого  $b$ . Это означает, что для каждого конкретного прицельного расстояния  $b$  условие детального баланса не выполняется (а выполняется только интегрально для всех  $b$ )
- Зависимость  $(\gamma_1' - \gamma_1)$  от  $(0.5 - \gamma_1)$  при различных  $(\varepsilon, b)$  и осреднении по  $\gamma_r$  так же можно приблизить линейной функцией, ее наклон  $\alpha_1$  зависит от  $(\varepsilon, b)$ , вид зависимости аналогичен  $\alpha_r$ , но количественно они отличаются. Таким образом, можно сделать вывод, что у параметров  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  разные значения коэффициентов релаксации и эти процессы следует рассматривать отдельно.

Зависимость угла отклонения  $\chi$  вектора относительной скорости  $\vec{g}'$  от  $(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1)$  оказалась более сложной для анализа. Характерный вид зависимости  $\chi$  от  $b$  при фиксированных других параметрах представлен на рис.2. Видно, что угол  $\chi$  может уходить в отрицательную область, это объясняется наличием притягивающей части межмолекулярного потенциала. Для иллюстрации, насколько сильно полученные зависимости отличаются от наиболее простых моделей столкновения (HS, VHS, VSS), на рис.1 пунктиром нанесена кривая, соответствующая модели твердых сфер (HS) для азота.

## МОДЕЛЬ СТОЛКНОВЕНИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛ АЗОТА

Авторы предприняли попытку описать перечисленные выше закономерности с помощью математической модели, аналогичной известному ядру рассеяния Максвелла, используемому для описания взаимодействия газа с поверхностью твердого тела. Важным преимуществом такого подхода является автоматическое выполнение условий детального баланса и нормировки для полученной модели, что чрезвычайно важно при ее последующем применении (в противном случае в расчетах может нарушаться термодинамическое равновесие).

Предлагается следующая модель релаксации для расчета изменения  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  при столкновении:

$$R(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1, \gamma_r', \gamma_1') = \left( (1 - \alpha_r(\varepsilon, b))\delta(\gamma_r' - \gamma_r) + \alpha_r(\varepsilon, b)\rho_r(\gamma_r') \right) \times \left( (1 - \alpha_1(\varepsilon, b))\delta(\gamma_1' - \gamma_1) + \alpha_1(\varepsilon, b)\rho_1(\gamma_1') \right),$$

где  $\alpha_r(\varepsilon, b)$  и  $\alpha_1(\varepsilon, b)$  – коэффициенты релаксации для  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  соответственно, зависящие от  $\varepsilon$  и  $b$ . Легко показать аналитически, что  $R(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1, \gamma_r', \gamma_1')$  удовлетворяет условиям детального баланса и нормировки для любых  $\varepsilon$  и  $b$ . Вид функций  $\alpha_r(\varepsilon, b)$  и  $\alpha_1(\varepsilon, b)$  был выбран, исходя из полученных в МД расчетах результатов (см. рис. 1):

$$\alpha(\varepsilon, b) = \alpha_0 q(\varepsilon)w_0(b) + \alpha_\infty(1 - q(\varepsilon))w_\infty(b)$$

где  $q(\varepsilon) = \exp(-\varepsilon/\varepsilon_0)$ ,  $w_0(b) = \sqrt[n]{1 - (b/b_0)^n}$ ,  $w_\infty(b) = \exp(-(b/b_M)^m)$ , а величины  $\alpha_0$ ,  $\alpha_\infty$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $b_0$ ,  $b_M$ ,  $n$ ,  $m$  – набор констант (отличающийся для  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$ ), значения которого выбирались из условия минимизации невязки с результатами МД расчетов, получившиеся значения приведены в Таблице 1. Сама функция  $\alpha_r(\varepsilon, b)$  представлена на рис. 1(б) – видно, что предложенная модель позволяет хорошо описать результаты МД расчетов.

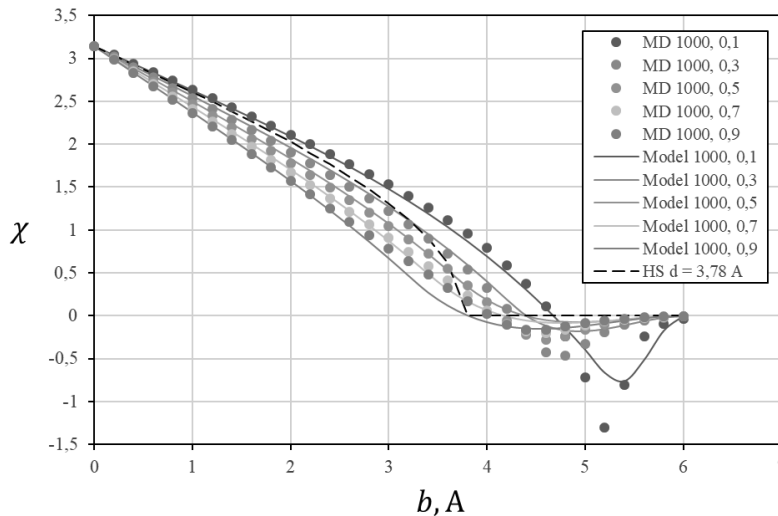


Рис.2. Зависимость  $\chi$  от прицельного расстояния  $b$  при  $\varepsilon/k=1000\text{K}$  при различных  $\gamma_r$ : точки – результаты МД расчета, линии – предложенная модель  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$ , пунктир – модель твердых сфер (HS).

Угол отклонения  $\chi$  вектора относительной скорости  $\vec{g}$  был аппроксимирован следующим образом:

$$\chi(\varepsilon, b, \gamma_r) = \begin{cases} \pi(1 + k_1(\varepsilon, \gamma_r)b^{n_1} + k_2(\varepsilon, \gamma_r)b^{n_2}), & b \leq b_1(e_r) \\ P_3(b), & b_1(e_r) < b \leq b_M \end{cases}$$

где  $b_1(e_r) = (b_M - b_m)\exp(-e_r/e_0) + b_m$ ,  $k_i(\varepsilon, \gamma_r) = k_{i,0} + k_{i,1}\gamma_r + k_{i,2}\varepsilon$ , а  $P_3(b)$  – полином 3 степени, коэффициенты которого однозначно определяются из условий: (1) непрерывности  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$  в точке  $b = b_1(e_r)$ , (2) гладкости  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$  в точке  $b = b_1(e_r)$ , (3)  $\chi(\varepsilon, b_M, \gamma_r) = 0$ , (4)  $\partial\chi/\partial b = 0$  в точке  $b = b_M$ . Величины  $b_m$ ,  $e_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $k_{i,j}$  – набор

констант, значения которых выбирались из условия минимизации невязки с результатами МД расчетов, получившиеся значения приведены в Таблице 2. Средние ошибки определения  $\gamma_r$ ,  $\gamma_1$  и  $\cos\chi$  (по сравнению с результатами МД расчетов) приведены в Таблице 3. На рис.2 получившиеся в результате зависимости  $\chi$  от прицельного расстояния  $b$  при фиксированных  $\varepsilon$  и  $\gamma_r$  нанесены сплошными линиями. Видно, что предложенная модель хорошо на качественном уровне и удовлетворительно на количественном уровне описывает результаты МД расчетов.

Таблица 1.

Значения коэффициентов модели релаксации  $R(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1, \gamma_r', \gamma_1')$

| Функция                    | $\alpha_0$ | $\alpha_\infty$ | $\varepsilon_0/k$ , К | $b_0$ , А | $b_M$ , А | $n$ | $m$ |
|----------------------------|------------|-----------------|-----------------------|-----------|-----------|-----|-----|
| $\alpha_r(\varepsilon, b)$ | 1          | 0.5             | 520                   | 3.15      | 6         | 2   | 4   |
| $\alpha_1(\varepsilon, b)$ | 1          | 0.65            | 460                   | 3.7       | 6         | 4   | 4   |

Таблица 2

Значения коэффициентов модели  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$

| $b_m$     | $\varepsilon_0/k$ , К | $n_1$  | $n_2$     |
|-----------|-----------------------|--------|-----------|
| 3.05      | 329                   | 1      | 4         |
| $k_{1,j}$ | -0.890                | -0.611 | -2.72E-05 |
| $k_{2,j}$ | -0.129                | -0.262 | -4.9E-04  |

Таблица 3

Средние ошибки расчета параметров

| Параметры:                     | $\gamma_r$ | $\gamma_1$ | $\cos\chi$ |
|--------------------------------|------------|------------|------------|
| N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> | 0.060      | 0.054      | 0.060      |

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ В EDMD ИЛИ DSMC РАСЧЕТАХ

Микроскопическая модель столкновений не усложняет алгоритм моделирования течения разреженного газа методами EDMD и DSMC. Наоборот, в предложенной модели упрощается процедура оценки количества необходимых столкновений по сравнению с популярными у исследователей моделями переменных твердых сфер (VHS) и переменных мягких сфер (VSS) – эффективный размер частицы не зависит от относительной скорости молекул, а полагается равным  $b_M$ . Поэтому алгоритм в этой части совпадает с наиболее простой моделью твердых сфер (HS). Когда пара для столкновения выбрана, рассчитываются безразмерные величины  $\gamma_r = e_r/\varepsilon$  и  $\gamma_1 = e_{in,1}/e_{in}$  (это значения до столкновения). После этого в соответствии с описанной выше моделью релаксации  $R(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1, \gamma_r', \gamma_1')$  разыгрываются значения  $\gamma_r', \gamma_1'$  (значения после столкновения). Далее рассчитывается угол отклонения  $\chi$  вектора относительной скорости по введенному выше выражению для  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$ . Полная энергия  $\varepsilon$  молекул относительно центра масс системы в ходе столкновения не меняется:  $\varepsilon = \varepsilon'$ . По параметрам  $(\varepsilon, \gamma_r', \gamma_1', \chi)$  однозначно рассчитываются скорости центров масс и вращательные энергии молекул после столкновения.

Авторами подготовлена и протестирована программная C++ реализация микроскопической модели столкновений, которую можно использовать в DSMC и EDMD расчетах. Несмотря на то, что с алгоритмической точки зрения существенных усложнений нет, вычислительные затраты при использовании новой модели возрастают. Это происходит из-за увеличения эффективного размера частицы (он полагается равным  $b_M$ ), что приводит к заметному увеличению количества обрабатываемых столкновений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы на основе траекторных молекулярно-динамических расчетов (и предшествующих им квантово-механических расчетов потенциалов взаимодействия)



предложили модель возбуждения и релаксации вращательных степеней свободы в двухатомных газах. Важная особенность предложенной модели состоит в том, что для расчета параметров молекул после столкновения не используются значения макропараметров в данной точке пространства, а расчет опирается исключительно на молекулярные параметры сталкивающейся пары. Это позволяет назвать данную модель «микроскопической». Полученная модель межмолекулярных столкновений протестирована на задаче об истечении азота в вакуум, которая решалась двумя методами – DSMC и EDMD. В ближайшем будущем авторы планируют опубликовать аналогичные модели столкновений для (1) молекул кислорода и (2) кислорода с азотом, что позволит проводить моделирование течений воздушной смеси в различных задачах вакуумной техники.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [11] и вычислительных ресурсов МСЦ РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-31-20025.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. P. V. Marrone, Temperature and Density Measurements in Free Jets and Shock Waves, *Phys. Fluids*. 10 (1967) 521. doi:10.1063/1.1762146.
2. H. Mori, T. Niimi, I. Akiyama, T. Tsuzuki, Experimental detection of rotational non-Boltzmann distribution in supersonic free molecular nitrogen flows, *Phys. Fluids*. 17 (2005) 117103. doi:10.1063/1.2130752.
3. C. Borgnakke, P.S. Larsen, Statistical collision model for Monte Carlo simulation of polyatomic gas mixture, *J. Comput. Phys.* 18 (1975) 405–420. doi:10.1016/0021-9991(75)90094-7.
4. I.D. Boyd, Rotational–translational energy transfer in rarefied nonequilibrium flows, *Phys. Fluids A Fluid Dyn.* 2 (1990) 447–452. doi:10.1063/1.857740.
5. I.D. Boyd, Temperature dependence of rotational relaxation in shock waves of nitrogen, *J. Fluid Mech.* 246 (1993) 343–360. doi:10.1017/S0022112093000163.
6. K. Koura, Statistical inelastic cross-section model for the Monte Carlo simulation of molecules with discrete internal energy, *Phys. Fluids A Fluid Dyn.* 4 (1992) 1782–1788. doi:10.1063/1.858400.
7. P. Valentini, C. Zhang, T.E. Schwartzentruber, Molecular dynamics simulation of rotational relaxation in nitrogen: Implications for rotational collision number models, *Phys. Fluids*. 24 (2012) 106101. doi:10.1063/1.4757119.
8. T. Tokumasu, Y. Matsumoto, Dynamic molecular collision (DMC) model for rarefied gas flow simulations by the DSMC method, *Phys. Fluids*. 11 (1999) 1907–1920. doi:10.1063/1.870053.
9. A. Yakunchikov, V. Kosyanchuk, Application of event-driven molecular dynamics approach to rarefied gas dynamics problems, *Comput. Fluids*. 170 (2018) 121–127. doi:10.1016/j.compfluid.2018.05.002.
10. A. Yakunchikov, Potential energy surface of interaction of two diatomic molecules for air flows simulation, *Harvard Dataverse*. (2019). doi:10.7910/DVN/RSKAWD.
11. VI Voevodin et al., Supercomputer Lomonosov-2: Large Scale, Deep Monitoring and Fine Analytics for the User Community, *Supercomput. Front. Innov.* 6 (2019). doi:10.14529/jsfi190201.

## СЕКЦИЯ 2 НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ZnO ПРИ ФИЗИЧЕСКИХ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ МЕТОДАХ СИНТЕЗА**

**STUDY OF THE NUCLEATION AND GROWTH PROCESSES OF ZnO-BASED FUNCTIONAL LAYERS DURING PVD AND CVD METHODS**

**А.Х.Абдуев<sup>1,2</sup> / a\_abduev@mail.ru, А.К.Ахмедов<sup>1</sup>, А.Ш.Асваров<sup>1,3</sup>, А.Э.Муслимов<sup>3</sup>, В.В.Беляев<sup>2,4</sup>, А.С.Борисова<sup>2</sup>, И.А.Финагина<sup>2</sup>, Л.С. Фляжникова<sup>2</sup>, П.С.С.Часилуиса<sup>2</sup>**

**A.Kh.Abduev, A.K.Akhmedov, A.Sh.Asvarov, A.E. Muslimov, V.V. Belyaev, A.S.Borisova, I.A.Finagina, L.S.Flyazhnikova, P.S.S.Chasiluisa**

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, г. Махачкала

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, г. Москва

<sup>3</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

<sup>4</sup>Московский государственный областной университет, г. Москва

*Исследованы и проанализированы процессы формирования функциональных слоев на основе ZnO в качестве компонентов систем отображения информации, солнечных преобразователей и иных приложений. Рассмотрены перспективы их практического использования в устройствах прозрачной (оксидной) электроники. Процессы формирования слоев методами магнетронного распыления рассмотрены в комплексе с характеристиками, составом, стехиометрией распыляемых керамических мишеней.*

*The formation of ZnO-based functional films as components of information display systems, solar cells and other applications are studied and analyzed. The prospects of their practical use in "transparent oxide electronics" are considered. The processes of ZnO thin film deposition by magnetron sputtering methods are considered in combination with the characteristics, composition, stoichiometry of sputtered ceramic targets.*

Ключевые слова: оксид цинка, зарождение, коалесценция, столбчатая структура, межзеренная граница, спекание, мишень.

Key words: ZnO, nucleation, coalescence, columnar structure, grain boundary, sintering, target.

### **ВВЕДЕНИЕ**

На протяжении многих лет оксид цинка остается одним из наиболее перспективных и коммерчески привлекательных материалов прозрачной электроники [1, 2]. Оксидная электроника создает принципиально новые прорывные направления для систем отображения информации новых поколений. Практическое использование сложных оксидов в качестве активных слоев тонкопленочных транзисторов в активноматричных структурах зародило надежды построения систем отображения информации на бескремниевой платформе [3].

Заняв заметное место в индустрии преобразователей солнечной энергии, оксид цинка многие годы не в состоянии составить конкуренцию прозрачным электродам на основе систем  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$  (т.н. ITO) в ЖК (OLED) дисплеях, безраздельно господствующих в этой области и непомерно дорогих. В отличие от ITO характеристики слоев на основе ZnO стремительно деградируют при температурах выше  $230^\circ\text{C}$  в открытой атмосфере.

Многочисленные малодоступные обзоры по маркетинговым исследованиям отмечают в последние годы постепенное снижение интереса к ZnO на фоне растущих ожиданий, связанных, например, с графеном, топологическими изоляторами, иными материалами. Мы полагаем, что ключевыми задачами для реализации потенциальных резервов ZnO и других компонентов оксидной электроники являются:

- для широкого практического применения поли-, нанокристаллических функциональных оксидных слоев в системах отображения информации, солнечных панелях необходимо увеличить стабильность электрических характеристик слоев при эксплуатации устройств в среде, содержащей кислород;
- для предотвращения деградации электропроводности оксидных поли-, нанокристаллических слоев необходимо усовершенствовать кристаллическую структуру слоев с целью устранения путей миграции кислорода к поверхности зерен по межзеренным и межстолбчатым границам.

Ниже приведены результаты выполненных авторами исследований, направленных на достижение указанной цели. Представлены результаты совместных комплексных исследований, выполненных коллективами Института физики ДФИЦ РАН, Института кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Московского государственного областного университета и Российского университета дружбы народов.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ**

### **Исследование условий зарождения и коалесценции центров кристаллизации на структуру нанокристаллических тонких оксидных слоев**

Одним из важных этапов формирования структуры и характеристик слоев, является начальная стадия осаждения, т.е., зарождение центров кристаллизации и их коалесценция. Выполненные авторами исследования показали:

- формирование тонких подслоев методом магнетронного распыления из потока реагентов с содержанием легкоплавкой металлической фазы обеспечивает достижение условий для ранней коалесценции [4];
- в качестве материала подслоев использован ZnO:Ga (5 at.%);
- формирование прозрачных электродов ZnO:Ga (3 at.%) на поверхности подслоев ZnO:Ga (5 at.%) обеспечивает безукоризненное сочетание параметров кристаллических решеток слоя и подслоя;
- ранняя коалесценция центров кристаллизации приводит к уменьшению рельефа подслоя и раннему началу роста основного слоя ZnO:Ga (рис. 1а).

Полученные результаты защищены патентом РФ.

Ниже приведены результаты исследований механизмов зарождения слоев ZnO при магнетронном распылении оксидных мишеней в среде Ag и в процессе химического газового транспорта в потоке водорода. Исследования показали:

- синтез слоев ZnO при магнетронном распылении оксидных мишеней в среде Ag и при газотранспортном осаждении в потоке водорода при температурах подложки выше  $450-500^\circ\text{C}$  приводит лишь к формированию отдельных центров кристаллизации на поверхности подложки окисленного кремния;
- максимальное структурное совершенство слоев ZnO достигается при зарождении на поверхности подложки при температурах около  $450^\circ\text{C}$ , обеспечивающих максимальные длины миграции атомов цинка на поверхностях роста (снижение

температуры зарождения слоев приводит к снижению структурного совершенства, а увеличение – к десорбции цинка с поверхности и прекращению роста);

- создание при температурах около 450°C центров кристаллизации позволяет осуществить последующий рост слоев при температурах вплоть до 800-900°C;
- создание буферного подслоя с толщиной более 50 нм приводит к формированию слоев с преимущественной ориентацией буферного подслоя; при этом высокотемпературная десорбция осаждаемых атомов цинка сдерживается взаимодействием атомов цинка с поверхностью растущего слоя ZnO;
- высокотемпературный синтез слоев ZnO на буферных подслоях ZnO обеспечивает формирование слоев в условиях, близких к равновесным, с высоким структурным совершенством.

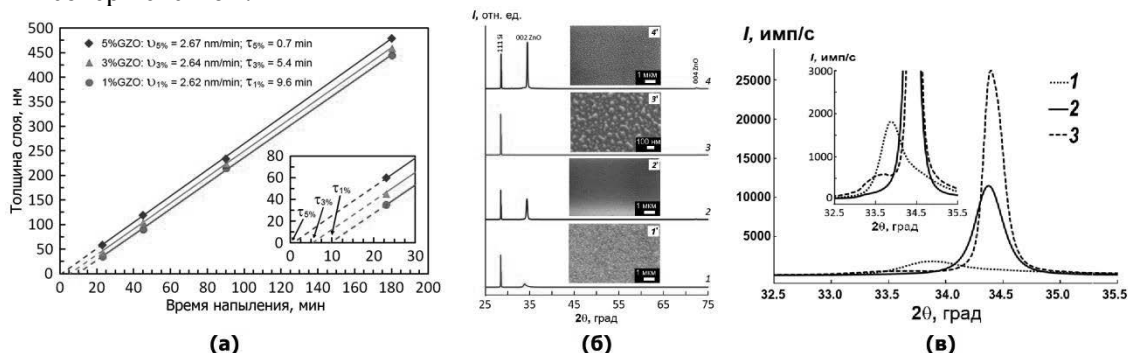


Рис.1. (а) – зависимость толщины пленки GZO с различным уровнем легирования галлием от времени напыления; на вставке представлены линейные аппроксимации на начальных стадиях роста; (б) – дифрактограммы тонкопленочных образцов GZO, осажденных методом магнетронного распыления при температурах 150 (кривая 1), 450 (кривая 2), 800°C (кривая 3), а также образца, полученного при 800°C на подслое, предварительно нанесенном при температуре 150°C (кривая 4); на вставках 1' – 4' приведены соответствующие SEM микрофотографии поверхности тонкопленочных образцов; (в) – профили рефлексов 002 ZnO образцов, синтезированных при температурах 150 (кривая 1), 450 (кривая 2) и образца, полученного при 800°C на подслое (кривая 3)

### Исследование структуры поли-, нанокристаллических слоев на основе ZnO, синтезированных методом магнетронного распыления

Слой GZO. Для совершенствования характеристик прозрачных электродов (TCO) на основе ZnO:Ga (GZO) ведутся активные по оптимизации многочисленных технологических параметров: концентрации галлия, состава газов в камере, давления газа, мощности распыления, состава керамических мишеней и т.д. Однако при промышленном производстве возникают дополнительные ограничения по допустимым температурам, составу газа и т.д. В частности, синтез слоев TCO для C/F должен выполняться при низких температурах [1] для минимизации деструкции нижележащего слоя C/F, а слои для TFT - обеспечивать требуемое качество фотолитографии.

В настоящей работе представлены результаты (рис. 2) исследования характеристик слоев GZO с содержанием галлия от 3 до 6 атомных %, синтезированных методом dc магнетронного распыления керамических мишеней. Результаты исследований показали:

- с ростом температуры синтеза максимальная проводимость слоев GZO достигается при меньших концентрациях галлия;
- изменение проводимости слоев GZO при изменении концентрации галлия коррелирует с соответствующими изменениями интенсивности дифракционного рефлекса (002) и его интегральной ширины;
- оптимальное содержание галлия в мишенях для формирования слоев при температуре подложки 50°C – 5 ат.% Ga, для синтеза при температурах около 280°C – 3 ат.% Ga.

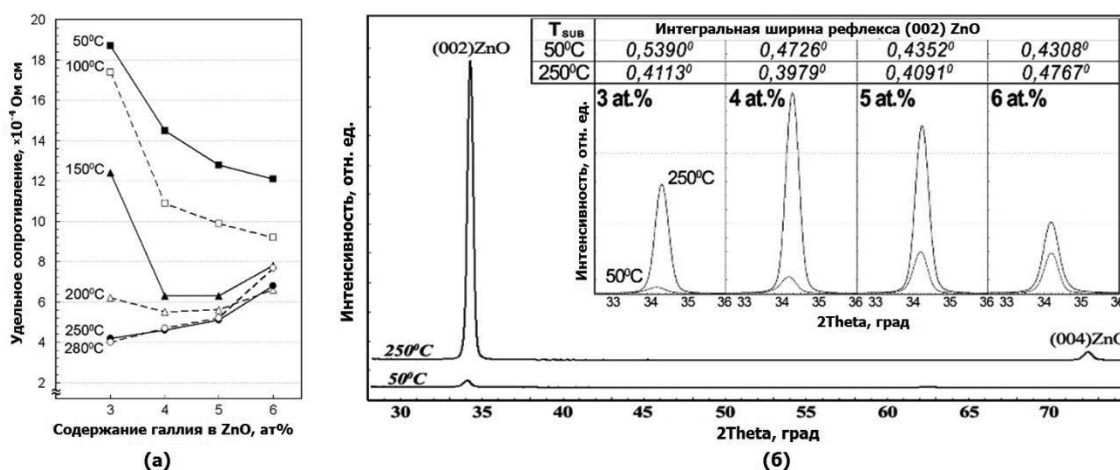


Рис.2. Результаты исследования характеристик слоев GZO с содержанием галлия от 3 до 6 атомных %, синтезированных методом dc магнетронного распыления керамических мишеней.

Слой AZO. Прозрачные электроды ZnO:Al (AZO) с содержанием алюминия около 2 вес. % нашли широкое применение в солнечных панелях, в низкоэмиссионных энергосберегающих покрытиях (low-E) оконного стекла, в различных оптоэлектронных устройствах. Ключевым фактором, определяющим электрические свойства слоев, является структура межзеренных границ (МЗГ). Для оценки состояния МЗГ были выполнены рентгеноструктурные и холловские исследования слоев, синтезированных методом dc магнетронного распыления керамических мишеней AZO с содержанием алюминия до 10 вес.%. Синтез слоев проводился при температурах 50, 200, 400 и 600°C. Анализ результатов (рис. 3) показал:

- керамические мишени AZO с содержанием Al около 1 вес.% представляют собой однофазную систему, в которой алюминий находится в виде примеси замещения;
- при увеличении содержания алюминия на МЗГ формируется фаза шпинели  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ;
- при температурах синтеза 200–400°C максимальная проводимость и подвижность носителей достигаются при содержании Al 2–3 вес.% (при данных температурах алюминий находится в слоях в качестве примеси замещения, что снижает вероятность формирования потенциальных барьеров на МЗГ);
- увеличение температуры от 400 до 600°C приводит к снижению предельной растворимости от 3 до 1 вес.% и формированию на МЗГ потенциального барьера.

Исследования показали, что в силу своей высокой химической активности Al формирует на поверхности роста новые центры кристаллизации. По мере увеличения уровня легирования слоев алюминием до уровня выше 10 вес.% происходит уменьшение размеров зерен вплоть до аморфизации.

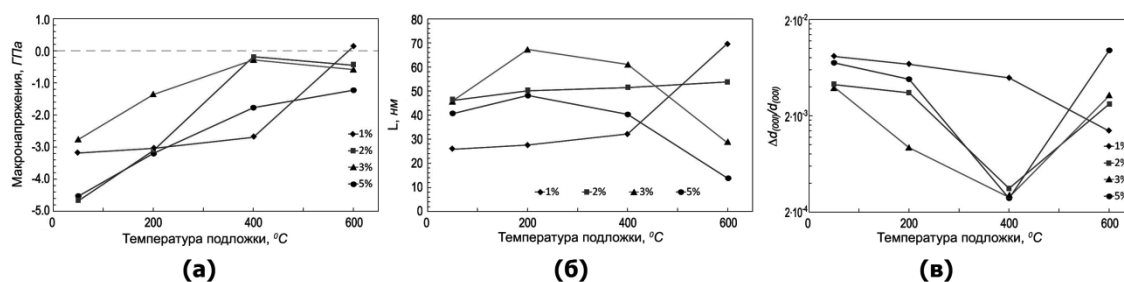


Рис.3. Зависимости макронапряжений (а), среднего размера кристаллитов (б) и микроискажений (в) от температуры синтеза слоев AZO с различным уровнем легирования

### Формирования нанокристаллических слоев со столбчатой структурой

Результаты исследований авторов показывают, что сораспыление мишеней GZO и Zn приводит увеличению подвижности носителей с  $18,7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  до  $33,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  и подавлению роста столбчатых структур при увеличении температуры синтеза от 300 до 500°C. Мы полагаем, что процесс формирования слоев протекает по механизму Вагнера «пар-жидкость-кристалл» с участием легкоплавкой фазы  $\text{ZnO}_{1-x}$ .

Исследования процессов формирования прозрачных слоев на основе ZnO при распылении металлокерамических мишеней GZO–Zn показали:

- распыление мишеней GZO–Zn, при температурах выше 400°C, приводит к увеличению размеров зерен, снижению рельефа поверхности слоев и подавлению роста столбчатых структур в результате увеличения длины миграции атомов на растущей поверхности;
- синтез при температурах выше 200°C приводит к росту вероятности реиспарения цинка и обеспечивает достижение высокого оптического пропускания слоев.

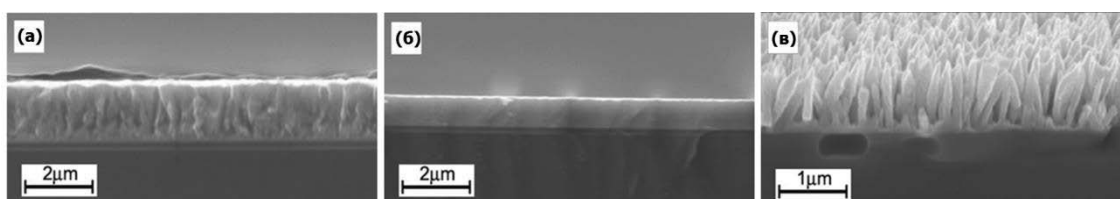


Рис.4. Микрофотографии слоев GZO, полученных сораспылением керамической мишени GZO (3at.%) и металлической мишени Zn при различных температурах: (а) – 300°C; (б) – 500°C; (в) – 800°C.

### Разработка технологий синтеза оксидной керамики методом искрового плазменного спекания

Все исследованные слои были синтезированы путем магнетронного распылением мишеней, изготовленных традиционным двухсторонним прессованием и спеканием в открытой атмосфере [5], а также синтезированных методом искрового плазменного спекания PS (Spark Plasma Sintering). Разработаны и защищены патентами РФ на устройства и способы синтеза мишеней [6], а также на полезные модели [7].



Рис.5. Мишени для магнетронного распыления, синтезированные методом SPS.

### Устранение системы открытых пор в оксидных слоях

В настоящей работе (рис. 6) была предпринята попытка улучшения термостабильности характеристик тонких пленок TCO на основе ZnO. Было показано, что подавление процессов миграции кислорода в пленки ZnO по границам зерен может быть достигнуто следующими способами:

- Внесение в состав потока состава паров цинка. Рост пленки при температуре выше 150°C увеличивает длину миграции атомов вдоль поверхности роста и подавляет образование столбчатых структур при повышении температуры синтеза до 450°C.
- Создание пассивирующих покрытий поверхностей зерен ZnO путем формирования тонкой металлической пленки (In-Sn, In-Ga) на поверхности слоя и последующего отжига.
- Одностадийный синтез структур на основе систем GZO-In, GZO-In-Sn, GZO-In-Ga путем распыления соответствующих композиционных мишеней. При этом создаются условия для образования на поверхности ZnO зерен металлических или частично окисленных оболочек из химически стойкого материала.

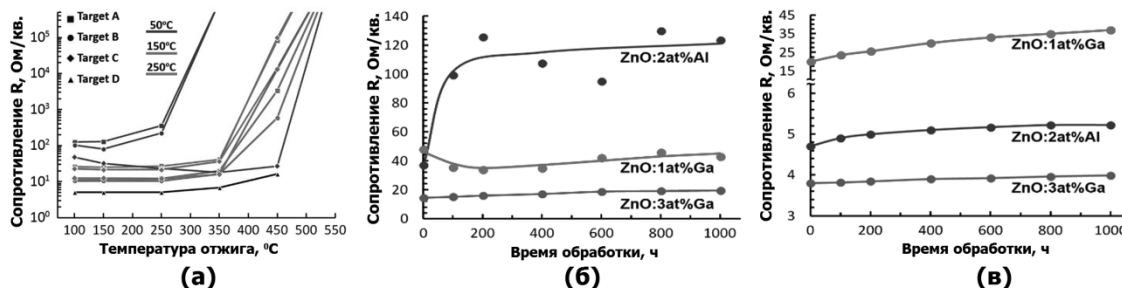


Рис.6. Исследование зависимости сопротивления прозрачных проводящих слоев на основе ZnO от температуры отжига (а). Тестирование стабильности величин сопротивления по стандарту IEC 61646:2005 (1000-часовая обработка при температуре 85°С при влажности 85 %) паров воды) слоев на основе легированного оксида цинка, напыленных при 50°С (б) и 250°С (в)

## ВЫВОДЫ

Разработанные технологии, созданная интеллектуальная собственность и имеющиеся know-how создали реальную платформу для развертывания в России материаловедческой и производственной платформы по производству исходных материалов, а также плоских и трубчатых мишеней для российских потребителей. Создан профессиональный коллектив исследователей и технологов для НИОКР сопровождения работ с привлечением специалистов РАН и ВУЗов.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-07-00760\_А, № 19-07-00537\_А) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M.A. Borysiewicz, ZnO as a Functional Material, a Review, Crystals. 9 (2019) 505.
2. A. Janotti, Ch.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as semiconductor, Prog.Phys. 72 (2009) 126501.
3. J.K. Jeong, The status and perspectives of metal oxide thin-film transistors for active matrix flexible displays, Semicond. Sci. Technol. 26 (2011) 034008.
4. А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, И.К. Камилов, Патент РФ 2531021 «Способ формирования слоев на основе оксида цинка». 20.10.2014. Бюл. № 29.
5. А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, М.Е. Зобов, С.П. Крамынин, Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере, ПЖТФ. 41(3) 2015 42-49.
6. А.Х. Абдуев, М.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, Патент РФ 2704777 «Способ изготовления керамической мишени из порошка». 30.10.2019. Бюл. № 31.
7. А.Х. Абдуев, М.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, Патент РФ 183245 «Пресс-форма». 14.09.2018. Бюл. № 26.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАГНЕТРОННОГО СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ZnO-SnO<sub>2</sub>

### STUDY OF MAGNETRON GROWTH PROCESSES OF MULTILAYERED STRUCTURES BASED ON THE ZNO-SNO<sub>2</sub> SYSTEM

А.Х. Абдуев<sup>1</sup> / [a\\_abduev@mail.ru](mailto:a_abduev@mail.ru), А.К. Ахмедов<sup>1</sup>, А.Ш. Асваров<sup>1,2</sup>, А.М. Зимин<sup>3</sup>,  
С.В. Серушкин<sup>3</sup>

A.Kh. Abduev, A.K. Akhmedov, A.Sh. Asvarov, A.M. Zimin, S.V. Serushkin,

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,  
г.Махачкала

<sup>2</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

<sup>3</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

*Изучены структурные особенности слоев, синтезированных при магнетронном распылении металлической мишени Zn–Sn, керамической мишени ZnO–SnO<sub>2</sub> и металлокерамической мишени (ZnO–SnO<sub>2</sub>)+10 вес.%(Zn–Sn) при температурах подложек 50 и 200°C. Обнаружено явление самоорганизации при магнетронном распылении мишеней Zn–Sn и (ZnO–SnO<sub>2</sub>)+10 вес.%(Zn–Sn). Исследовано поведение промежуточных слоев металла (Me: Zn или Sn) в структурах ZnO/Me/ZnO. Рассмотрены возможные механизмы формирования периодических структур.*

*The structural features of the zinc-tin oxide layers synthesized at substrate temperatures of 50 and 200°C by magnetron sputtering of a Zn–Sn metal target, a ZnO–SnO<sub>2</sub> ceramic target, and a cermet target (ZnO–SnO<sub>2</sub>)+10 weight %(Zn–Sn) were studied. The phenomenon of self-organization was found during magnetron sputtering of the Zn–Sn and ((ZnO–SnO<sub>2</sub>)+10 weight %(Zn–Sn) targets. The behavior of the intermediate layers of the metal (Me: Zn or Sn) in the ZnO / Me / ZnO structures has been investigated. Possible mechanisms of the formation of periodic structures are considered.*

Ключевые слова: ZnO, SnO<sub>2</sub>, мишень, самоорганизация, ионная бомбардировка, плазма.

Keywords: ZnO, SnO<sub>2</sub>, coalescence, target, self-organization, ion bombardment, plasma.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование перспектив использования структур на основе системы ZnO–SnO<sub>2</sub> обусловлено поиском альтернативных материалов для компонентов прозрачной электроники нового поколения [1]. Особый интерес к материалу вызван также и перспективами создания аморфных компонентов с высокой однородностью структуры для компонентов систем отображения информации [2]. Настоящая работа посвящена изучению структурных особенностей формирования слоев на основе системы ZnO–SnO<sub>2</sub> при dc магнетронном распылении металлической Zn–Sn, керамической ZnO–SnO<sub>2</sub> и композитной металлокерамических (ZnO–SnO<sub>2</sub>)+10 вес.%(Zn–Sn) мишеней.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мишени для формирования слоев были получены методом электроискрового плазменного спекания (SPS). Давление прессования составляло 25МПа, скорость выхода на режим – 100°C/мин, длительность процесса спекания 5 минут. Металлическая мишень Zn (50 ат.%)–Sn (50 ат. %) плотностью 6,70 г/см<sup>3</sup> или 98% от теоретической плотности для



данного состава ( $\rho_{\text{теор}} = 7,22 \text{ г/см}^3$ ), была получена при температуре  $400^\circ\text{C}$ . Температура синтеза керамической мишени была выбрана на уровне  $900^\circ\text{C}$ , что обеспечило достижение приемлемой плотности  $5,96 \text{ г/см}^3$  (или 95% от  $\rho_{\text{теор}} = 6,3 \text{ г/см}^3$ ) при минимальной вероятности изменения исходного состава и стехиометрии. Ввиду относительно высокого давления паров цинка для снижения его потери за счет испарения температура спекания металлокерамической мишени была снижена до  $850^\circ\text{C}$ . Плотность композитной металлокерамической мишени составила  $5,95 \text{ г/см}^3$  или 93 % от  $\rho_{\text{теор}} = 6,36 \text{ г/см}^3$ .

Синтез слоев проводился в вакуумной установке ALCATEL, оснащенной магнетронным узлом с диаметром распыляемой мишени 7 см. Распыление керамической и металлокерамической мишеней производилось в атмосфере аргона чистотой 5N, а металлической мишени - в смеси газов  $\text{Ar}+\text{O}_2$  (2:1) и чистого кислорода при рабочем давлении 1Па.

Электронные микрофотографии синтезированных слоев получены с помощью растрового электронного микроскопа (SEM Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Для рентгеноструктурных исследований использован порошковый дифрактометр Empyrean (PANalytical B.V., Нидерланды). Спектральные исследования излучения плазмы магнетронного разряда проведены с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 (Avantes BV, Нидерланды).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены дифрактограммы слоев, синтезированных при магнетронном распылении металлической Zn–Sn, керамической ZnO–SnO<sub>2</sub> и металлокерамической (ZnO–SnO<sub>2</sub>)+10 вес.%(Zn–Sn) мишеней при температурах подложек 50 и  $200^\circ\text{C}$ .

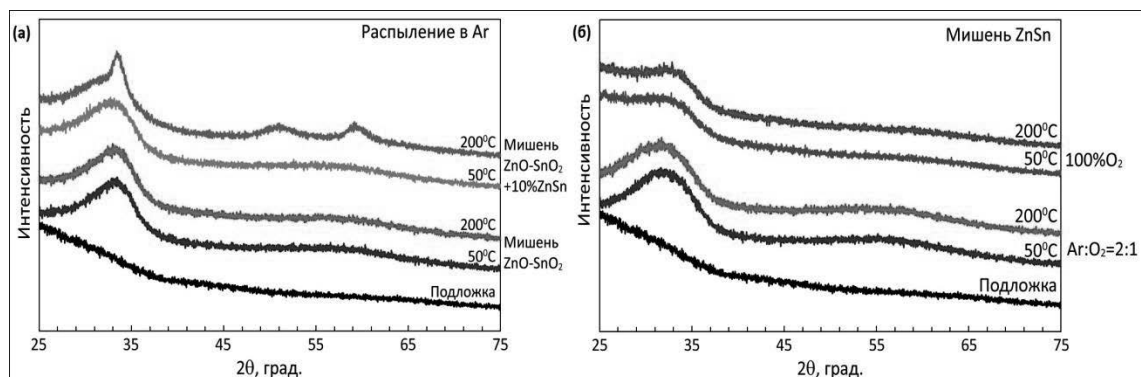


Рис.1. Дифрактограммы слоев, синтезированных при температуре подложек 50 и  $200^\circ\text{C}$ : (а) – при магнетронном распылении металлокерамической (ZnO–SnO<sub>2</sub>)+10 вес.%(Zn–Sn) и керамической ZnO–SnO<sub>2</sub> мишеней; (б) – при магнетронном распылении металлической мишени Zn–Sn в среде O<sub>2</sub> и Ar+O<sub>2</sub>.

Приведенные данные показывают, что распыление мишеней при температурах до  $200^\circ\text{C}$  приводит к формированию аморфных или сильно разупорядоченных структур. Известно, что слои ZnO–SnO<sub>2</sub> с содержанием олова выше 15%, синтезированные при температурах ниже  $250^\circ\text{C}$ , имеют сильно разупорядоченную близкую к аморфной структуре [1,2].

Незначительный рост кристалличности наблюдается лишь в слоях, осаждаемых при  $200^\circ\text{C}$  при распылении композитной металлокерамической мишени и может быть объяснен увеличением длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста при увеличении температуры подложек в условиях дефицита кислорода в составе потока реагентов.

На рис. 2 показаны SEM-микрофотографии поперечных сколов слоев, синтезированных при распылении металлической Zn–Sn, керамической ZnO–SnO<sub>2</sub> и

металлокерамической  $(\text{ZnO-SnO}_2)+10$  вес.%(Zn-Sn) мишеней при температурах подложек 50 и 200°C.

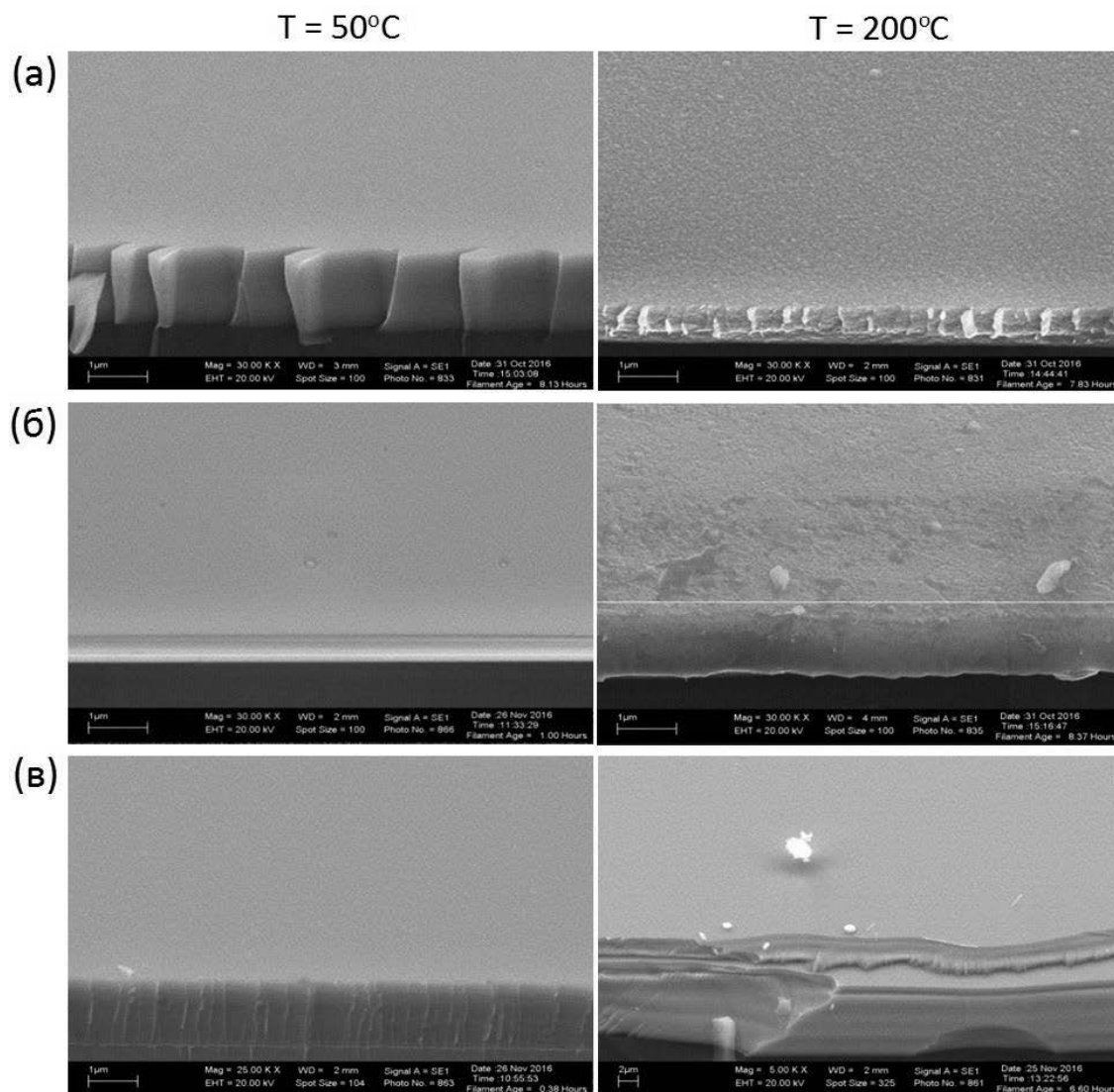


Рис.2. Микрофотографии слоев, синтезированных при температурах подложек 50 и 200°C при магнетронном распылении: (а) – керамической мишени  $\text{ZnO-SnO}_2$  в среде аргона; (б) – металлокерамической мишени  $(\text{ZnO-SnO}_2)+10$  вес.%(Zn-Sn) в среде аргона; (в) –металлической мишени Zn-Sn в среде  $\text{Ar}+\text{O}_2$ .

Поверхность слоев, полученных при распылении керамической мишени  $\text{ZnO-SnO}_2$ , формируемых при комнатной температуре гладкая и однородная без видимых признаков структуризации, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. С ростом температуры синтеза до 200°C поверхность слоев приобретает зернистую структуру с характерным размером элементов 30 – 50нм.

Поперечные сколы слоев, синтезированных при распылении мишени  $(\text{ZnO-SnO}_2)+10$  вес.%(Zn-Sn) при 50°C и мишени Zn-Sn при 200°C, обнаруживают формирование многослойных периодических структур. Период наблюдаемых структур составляет около 100 нм.

О формировании периодических структур при распылении композитных мишеней на основе системы ZnO-SnO<sub>2</sub>, насколько известно авторам, ранее в открытой печати не сообщалось. В исследованиях, посвященных процессам распыления слоев из композитных мишеней Cu-C, сообщалось о наблюдении явлений самоорганизации [3, 4]. Выдвигается

модель, согласно которой формирование периодических структур происходит в результате ионной бомбардировки поверхности, приводящей к образованию аморфного слоя толщиной 3 нм, в котором инициируется пространственно-модулированное фазовое разделение. Показано, что модуляция многослойных слоев индуцируются поверхностным ионным ударом.

Для изучения этого сценария нами было выполнено исследование процессов формирования и отжига трехслойных структур ZnO/Sn/ZnO и ZnO/Sn/ZnO.

Трехслойная тонкопленочная структура ZnO<sub>250нм</sub>/Zn<sub>200нм</sub>/ZnO<sub>250нм</sub> была синтезирована при температуре 50°C путем последовательного dc магнетронного распыления мишеней ZnO и Zn. На рис. 3а приведены SEM микрофотографии поперечных сколов исходной структуры и структур, подвергнутых термообработке в течение 30 минут при температуре 380°C в вакууме и в открытой атмосфере (в). Можно видеть, что в исходной структуре, несмотря на идентичные условия синтеза, верхний слой ZnO существенно отличается по структуре от нижнего: размер столбов верхнего слоя многократно превышает соответствующий размер нижнего. Увеличение размера столбов верхнего слоя ZnO нуждается в интерпретации. Известно, что диаметр столбов в столбчатых тонкопленочных структурах монотонно увеличивается с ростом длины миграции атомов на поверхности роста [5]. Можно предположить, что зарождение верхнего слоя ZnO происходит в условиях диффузии атомов цинка из цинкового подслоя к поверхности роста ZnO. Высокая подвижность атомов цинка на поверхности роста при относительно низкой температуре подложек ( $T_{подл} < -100$  °C) подтверждена в [6].

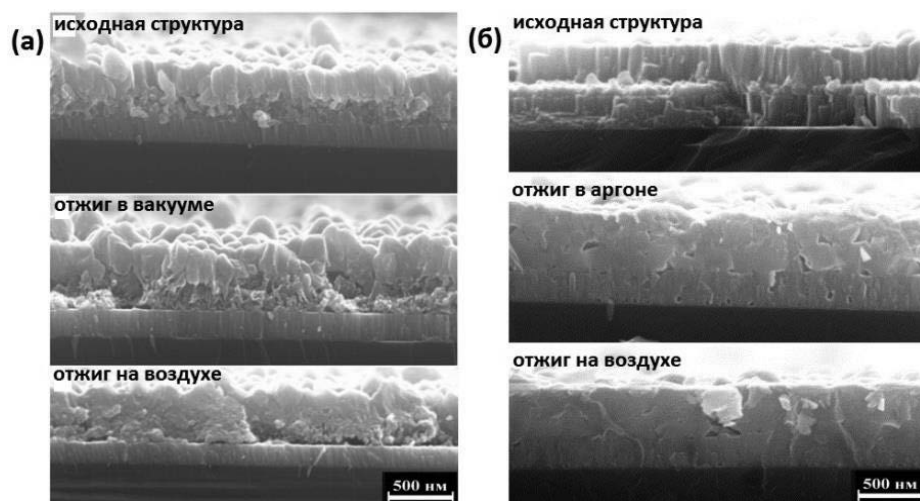


Рис.3. Микрофотографии поперечных сколов исходных и подвергнутых отжигам трехслойных структур ZnO/Zn/ZnO (а) и ZnO/Sn/ZnO (б).

Аналогично была синтезирована и подвергнута отжигам трехслойная тонкопленочная структура ZnO<sub>300 нм</sub>/Sn<sub>100 нм</sub>/ZnO<sub>300 нм</sub> при температуре 50°C путем последовательного dc магнетронного распыления мишеней ZnO и Sn. На рис. 3б приведены микрофотографии поверхностей и поперечных сколов исходной структуры и структур ZnO/Sn/ZnO, подвергнутых термообработке при температуре 800°C в атмосфере аргона и в открытой среде. Из микрофотографий скола исходной структуры можно видеть, что морфология сколов верхнего и нижнего слоев ZnO практически идентична. Изотропный характер трансформации структуры ZnO/Sn/ZnO после отжигов обусловлен тем, что рекристаллизация слоев оксида цинка происходит в условиях наличия на границах зерен ZnO жидкой фазы, формирующейся в результате термодиффузии атомов легкоплавкого олова в верхний и нижний слой ZnO. Дополнительные XRD исследования показали, что в отожженных структурах помимо основной фазы оксида цинка появляется дополнительная фаза шпинели Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

Далее было исследовано излучение плазмы магнетронного разряда при dc магнетронном распылении мишени  $(\text{ZnO}-\text{SnO}_2)+10 \text{ вес.}\%(\text{Zn}-\text{Sn})$ . Целью эксперимента являлось выявление наличия или отсутствия модуляции интенсивностей потоков цинка, олова, кислорода в магнетронной плазме. Выполненные исследования не обнаружили периодического изменения интенсивностей спектральных линий излучения атомов Zn, O и Sn в магнетронном разряде (рис. 4), что может свидетельствовать о постоянстве потоков реагентов, формируемых при распылении мишени. Выполненный эксперимент позволили сделать следующие выводы:

- формирование периодической структуры не обусловлено изменением состава распыляемых материалов;
- наличие в составе потока реагентов паров цинка и олова позволяют сформировать на поверхности роста жидкофазный слой;

Выполненные нами эксперименты с отжигом трехслойных структур показывают, что как и в случае формирования структур Cu-C, в нашем случае на поверхности формируется фаза цинка.

Известно, что приповерхностный слой в результате ионной бомбардировки отрицательными ионами кислорода достигает значительных температур. Можно полагать, что данный разогретый слой является растворителем для молекул ZnO и SnO<sub>2</sub>. Можно предположить, что наблюдаемые периодические структуры формируются в результате некоторых неустойчивостей (автоколебаний), что требует дополнительных исследований.

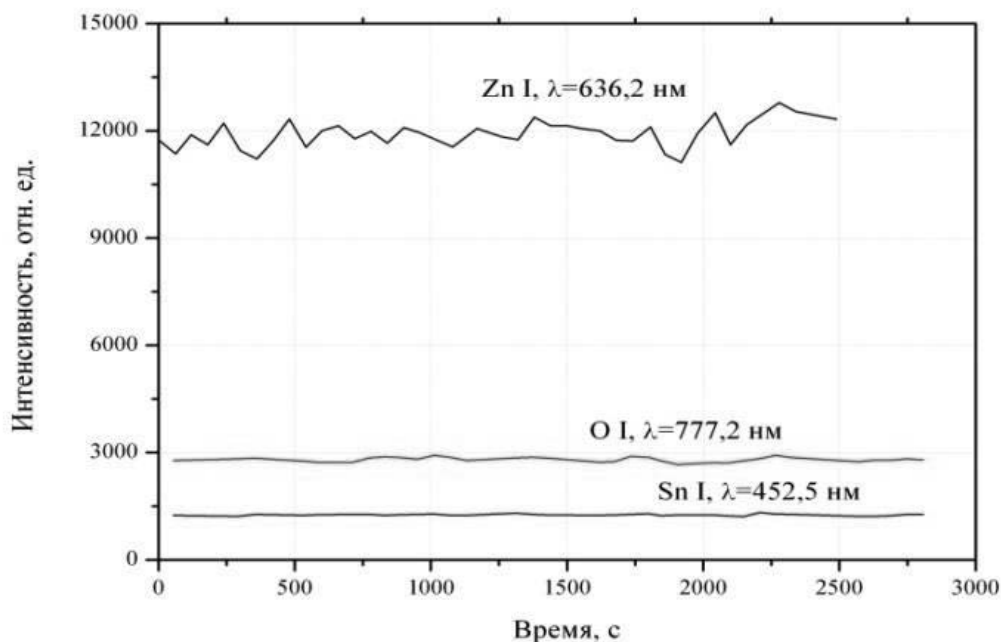


Рис.4. Интенсивность спектральных линий излучения магнетронной плазмы при распылении мишени  $(\text{ZnO}-\text{SnO}_2)+10 \text{ вес.}\%(\text{Zn}-\text{Sn})$ .

## ВЫВОДЫ

Выполненные исследования впервые показали протекание процесса самоорганизации структуры слоев при магнетронном распылении мишеней  $(\text{ZnO}-\text{SnO}_2)+10 \text{ вес.}\%(\text{Zn}-\text{Sn})$ . Анализ полученных результатов позволяет предположить, что формирование периодической структуры обусловлено пространственно-модулированным фазовым разделением, протекающим в условиях ионной бомбардировки и формирования на поверхности роста жидкой металлической фазы.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-07-00760\_A, № 20-02-00373\_A) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. С.А. Белоусов, Многокомпонентные металлооксиды на основе ZnO и SnO<sub>2</sub> для использования в тонкопленочных прозрачных транзисторах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Воронежский государственный технический университет, 2017, 134 с.
2. R. Acharya, Y.Q. Zhang, X.A. Cao, Characterization of zinc-tin-oxide films deposited by thermal co-evaporation, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 6130–6133.
3. W.-Q. Wang, L. Ji, H.-X. Li, X.-H. Liu, H.-D. Zhou, J.-M. Chen, Controllable fabrication of self-organized nano-multilayers in copper–carbon films, *Chinese Physics B*. 28(3) (2019) 036802.
4. W.Y. Wu, J.M. Ting, Comparative study of self-assembling of multilayers using reactive sputter deposition and mass selective ion beam deposition, *Carbon*. 44 (2006) 1210–1217.
5. J. Cho, S.G. Terry, R. Lesar, C.G. Levi, A kinetic Monte Carlo simulation of film growth by physical vapor deposition on rotating substrates, *Materials Science and Engineering: A*. 391 (2005) 390–401.
6. A.K. Abduev, A.K. Akhmedov, A.S. Asvarov, N.M.-R. Alikhanov, R.M. Emirov, A.E. Muslimov, V.V. Belyaev, Gas-phase clusterization of zinc during magnetron sputtering, *Crystallography Reports*. 62 (2017) 133–138.

## МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

### MAGNETRON-LASER FORMATION OF FILM STRUCTURES

**А.П.Бурмаков** (ORCID: 0000-0003-2605-9599) / burmakov@bsu.by

**В.Н.Кулешов** / kuleshov@bsu.by

**А.В.Столяров** / alexei.stoliarov@gmail.com

**И.Н.Пархоменко** (ORCID: 0000-0003-0982-3938) / parkhomenko@bsu.by

**A.P.Burmakov**, (ORCID: 0000-0003-2605-9599)

**V.N.Kuleshov, A.V.Stoliarov, I.N.Parkhomenko**

Белорусский государственный университет, г. Минск, Белоруссия

*Представлен краткий анализ применения комбинированной магнетронно-лазерной технологии для формирования пленочных покрытий на основе углерода, износостойких, светопоглощающих, биосовместимых и смазочных покрытий. Рассматривается методика формирования покрытий типа наночастицы Ag в диэлектрической матрице. Представлены результаты авторских работ по нанесению таких покрытий магнетронно-лазерной технологией. Обсуждаются особенности образования комбинированного потока, структура и оптические характеристики покрытий.*

*A brief analysis of the use of hybrid magnetron-laser technology for the deposition of carbon-based film coatings, wear-resistant, light-absorbing, biocompatible and lubricant coatings has been presented. The method of forming coatings “Ag nanoparticles in a dielectric matrix” has been considered. The results of the author's work on the deposition of such coatings by magnetron-laser technology are presented. The features of the formation of a combined flow, the effect of erosion laser plasma on the characteristics of a magnetron discharge, what results in the formation of a pulsed arc discharge, have been discussed. The effect of laser pulse frequency on the structural properties of coatings (density and sizes of synthesized nanoparticles Ag in TiO<sub>2</sub> matrix) and, in turn, their optical absorption via surface plasmon resonance are presented.*

Ключевые слова: *комбинированная магнетронно-лазерная технология, пленки, наночастицы, наночастицы в матрице.*

Key words: *hybrid magnetron-laser technology, films, nanoparticles, nanoparticles in matrix.*

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени разработан значительный арсенал технологий формирования определенного типа и назначения пленочных структур, каждая из которых нашла свою нишу. Каждая технология в отдельности обладает специфическими характеристиками осаждаемого потока частиц, следовательно, отличительными свойствами пленочных покрытий. Одновременное совмещение различных технологий нанесения пленочных покрытий призвано преодолеть ограничения уже существующих, найти новые возможности и алгоритмы напыления, выращивать пленки с новыми улучшенными и уникальными свойствами.

Среди комбинированных технологий следует отметить гибридную магнетронно-лазерную технологию осаждения (PLDMS). Основной особенностью такого совмещения является то, что формирование покрытий происходит одновременно с помощью двух плазменных потоков, которые существенно отличаются по энергетике и плотности частиц, по временным характеристикам воздействия на подложку и наличию в формируемом покрытии нано- и микроразмерных включений.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Комбинация лазерной и магнетронной плазмы позволяет получать покрытия с уникальными свойствами по причине гибкости параметров каждой из составляющей комбинированного потока. Количество известных исследований по применению PLDMS для осаждения пленочных покрытий немногочисленно по сравнению с количеством работ по формированию пленочных структур каждым методом в отдельности. Основное внимание исследователей, которые использовали технологию PLDMS, было обращено на создание твердых, прочных, устойчивых к механическому воздействию и термостабильных пленочных покрытий на основе углерода. При формировании таких покрытий мишенью для лазерной абляции служит графит, а катодом магнетронного разряда титан или кремний. Используя излучение эксимерного лазера KrF (248 нм) в атмосфере аргона, водорода и смеси аргона с азотом, синтезированы нанокристаллические карбид титана и кремния (TiC, TiC/аморфный C, SiC) [1-6], карбонитрид титана (TiCN), осаждаемый при абляции керамической мишени TiC [2, 3, 7], алмазоподобный углерод (DLC) [5, 8]. Получены покрытия TiC с высокой твердостью, с низким коэффициентом трения и высокой прочностью. Покрытия SiC синтезированы при комнатной температуре, сформированы композитные слои с непрерывно изменяющимся по толщине профилями концентрации титана и углерода [4]. Применение PLDMS позволило получить пленки TiCN не только с улучшенными механическими свойствами и термостабильностью, но и использовать их в качестве промежуточного слоя для улучшения адгезии углеродных пленок. Получены как однослойные пленки, так и многослойные структуры DLC/TiC/Ti путем последовательного формирования слоев [5, 8]. Это привело к значительному снижению внутренних напряжений покрытий.

Эффективность использования магнетронно-лазерной технологии была продемонстрирована при получении покрытий, выполняющих функцию твердых смазочных материалов. Примером является осаждение композитного покрытия путем лазерной абляции керамики TiC и магнетронного распыления Ag [9]. С аналогичной целью комбинированный метод был применен для формирования структуры, образованной лазерной абляцией керамики YSZ (керамика ZrO<sub>2</sub> стабилизированная окислом иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и магнетронным распылением Ag или Mo [10, 11]. Полученные структуры характеризовались как износостойкостью, так и низким коэффициентом трения, высокой прочностью, что делает их привлекательными для аэрокосмических целей. Значительно улучшить функциональные свойства диоксида титана и висмута позволила технология PLDMS, когда керамическая мишень распылялась магнетроном и одновременно облучалась лазером [12]. Возможность получения легированных биосовместимых материалов была показана при создании покрытий DLC, легированных Cr и Ti путем лазерной абляции графита и магнетронного распыления металла [13, 14]. Светопоглощающие покрытия TiO<sub>2</sub>, допированные Bi и Pt, осаждались при распылении керамики TiO<sub>2</sub> и лазерной абляции Bi и Pt [15]. Потенциальное применение таких покрытий — это фотокатализаторы в видимой области солнечного спектра, полученные за счет уменьшения показателя преломления и ширины запрещенной зоны.

В указанных выше работах формирование покрытий в большинстве случаев проводилось при следующих методических условиях: эксимерный лазер KrF (248 нм) с частотой импульсов 2-20 Гц, плотность мощности излучения на мишени  $2 \times 10^8$ - $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, мощность магнетронного разряда 50-200 Вт при диаметре катода 5-7 см, давление рабочих газов 0,2-2 Па.

## **МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ**

В ряду различных пленочных покрытий можно выделить тип покрытий, представляющих собой массив наноразмерных частиц в твердотельной матрице иной химической природы. В частности, это нанокристаллы кремния и германия в оксидной матрице SiO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16]. Большой интерес представляют наноструктуры для

эффективного поглощения света на основе благородных металлов, в первую очередь, на основе наночастиц Ag благодаря появлению в них резонансного поглощения, вызванного поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Методике формирования наночастиц Ag в твердотельных диэлектрических матрицах посвящены работы [17-20]. В [17] структура создавалась путем лазерной эрозии мишени Ag в водный раствор поливинилового спирта и дальнейшего испарения воды с образованием полимерной матрицы. Последовательная эрозия мишени Ag и керамической мишени Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эксимерным лазером ArF (193 нм) позволила получить структуру, представляющую собой наночастицы Ag, покрытые тонким аморфным диэлектрическим слоем [18]. Такая структура формировалась в качестве поглощающего слоя солнечных элементов из халькопирита. Полимерные пленки поливинилбутирала с наночастицами Ag получены в [19] с целью их применения в качестве просветляющих покрытий для кремниевых фотоэлектрических преобразователей. В этой работе синтез наночастиц серебра проводился с помощью методики химического восстановления. Еще одним способом формирования рассматриваемых структур является высокодозная имплантация ионов Ag в поверхностный слой SiO<sub>2</sub> [20].

Работ о применении технологии PLDMS для нанесения диэлектрических пленочных покрытий, содержащих наночастицы Ag, не обнаружено. Ниже кратко рассмотрим некоторые наиболее существенные результаты применения этой технологии, полученные нами в [21-23].

Отличительной методической особенностью формирования рассматриваемого типа покрытий является то, что оксидная матрица TiO<sub>2</sub> осаждалась не путем лазерной эрозии керамической мишени, а путем магнетронного распыления Ti в смеси Ag и O<sub>2</sub>. Причем состав смеси поддерживался на постоянном заданном уровне в реальном масштабе времени с помощью оптической системы, датчиком которой служил малогабаритный спектрометр. Для формирования потока металлических частиц использован двухимпульсный частотный лазер на АИГ:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны 532 нм, длительностью импульсов 12 нс и задержкой между сдвоенными импульсами 0,4 мкс, при которой обеспечивалась максимальное содержание ионов в лазерной плазме. Относительное расположение подложки, магнетрона, лазерной мишени, а также параметры лазерного излучения, магнетронного разряда и давление газа отмечены в [23].

При формировании комбинированного плазменного потока обнаружен ряд закономерностей, связанных с влиянием лазерной плазмы на характеристики магнетронного разряда. Возникновение лазерной плазмы сопровождается резким спадом напряжения горения и ростом тока магнетронного разряда до величин, характерных для дуговых разрядов. При фокусировке лазерного излучения на катод магнетронный разряд переходит в дуговой на 5–30 мкс. Причиной такого перехода является рост проводимости плазмы магнетронного разряда, вызванный попаданием в него расширяющейся лазерной плазмы с относительно высокой степенью ионизации. Следствием такого влияния является дополнительный вклад дугового разряда в оптическую эмиссию плазмы комбинированного потока. При фокусировке лазерного излучения на отдельную мишень изменение характеристик магнетронного разряда менее значительно. Магнетронный разряд переходит в дуговой даже при давлении в вакуумной камере ниже порога горения магнетронного разряда. Обнаружено, что при давлении 10<sup>-3</sup> Па воздействие лазерного излучения на катод магнетрона приводит к формированию дугового разряда длительностью около 10 мкс, который переходит в тлеющий длительностью 200-300 мкс с током и напряжением близкими к этим параметрам для магнетронного разряда в атмосфере аргона при давлении 0,5 Па. В этом случае магнетронный разряд загорается и горит в парах материала катода, образованных лазерным импульсом и следующим за ним дуговым разрядом.

Поскольку катодное пятно импульсного дугового разряда привязано к поверхности распыляемого материала оно может являться дополнительным источником мелкодисперсной капельной фазы в осаждаемой пленке. Подтверждением такого факта служат результаты рентгеноспектрального анализа элементного состава участков



поверхности структуры, нанесенной на кремниевую подложку [23]. Кроме частиц Ag, регистрируемых на фоне титана и кислорода, который формировался при магнетронном осаждении TiO<sub>2</sub>, обнаружены частицы размером около 1 мкм, принадлежащие Ti. Содержание кислорода для таких частиц превышает фоновое значение окружающей TiO<sub>2</sub> матрицы, что указывает на значительное окисление частиц Ti. Повышенное содержание кислорода в месте расположения частиц Ti может быть обусловлено тем, что она образовалась на поверхности катода, который в процессе осаждения TiO<sub>2</sub> частично покрыт окисной пленкой. Кроме этого, на окисление частицы может влиять наличие в вакуумной камере кислорода, приводящего к поверхностному окислению частицы. По сравнению с поверхностной плотностью частиц Ag количество частиц Ti сравнительно мало. Это связано с относительно низкой энергией катодного пятна, которая не превышает 300 Вт при длительности его существования около 5 мкс.

Оптические и структурные свойства оксидных покрытий с частицами Ti и Ag изучались методами оптической, сканирующей электронной микроскопии, спектрофотометрии и атомной силовой микроскопии. Преобладающий размер частиц Ag лежит интервале 20-60 нм с поверхностной плотностью 90-150 на 1 мкм<sup>2</sup>. Эти результаты значительно отличаются от структур с частицами титана, для которых размер составляет 50–150 нм с поверхностной плотностью 10-15 на 1 мкм<sup>2</sup>. Толщины пленок близки и составляют 200-250 нм.

Основной особенностью структур, содержащих частицы Ag в TiO<sub>2</sub>, является наличие четко выраженной полосы поглощения, обусловленной ППР. Обнаружено, что нанесение на поверхность структуры тонкого слоя TiO<sub>2</sub> толщиной 10 нм с целью антикоррозионной защиты увеличивает поглощение полосы ППР примерно на 5 %. На оптические характеристики ППР влияет частота лазерных импульсов, которая определяет плотность металлических частиц в оксидной матрице. Спектры поглощения и пропускания структур Ag в TiO<sub>2</sub> с защитным слоем TiO<sub>2</sub> при частотах лазерных импульсов 1, 2 и 4 Гц и одинаковых остальных параметрах проведения процесса осаждения показали следующее. Величина максимума поглощения растет с 72 % до 97,5 % с ростом частоты импульсов. Полученное максимальное поглощение ППР превышает эту величину для структур, состоящих из наночастиц Ag в матрице из оксида кремния и поливинила [17, 19, 20]. Наблюдаемый сдвиг длины волны максимума поглощения от 450 до 400 нм с ростом частоты импульсов, вероятнее всего, связан с изменением характерного размера наночастиц серебра. Используя результаты [24], где представлена зависимость длины волны максимума поглощения полосы ППР от диаметра частиц серебра, установлено, что размер частиц Ag лежит в интервале от 65 до 30 нм с ростом частоты лазерных импульсов от 1 до 4 Гц. Это достаточно хорошо согласуется с результатами обработки изображений, полученными с помощью атомной силовой микроскопии. Частота лазерных импульсов существенно влияет на величину и ширину полосы пропускания. Минимум пропускания снижается от 13 % до 0,2–0,3 % с ростом частоты лазерных импульсов. Для частоты 4 Гц оптическая плотность в диапазоне 420–520 нм равна 2,6-2,7, что превышает указанные в [17, 19, 20] данные.

Представленные результаты свидетельствуют об эффективности комбинированной магнетронно-лазерной технологии для получения широкого класса пленочных структур, в частности, структур типа наночастицы Ag в матрице TiO<sub>2</sub> с высоким поглощением, вызванным поверхностным плазмонным резонансом.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Voevodin A.A., Prasad S.V., Zabinski J.S. Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82 (2). P. 855–858.
2. Hybrid laser-magnetron technology for carbon composite coating / M. Jelinek [et al.] // Laser Physics. 2009. Vol. 19 (2). P. 149–153.
3. Combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition of carbides and diamond-like carbon films / A.A. Voevodin [et al.] // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69 (2). P. 188–190.

4. KrF laser deposition combined with magnetron sputtering to grow titanium-carbide layers / M. Jelinek [et al.] // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 506. P. 101–105.
5. Plasma study and deposition of DLC/TiC/Ti multilayer structures using technique combining pulsed laser deposition and magnetron sputtering / J. Bulř [et al.] // *Surf. Coat. Tech.* 2005. Vol. 200. P. 708–711.
6. Thin SiC<sub>x</sub> layers prepared by hybrid laser-magnetron deposition / M. Jelinek [et al.] // *Appl. Phys. A*. 2008. Vol. 93 (3). P. 633–637.
7. Thin TiCN films prepared by hybrid magnetron-laser deposition / T. Kocourek [et al.] // *Plasma Process. Polym.* 2007. Vol. 4. P. S651–S654.
8. Voevodin A.A., Donley M.S., Zabinski J.S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review // *Surf. Coat. Tech.* 1997. Vol. 92. P. 42–49.
9. Endrino J.L., Nainaparampil J.J., Krzanowski J.E. Microstructure and vacuum tribology of TiC–Ag composite coatings deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition // *Surf. Coat. Tech.* 2002. Vol. 157. P. 95–101.
10. Growth and characterization of nanocomposite yttria-stabilized zirconia with Ag and Mo / C. Muratore [et al.] // *Surf. Coat. Tech.* 2005. Vol. 200. P. 1549–1554.
11. Plasma diagnostics of hybrid magnetron sputtering and pulsed laser deposition / J.G. Jones [et al.] // *Surf. Coat. Tech.* 2006. Vol. 201. P. 4040–4045.
12. Combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition of TiO<sub>2</sub> and BFCO thin films / D. Benetti [et al.] // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7:2503 (9 p.)
13. Bonding and bio-properties of hybrid laser/magnetron Cr-enriched DLC layers / M. Jelinek [et al.] // *Mat. Sci. Eng. C – Mater.* 2016. Vol. 58. P. 1217–1224.
14. Doped and multilayer biocompatible materials prepared by hybrid laser deposition / M. Jelinek [et al.] // *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinform.* 2018. Vol. 8. P. 252–258.
15. Thin films prepared by a hybrid deposition configuration combining two laser ablation plasmas with one sputtering plasma / L. Escobar-Alarcon [et al.] // *Appl. Phys. A*. 2019. Vol. 126: 57 (8 p.).
16. Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ. 2006. 83 с.
17. Гончаров В.К., Козадаев К.В., Шиман Д.И. Формирование и комплексная диагностика спектрально-морфологических параметров наноразмерной фазы серебра в полимерной пленке // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2010. Т. 77, № 5. С. 732–736.
18. Application of PLD to the production of plasmonic structures containing Ag nanoparticles based on chalcopyrite solar cells / G. Baraldi [et al.] // *Energy Procedia*. 2011. Vol. 10. P. 38–42.
19. Потапов А.Л., Иванов Н.А., Агабеков В.Е. Морфология серебряных наночастиц, сформированных в поливинилспиртовой пленке // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2, №3. P. 24–29.
20. Попок В.Н., Степанов А.Л., Оджаев В.Б. Синтез наночастиц серебра в стеклах методом ионной имплантации и исследование их оптических свойств // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2005. Т. 72, № 2. С. 218–223.
21. Бурмаков А.П., Людчик О.Р., Кулешов В.Н. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение диэлектрических покрытий, содержащих металлические частицы // *Вестн. БГУ. Сер. 1*. 2016. № 2. С. 41–48.
22. Бурмаков А.П., Кулешов В.Н., Прокопчик К.Ю. Особенности формирования комбинированной магнетронно-лазерной плазмы в процессах нанесения пленочных покрытий // *ИФЖ*. 2016. Т. 89, № 5. С. 1281–1287.
23. Бурмаков А.П., Кулешов В.Н., Столяров А.В. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение пленочных плазмонных структур оксида титана с наночастицами серебра // *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2020. Т. 1. С. 54–59.
24. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А Крутяков [и др.] // *Успехи химии*. 2008. Т. 77, № 3. С. 242–265.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ КАТОДОВ С ПОКРЫТИЕМ МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

## SIMULATION OF ION SPUTTERING FOR TECHNOLOGY OF DISPENSER CATHODES WITH PLATINUM GROUP METALS COATING

**А.И.Кузьмичёв** (ORCID: 0000-0003-0087-275X)  
**М.С.Мельниченко** (ORCID: 0000-0002-9461-4913)  
**В.М.Шулаев**

**A.I.Kuzmichev** (ORCID: 0000-0003-0087-275X)  
**M.S.Melnichenko** (ORCID: 0000-0000-0000-0001)  
**V.M.Shulaev**

ООО Научно-производственное предприятие «НИТТИН», г. Белгород

*Рассчитаны коэффициенты распыления Os, Ir, W, Al и их смесей ионами N<sup>+</sup>, средняя энергия распылённых атомов металлов, коэффициенты отражения и глубины внедрения ионов для использования при проектировании распылительных систем, применяемых в технологии металлопористых термокатодов*

*The sputtering coefficients of Os, Ir, W, Al and their mixtures with N<sup>+</sup> ions, the average energy of atomized metal atoms, the reflection coefficients and ion penetration coefficients for use in the design of atomization systems used in the technology of metal-porous thermal cathodes are calculated*

Ключевые слова: *металлопористый термокатод, покрытие осмием иридием, ионы азота, ионное распыление, коэффициент ионного распыления.*

Key words: *dispenser thermionic cathode, cathode with osmium and iridium coating, nitrogen ions, ion sputtering, ion sputtering coefficient.*

### ВВЕДЕНИЕ

Применение металлопористых термокатодов (МПК) в мощных электровакуумных приборах (ЭВП) лучевого типа является устойчивым трендом современной технологии в электронной промышленности [1-3]. Это объясняется такими преимуществами МПК перед традиционными оксидными катодами как повышенный срок службы при высокой плотности тока электронной эмиссии, механическая устойчивость, допускается контакт с атмосферным воздухом. Постоянно возрастающие требования к параметрам ЭВП стимулировали внедрение МПК с тонкоплёночными покрытиями эмитирующей поверхности металлами платиновой группы, в первую очередь плёнками осмия (Os) и (Ir) толщиной до 1 мкм. Во многих работах было показано [2-4], что при наличии таких плёнок уменьшается работа выхода электронов, что позволяет снизить рабочую температуру катода примерно на 100°C.

Базовым методом изготовления МПК с металлическим покрытием является ионное распыление, причём оно применяется многократно [4-7]. Сначала для ионного распыления рабочей поверхности с целью раскрытия поверхностных пор вольфрамовой губки МПК, частично закрытых вследствие завальцовки во время токарной обработки, которая выполняется для придания эмитирующей поверхности специальной формы для лучшей фокусировки электронного пучка. Затем ионное распыление используется для финишных очисток как поверхности распыляемой мишени из металлов платиновой группы, так и

рабочей поверхности МПК, на которое осаждается покрытие. Наконец, ионами распыляют мишень для нанесения распыляемых металлов на рабочую поверхность МПК. Для осуществления описанной технологии чаще всего используют триодные распылительные системы (ТРС), в которых применяют газовый разряд низкого давления ( $< 0,1$  Па) с термокатодом прямого накала [5-10]. Плазма этого разряда служит источником ионов для указанных выше процессов, т.е. одно и то же газоразрядное устройство может обеспечить все виды ионных обработок МПК [5-7]. Однако, применение вольфрамового термокатада в ТРС приводит к возможному загрязнению вольфрамом (W) покрытия и поверхности мишени из-за испарения и ионного распыления материала термокатада [8,11]. Также надо учитывать загрязнения вследствие взаимодействия газоразрядной плазмы со стенками камеры [12]. Всё это должно учитываться при конструировании ТРС.

Было выявлено, что при использовании для распыления ионов аргона наблюдается нестабильность работы ЭВП, вызванная выделением из МПК захваченного аргона, но не удаляемого полностью на операциях термической обработки. Последующее выделение аргона во время эксплуатации ЭВП приводит к электрическим пробоям при высоком рабочем напряжении и крайне нежелательному ионному распылению поверхности МПК и других электродов. Было предложено использовать азот вместо аргона в качестве распыляющего газа, и было установлено, что ЭВП с МПК по “азотной технологии” имеют лучшие характеристики [4,5]. Возможными причинами этого являются меньшие размеры атомов азота и химическое связывание азота, внедрённого в тело катода.

Было установлено, что использование вместо чистого Os его сплава с иридием (Ir) или рутением уменьшает эффект образования интерметаллического соединения  $OsW_2$  и повышает долговечность МПК [4]. Результаты исследований влияния взаимодействия Os с W на характеристики катодов с покрытием осмием также представлены в [13]. Определённую пользу приносит однопроцентная добавка алюминия к плёнке Os+Ir [4].

При конструировании технологических ТРС необходимо прогнозировать параметры процессов ионного распыления, для чего требуется знать, в частности, коэффициенты распыления одноэлементных и многоэлементных мишеней, среднюю энергию распылённых атомов, коэффициент отражения и среднюю энергию атомных частиц (бывших) ионов, обратно рассеянных от распыляемой поверхности, глубину внедрения (имплантации) ионов в катод или покрытие. К сожалению, в литературе практически отсутствуют подобные данные в отношении ионов азота и металлов платиновой группы. Цель данной работы – получение данных о распылении ионами азота  $N^+$  осмия, иридия, вольфрама, алюминия и их смесей методом численного моделирования процесса ионной бомбардировки мишени соответствующего состава. Для этого также экспериментально определяется степень легирования (загрязнение) покрытия вольфрамом.

## **ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОД ЕГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Исследование и моделирование процесса ионного распыления выполнялось на электродной конфигурации, характерной для типовой ТРС [5], упрощённая схема которой представлена на рис. 1. Анод 1 выполнен в виде цилиндрической или прямоугольной трубы. Термокатоды 2 – спирали из вольфрама. Подложка 3 и мишень 4 расположены напротив отверстий в аноде. Катушки 5 генерируют продольное вдоль оси магнитное поле. Рабочим газом служит азот.

В ТРС создаётся магнетронный разряд с двумя термокатадами 2 для получения однородного распределения газоразрядной плазмы (ток разряда – единицы-десятки ампер, напряжение – до 100 В). Давление азота достаточно низкое ( $< 0,1$  Па), так что средняя длина свободного пробега электронов больше межэлектродных расстояний. Ионизация азота осуществляется в основном электронами, эмитируемыми термокатадами 2 и ускоряемыми в прикатодном слое положительного пространственного заряда. Электроны осциллируют между термокатадами 2 вдоль силовых линий магнитного поля, которое образует своеобразную электронную ловушку, не позволяя электронам попасть на анод 1

по кратчайшему пути. В результате формируется протяжённый плазменный столб с необходимой концентрацией ионов вдоль поверхности анодов, подложки и мишени. Как правило, плазма содержит атомарные  $N^+$  и молекулярные  $N_2^+$  ионы. Для определения соотношения концентраций этих ионов следует выполнить специальные масс-спектрометрические измерения.

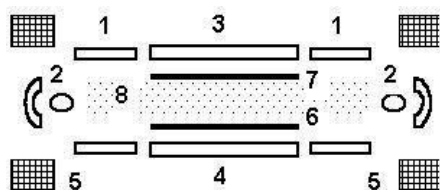


Рис.1. Схема триодной системы распыления. 1 – анод, 2 – термокатоды, 3 – подложка, 4 – мишень, 5 – катушки, 6 и 7 – заслонки, 8 – плазменный столб газового разряда.

Около подложки и мишени, находящихся под отрицательным напряжением  $U$  относительно плазменного столба, формируются слои положительного пространственного заряда. В этих слоях происходит ускорение плазменных ионов азота до энергии  $E_i = eU$ , где  $e$  – заряд электрона (здесь предполагается, что при низких давлениях азота ионы движутся в слоях пространственного заряда без столкновений с молекулами газа, т.е. без потерь энергии). Расчёты будут выполнены при типовых для ТРС значениях  $E_i$ .

Для ионной обработки рабочей поверхности МПК, т.е. подложки 3, на неё подаётся отрицательное напряжение  $U$ , заслонка 7 открывается, а заслонка 6 – закрыта. Во время нанесения металлического покрытия на подложку 3 открыты обе заслонки 6 и 7, а на мишень 4 подаётся отрицательное напряжение  $U$ . Благодаря низкому давлению и небольшому расстоянию между мишенью и подложкой распылённые атомы движутся к подложке практически без столкновений с молекулами азота и без потерь своей начальной энергии. При большой площади мишени имеет место практически параллельный перенос распылённого вещества из центральной зоны мишени в центральную зону подложки, т.е. можно полагать, что количество вещества, наносимого на центральную часть подложки, соответствует количеству распылённого материала с такой же части мишени.

Для исследования и моделирования использовались мишени из чистых металлов (Os, Ir, W, Al) и из смесей Os+Ir, а также Os+Ir+W. В последнем случае введение W в состав мишени моделировало загрязнение мишени и, соответственно, подложки продуктом эрозии (испарения и распыления) вольфрамовых термокатодов 2 (см. рис.1).

Определялся химический состав покрытия, используя метод рентгенофлуоресцентного анализа на кристалл-дифракционном спектрометре "Спрут" СЭФ 01 [14]. Спектры флуоресценции получены путём дискретного сканирования в диапазоне длин волн от 0,35 до 8,5 Å. Неопределённость определения концентрации составляет  $\pm 1$  %.

Характеристики процессов при ионном распылении рассчитывались путём моделирования движения бомбардирующих ионов и атомов отдачи в металлической мишени по методу Монте Карло в приближении линейных каскадов парных столкновений атомных частиц. Расчёты выполнялись с помощью программного кода TRIM [15]. Примеры расчётов, выполненных для объектов, подобных нашему, представлены в [16-18]. Проверка результатов этих расчётов путём сопоставления с известными из литературы данными показала, что они вполне адекватны, поэтому был сделан вывод о применимости TRIM в нашей работе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа покрытия, полученного на дисковом свидетеле ( $\varnothing$  50 мм) из кварцевого стекла на поверхности подложкодержателя

при распылении мишени исходного состава Os(50 %)–Ir(50%) при напряжении на мишени 2,5 кВ, мощности ионизирующего разряда 600 Вт, мощности накала термокатода 600 Вт, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

| Концентрации элементов в покрытии на свидетеле |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|
| Радиус точки измерения на свидетеле, мм        | Os     | Ir     | W      |
|  | вес. % | вес. % | вес. % |
| 20   | 46,9   | 42,7   | 10,4   |
| 15   | 47,3   | 42,2   | 10,5   |
| 10   | 47,0   | 42,4   | 10,6   |
| 5  | 44,6   | 43,6   | 11,9   |
| центр  | 45,7   | 43,1   | 11,2   |

Можно видеть, что коэффициенты распыления осмия и иридия близки друг к другу, т.е. сплав этих металлов распыляется практически конгруэнтно. Также можно видеть, что уровень загрязнения покрытия вольфрамом порядка 10 % т.е. довольно значительный. Это является недостатком ТРС с неэкранированными термокатадами (см. схему ТРС на рис.1). Очевидно, что вольфрам попадает на свидетель непосредственно со стороны термокатодов и в результате его перепыления с поверхности мишени. Также ясно, что из-за удалённости термокатодов механизм переноса атомов W – диффузионный, и вольфрам также конденсируется на других частях ТРС. Если исходить из того, что распылённые атомы W не рассеиваются в газе при движении от мишени до близко расположенного свидетеля, то можно предположить, что уровень загрязнения вольфрамом поверхности мишени – около 5 %.

На рис.2 показаны траектории частиц при ионной бомбардировке мишени и видно, что сравнительно легкие ионы азота проникают на десятки ангстрем вглубь мишени из тяжёлого осмия и сильно в нём рассеиваются. Часть ионов (в виде нейтральных атомов) рассеивается обратно к поверхности и выходит из тела мишени, образуя поток отражённых атомов, летящих в сторону подложки (подобный процесс рассматривался в [16,17]). При многократных столкновениях ионов с атомами мишени генерируются атомы отдачи, которые, сталкиваясь с другими атомами, выталкивают некоторые атомы мишени наружу, генерируя таким образом поток распылённых частиц.

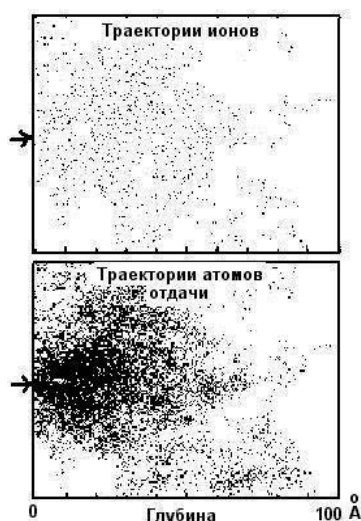


Рис.2. Траектории бомбардирующих ионов  $N^+$  и атомов отдачи (Os) внутри мишени (Os).  $E_i = 2$  кэВ. Стрелки показывают место бомбардировки ионами.

Таблица 2 представляет результаты расчётов для одноэлементных мишеней для отрицательных напряжений, подаваемых на мишени, в диапазоне, представляющих практический интерес для проектирования ТРС. Здесь приняты следующие обозначения:  $S$  – коэффициент ионного распыления, равный отношению количества распылённых атомов мишени, приходящих на один бомбардирующий ион  $N^+$ ;  $E_s$  – средняя энергия распылённых атомов металла;  $R_i$  – коэффициент отражения от мишени ионов (обратного рассеивания бомбардирующих частиц в виде нейтральных атомов);  $L_i$  – средняя глубина проникновения ионов в тело мишени. В случае молекулярных ионов азота  $N_2^+$  для определения коэффициента распыления следует пользоваться данными для иона  $N^+$ , но для половинной энергии ( $0,5eU$ ) и умножить на 2 значение  $S$ . Аналогичным образом следует определять количество отражённых атомов при бомбардировке мишени ионами  $N_2^+$ . Отметим, что отражённые атомы имеют значительную энергию, порядка 30-60 % от энергии бомбардирующих ионов [16,17].

Таблица 2.

Расчитанные параметры ионного распыления одноэлементных мишеней.

| Энергия иона $N^+$ , кэВ | Мишень                     | Os    | Ir    | W     | Al    |
|--------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                          | Энергия поверхн. связи, эВ | 8,13  | 6,9   | 8,68  | 3,359 |
| 0,5                      | $S$                        | 0,400 | 0,555 | 0,307 | 0,608 |
|                          | $E_s$ , эВ                 | 10,8  | 12,1  | 7,7   | 17,6  |
|                          | $R_i$                      | 0,371 | 0,383 | 0,382 | 0,052 |
|                          | $L_i$ , Å                  | 17    | 17    | 18    | 27    |
| 0,8                      | $S$                        | 0,553 | 0,704 | 0,433 | 0,640 |
|                          | $E_s$ , эВ                 | 14,7  | 18,1  | 13,0  | 27,0  |
|                          | $R_i$                      | 0,387 | 0,373 | 0,351 | 0,043 |
|                          | $L_i$ , Å                  | 21    | 21    | 23    | 37    |
| 1,0                      | $S$                        | 0,561 | 0,782 | 0,485 | 0,609 |
|                          | $E_s$ , эВ                 | 19,1  | 21,4  | 16,0  | 24,6  |
|                          | $R_i$                      | 0,371 | 0,348 | 0,350 | 0,046 |
|                          | $L_i$ , Å                  |       |       |       | 43    |
| 1,25                     | $S$                        | 0,703 | 0,916 | 0,633 | 0,680 |
|                          | $E_s$ , эВ                 | 20,7  | 25,9  | 20,7  | 37,0  |
|                          | $R_i$                      | 0,375 | 0,382 | 0,336 | 0,047 |
|                          | $L_i$ , Å                  | 28    | 28    | 31    | 50    |
| 1,6                      | $S$                        | 0,719 | 0,892 | 0,607 | 0,685 |
|                          | $E_s$ , эВ                 | 28,0  | 25,1  | 23,9  | 35,9  |
|                          | $R_i$                      | 0,375 | 0,354 | 0,341 | 0,034 |
|                          | $L_i$ , Å                  | 34    | 33    | 38    | 54    |
| 2,0                      | $S$                        | 0,829 | 1,8   | 0,675 | 0,748 |
|                          | $E_s$ , эВ                 | 30,4  | 32,2  | 28,9  | 50,5  |
|                          | $R_i$                      | 0,341 | 0,347 | 0,356 | 0,047 |
|                          | $L_i$ , Å                  | 47    | 36    | 40    | 55    |
| 2,5                      | $S$                        | 0,939 | 1,240 | 0,784 | 0,797 |
|                          | $E_s$ , эВ                 | 33,2  | 37,1  | 32,4  | 55,4  |
|                          | $R_i$                      | 0,359 | 0,360 | 0,358 | 0,035 |
|                          | $L_i$ , Å                  | 40    | 41    | 44    | 58    |

Таблица 3 и таблица 4 представляют результаты расчётов для двух- и трёхэлементных мишеней. Здесь к ранее описанным обозначениям параметров добавлен парциальный коэффициент распыления  $S_p$ , равный отношению количества распыленных атомов определенного рода, приходящих на один бомбардирующий ион  $N^+$ ; сумма парциальных коэффициентов определяет суммарный коэффициент распыления для данной мишени.

При расчёте характеристик ионного распыления учитывается наличие потенциального барьера на поверхности, который должен преодолеть атом отдачи мишени, чтобы покинуть тело мишени. Этот барьер определяется энергией поверхностной связи, а оценивают её энергией сублимации материала мишени [15,18]. В табл.2 приведены значения энергии для одноэлементных мишеней. При расчётах для многоэлементных моделей пользуются некоей средней энергией поверхностной связи, в нашем случае средней арифметической величиной от суммы энергий для всех элементов, которые содержит мишень. В табл.3 и табл.4 приведены такие значения средней энергии связи.

Таблица 3

Расчитанные параметры ионного распыления двухэлементных мишеней

| Энергия иона $N^+$ , кэВ | Параметр                                      | Состав мишени |       |
|--------------------------|---|---------------|-------|
|                          |   | Os            | Ir    |
| 2,5                      | Содерж. элементов, вес. %                     | 50            | 50    |
|                          | Парциальный. коэфф. распыления, $S_p$         | 0,547         | 0,508 |
|                          | Средняя энергия распыленных атомов $E_s$ , эВ | 17,0          | 18,2  |
|                          | $R_i$   |               | 0,364 |
|                          | $L_i$ , Å                                     |               | 40    |
|                          | Средняя энергия поверхностной связи, эВ       |               | 7,51  |
|                          |   |               |       |
| 1,25                     | Содерж. элементов, вес. %                     | 50            | 50    |
|                          | Парциальный. коэфф. распыления, $S_p$         | 42            | 40    |
|                          | Средняя энергия распыленных атомов $E_s$ , эВ | 12,8          | 10,3  |
|                          | $R_i$   |               | 0,367 |
|                          | $L_i$ , Å                                     |               | 28    |
|                          | Средняя энергия поверхностной связи, эВ       |               | 7,51  |
|                          |   |               |       |
| 1,6                      | Содерж. элементов, вес. %                     | 50            | 50    |
|                          | Парциальный. коэфф. распыления, $S_p$         | 0,455         | 0,419 |
|                          | Средняя энергия распыленных атомов $E_s$ , эВ | 13,8          | 13,9  |
|                          | $R_i$   |               | 0,359 |
|                          | $L_i$ , Å                                     |               | 33    |
|                          | Средняя энергия поверхностной связи, эВ       |               | 7,51  |
|                          |   |               |       |
| 0,8                      | Содерж. элементов, вес. %                     | 50            | 50    |
|                          | Парциальный. коэфф. распыления, $S_p$         | 0,362         | 0,302 |
|                          | Средняя энергия распыленных атомов $E_s$ , эВ | 9,9           | 8,9   |
|                          | $R_i$   |               | 0,387 |
|                          | $L_i$ , Å                                     |               | 21    |
|                          | Средняя энергия поверхностной связи, эВ       |               | 7,51  |
|                          |   |               |       |



Таблица 4.

Рассчитанные параметры ионного распыления трёхэлементных мишеней.

| Энергия иона N <sup>+</sup> , кэВ | Параметр                                      | Состав мишени |       |       |
|-----------------------------------|---|---------------|-------|-------|
|                                   |   | Os            | Ir    | W     |
| 2,5                               | Содерж. элементов, вес. %                     | 45            | 45    | 10    |
|                                   | Парциальный коэфф. распыления, $S_p$          | 0,447         | 0,424 | 0,108 |
|                                   | Средняя энергия распылённых атомов $E_s$ , эВ | 16,2          | 16,7  | 3,5   |
|                                   | $R_i$   |               | 0,361 |       |
|                                   | $L_i$ , Å                                     |               | 42    |       |
|                                   | Средняя энергия поверхностной связи, эВ       |               | 7,90  |       |
| 1,25                              | Содерж. элементов, вес. %                     | 45            | 45    | 10    |
|                                   | Парциальный коэфф. распыления, $S_p$          | 0,306         | 0,343 | 0,063 |
|                                   | Средняя энергия распылённых атомов $E_s$ , эВ | 10,5          | 12,3  | 2,0   |
|                                   | $R_i$   |               | 0,381 |       |
|                                   | $L_i$ , Å                                     |               | 29    |       |
|                                   | Средняя энергия поверхностной связи, эВ       |               | 7,90  |       |
| 2,5                               | Содерж. элементов, вес. %                     | 47,5          | 47,5  | 5     |
|                                   | Парциальный коэфф. распыления, $S_p$          | 0,478         | 0,446 | 0,044 |
|                                   | Средняя энергия распылённых атомов $E_s$ , эВ | 17,7          | 14,17 | 1,1   |
|                                   | $R_i$   |               | 0,348 |       |
|                                   | $L_i$ , Å                                     |               | 41    |       |
|                                   | Средняя энергия поверхностной связи, эВ       |               | 7,90  |       |
| 1,25                              | Содерж. элементов, вес. %                     | 47,5          | 47,5  | 5     |
|                                   | Парциальный коэфф. распыления, $S_p$          | 0,353         | 0,407 | 0,035 |
|                                   | Средняя энергия распылённых атомов $E_s$ , эВ | 10,8          | 12,2  | 0,7   |
|                                   | $R_i$   |               | 0,397 |       |
|                                   | $L_i$ , Å                                     |               | 28    |       |
|                                   | Средняя энергия поверхностной связи, эВ       |               | 7,90  |       |

Во всех проанализированных случаях имеет место отражение от мишени большого количества высокоэнергетичных атомов азота – бывших ионов, испытавших нейтрализацию и потерявших некоторую часть первоначальной энергии во время блуждания в приповерхностном слое мишени. Таблицы показывают, что коэффициент отражения  $R_i = 0,35-0,38$ . Молекулярные ионы  $N_2^+$  при ударе о поверхность не только нейтрализуются, но и диссоциируют на атомы с получением половины первоначальной энергии молекулярного иона. Затем эти атомы самостоятельно перемещаются в теле мишени, приводя к генерации каскадов столкновений между атомами мишени. Некоторая часть атомов отдачи выходит из тела мишени, образуя поток распылённого вещества.

Распылённые атомы обладают энергией, средняя величина которой  $E_s$  – порядка десятков электрон-вольт.

Потоки отражённых атомов азота и распылённых атомов металлов переносят достаточно большую энергию на поверхность подложки, вызывая различные кинетические эффекты, включая нагрев подложки и стимулирование адгезии между наносимыми атомами металлов и подложкой.

Расчёты показывают, что при отрицательном напряжении на мишени около 2,5 кВ интегральный коэффициент распыления металлов платиновой группы ионами азота порядка единицы, т.е. эту величину напряжения можно принять как ориентир для выбора режима электрического питания процесса распыления. В случае загрязнения элементов ТРС продуктом эрозии вольфрамового термокатада, вольфрам будет эффективно распыляться с мишени на подложку, что и было обнаружено при анализе состава покрытия, наносимого в ТРС с незранированными термокатадами.

## **ВЫВОДЫ**

Было выполнено кинетическое моделирование процесса распыления металлов платиновой группы ионами азота и получены количественные данные его характеризующие. Исследования состава получаемого покрытия подтвердило результаты моделирования. Показано, что незранированные термокатады триодной распылительной системы загрязняют вольфрамом мишень и подложку. Это указывает на необходимость экранирования частей распылительной системы от продукта эрозии термокатадов. Полученные данные о характеристиках процесса ионного распыления металлов платиновой группы целесообразно использовать при проектировании систем для нанесения металлических покрытий на металлопористые катоды.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Barker R.J., Luhmann N.C., Booske J.H., and Nusinovich G.S. Modern Microwave and Millimeter-Wave Power Electronics. Wiley-IEEE Press, 2005. 512 p.
2. Капустин В.И. Теория, электронная структура и физико-химия материалов катодов СВЧ-приборов. М.: ИНФРА-М, 2020. 370 с.
3. Дюбуа Б.Ч., Королёв А.Н. Современные эффективные катоды // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2011. Вып. 1 (508). С. 5-24.
4. Козлов В.И. Технология и свойства металлопористых катодов для СВЧ приборов // Обзоры по электронной технике. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1980. Вып. 6 (709). С. 1-65.
5. Иосилевич Л.Ш., Сахаджи Г.В., Сухов В.П., Данилина Е.Е. Автоматизирование технологических процессов ионно-плазменного травления и напыления при изготовлении импрегнированных металлопористых катодов для ламп бегущей и обратной волны // Наука и бизнес: пути развития. 2013. № 10 (28). С. 40-47.
6. Устройство для ионно-плазменного травления и нанесения тонких плёнок: пат. 2540318 Рос. Федерация № 2013112086/02; заявл. 18.03.13; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4. 7 с.
7. Устройство для ионно-плазменного напыления: пат. 2691357 Рос. Федерация № 2018125087; заявл. 09.07.184; опубл. 11.06.19, Бюл. № 17. 7 с.
8. Waite M.M., Shah S.I., Glocker D.A. Sputtering Sources // Society of Vacuum Coaters Bulletin. 2007. Spring. P. 42-50.
9. Kay E., and Coburn J.W. Early example of an interdisciplinary approach in industry: Harold F. Winters's contributions. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. Vol. 35. P 05C101.
10. Greene J.E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. Vol. 35. P. 05C204.
11. Ryden W.D., Bindell J.B., Holschwandner L.H., and Labuda E.F. Reduction of contamination in triode sputtering systems // J. Vac. Sci. Technol. A. 1978. Vol. 15. P. 290-295.

12. Baek K.H., Lee E., Klick M., and Rothe R. Comprehensive understanding of chamber conditioning effects on plasma characteristics in an advanced capacitively coupled plasma etcher. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2017. Vol. 35. P. 021304.

13. Zhou Q., Balk T.J., and Beck M.J. Quantum mechanical investigation of thermionic emission from Os-coated tungsten dispenser cathodes / 2016 IEEE International Vacuum Electronics Conference (IVEC-2016). Monterey, CA, USA. P. 1-2. (doi:10.1109/ivec.2016.7561810).

14. Mikhailov I.F., Baturin A.A., Mikhailov A.I., and Fomina L.P. Perspectives of development of X-ray analysis for material composition // *Functional Materials*. 2016. Vol. 23. Iss. 2. P. 5-14.

15. Экштайн В. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1995. 321 с.

16. Kuzmichev A., Perevertaylo V., Tsybulsky L., and Volpian O. Characteristics of flows of energetic atoms reflected from metal targets during ion bombardment // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. Vol. 729. P. 012005.

17. Кузьмичёв А.И., Бабинов Н.А., Лисенков А.А. Плазменные эмиттеры источников заряженных и нейтральных частиц. Киев: Аверс, 2016. 181 с.

18. Lorenz R., O'Sullivan M., Sprenger D., Lang B., and Mitterer C. Chemical composition and properties of MoAl thin films deposited by sputtering from MoAl compound targets. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2017. Vol. 35. P. 041504.

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ

## ANALYTICAL ACCOMPANIMENT OF THE FUEL ROD CLADDING PRODUCTION TECHNOLOGY

**В.К.Егоров**<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0001-6697-560X), / egorov@iptm.ru

**Е.В.Егоров**<sup>1,2,3</sup>, **Б.А. Калинин**<sup>4</sup>, **Д.А. Сафоков**<sup>4</sup>

**V.K.Egorov**<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0001-6697-560X),

**E.V.Egorov, B.A.Kalin, D.A.Safokov**

<sup>1</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, г. Черноголовка, Московская обл.

<sup>2</sup>Институт радиотехники и электроники РАН, г. Москва

<sup>3</sup>Финансовый университет при правительстве РФ, г. Москва

<sup>4</sup>Московский инженерно-физический институт, г. Москва

*В работе дана краткая характеристика технологии изготовления оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), ориентированных на водо-водяные энергетические реакторы (ВВЭР) с температурой теплоносителя 300-350 °С, и указаны предполагаемые направления ее модификации. Обсуждается методическая база, развитая на основе ионно-пучковых и рентгеновских методов диагностики материалов, которая позволяет характеризовать параметры внешней и внутренней поверхности оболочки ТВЭЛа без изменения её формы. Приведены экспериментальные данные, показывающие эффективность предлагаемого аналитического комплекса для характеристики поверхностных слоев оболочки ТВЭЛов.*

*The work presents short characteristic of the fuel rod cladding production technology oriented on its application for the water-moderated water-cooled power reactors with coolant temperature range 300-350 °C. The experimental background is discussed for study of inner and external surfaces of the fuel rod cladding without its form variation based on ion beams and X-ray material diagnostic method. Experimental data manifested efficiency of the offered analytical equipment for the cladding characterization is presented.*

Ключевые слова: оболочки тепловыделяющих элементов, водо-водяные энергетические реакторы, методы диагностики материалов.

Key words: water-moderated water-cooled power reactors, fuel rod cladding, material diagnostic method.

### ВВЕДЕНИЕ

Основу современной ядерной энергетики составляют ядерные реакторы, функционирующие с использованием потоков тепловых нейтронов – так называемые водо-водяные энергетические установки. Наибольшее распространение получили подобные установки, работающие при температуре в активной зоне реактора 300-350 °С. В этих условиях перегретая водо-паровая смесь, с одной стороны, является переносчиком тепловой энергии от тепловыделяющих элементов, расположенных в ядерном реакторе, ко второму водяному контуру, обслуживающему парогенератор, а с другой – представляет собой среду для замедления нейтронного потока. Сами тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) в этих установках играют роль преобразователей энергии, выделяемой в

результате ядерных реакций, в тепло. Выделение тепла происходит в результате торможения в материале топливных таблеток ядерных осколков, возникающих в процессе распада ядер урана или тория под действием потока тепловых нейтронов. Эта энергия, через оболочку ТВЭЛа, забирается омывающим ее теплоносителем. Принципиально конструкция тепловыделяющего элемента достаточно проста. Он состоит из тонкостенной оболочки, в которую помещается ядерное топливо. Наиболее часто тепловыделяющие элементы имеют цилиндрическую форму небольшого диаметра, в которой в качестве оболочки применяются тонкостенные трубки. Материалом ядерного топлива для таких ТВЭЛов является окись урана, приготавливаемая в форме таблетки с центральным отверстием. Продольное сечение тепловыделяющих элементов подобной конструкции показано на рис. 1. Несмотря на внешнюю простоту, технология изготовления ТВЭЛов является сложной многофункциональной процедурой с набором определенных требований к выбору материала оболочки и последовательности подготовительных мероприятий, гарантирующих ее механическую, коррозионную и радиационную устойчивость в процессе длительной эксплуатации в качестве составляющих устройств ядерных реакторов.

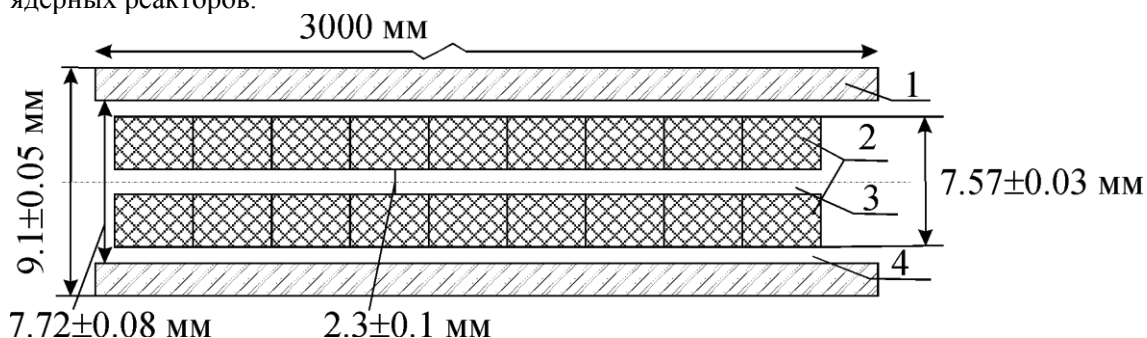


Рис.1. Продольное сечение элемента ТВЭЛа водо-водяного ядерного реактора. 1. Металлическая оболочка ТВЭЛа; 2. Таблетка ядерного топлива; 3. Технологическое отверстие в таблетках; 4. Зазор между оболочкой и топливными таблетками, заполняемый  $^4\text{He}$  под давлением.

Важнейшим требованием к выбору материала для построения оболочки ТВЭЛа является максимально низкий уровень поглощения нейтронов. Экспериментальные исследования показали, что малым сечением захвата нейтронов характеризуются ядра атомов магния, алюминия и циркония [1]. Не менее важными факторами является теплопроводность и механическая устойчивость конструкции ТВЭЛа. Степень коррозионной стойкости оболочки тепловыделяющего элемента полностью определяется свойствами ее внешней и внутренней поверхностей. Вследствие широкой номенклатуры требований, предъявляемых к материалу оболочки ТВЭЛов, конкретный выбор оказывается компромиссным. Так оказалось, что по комплексу характеристик наиболее подходящим материалом для производства оболочек ТВЭЛов водо-водяных ядерных реакторов с рабочей температурой активных зон 300-350°C, является цирконий, легированный небольшим количеством ниобия [2].

Технология изготовления тонкостенных трубчатых оболочек из этого материала достаточно трудоемка [3]. Во-первых, исходный Zr должен быть очищен от примесей, особенно от присутствия гафния. Во-вторых, процедура получения тонкостенных труб большой длины должна обеспечить неизменностью толщины стенок на всей ее длине при гомогенности структуры и состава материала. Далее, в процессе проведения мероприятий по повышению коррозионной устойчивости, внутренней и внешней поверхностей его оболочки, процедура их модификации должна сохранить неизменность свойств по всей длине устройства. На современном этапе развития техники водо-водяных ядерных реакторов проблема долговременной коррозионной устойчивости оболочек ТВЭЛов стала

одним из главных препятствий к повышению их эффективности. Поэтому предпринимались попытки имплантационной [4] и диффузионной [5] модификации поверхности оболочек тепловыделяющих элементов, а также использования различных антикоррозионных покрытий [6].

В то же время технология модификации поверхностей оболочки ТВЭЛов, так и изучение поверхностных слоев оболочек тепловыделяющих элементов, отработавших полный радиационный цикл, требует наличия аналитического сопровождения для их элементной и структурной диагностики без изменения формы элементов оболочки. В работе предполагается методическая база обеспечения такого сопровождения, основанная на комплексном использовании ионно-пучковых и рентгеновских методов исследования материалов.

### **ИОННО-ПУЧКОВЫЕ И РЕНТГЕНОВСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛА**

Аналитическая диагностика пленочных покрытий материальных объектов и модифицированных различными способами их поверхностных слоев может выполняться целым рядом диагностических методов [7-12]. Их выбор определяется, с одной стороны, задачами элементного и структурного анализа, а с другой – ожидаемой толщиной покрытий или глубиной модификации поверхности. Задача повышения коррозионной устойчивости оболочек ТВЭЛов предполагает проведение как модификации внешних и внутренних поверхностей на глубину от нескольких нанометров до нескольких микрометров, так и разработку технологий получения защитных покрытий толщиной несколько микрометров. При этом предполагается выполнение элементной и структурной диагностики модифицированных областей без изменения формы трубчатых оболочек. Высокоэффективный элементно-размерный анализ пленок и поверхностных слоев материалов наноразмерных толщин возможен с помощью метода резерфордского обратного рассеяния (РОР) высокоэнергетических потоков ионов гелия и водорода на исследуемых объектах [13]. Реализация этого метода возможна в рамках использования ионно-пучковых аналитических комплексов, примером которого является установка Сокол-3 [14]. Метод ориентирован на определение элементного концентрационного профиля распределения элементов по толщине поверхностного слоя материала на глубину до 2 микрометров с разрешением около 10 нанометров при использовании ионных пучков  ${}^4\text{He}^+$  и до 15 микрометров с разрешением около 30 нанометров в условиях рассеяния потоков ионов водорода. Для диагностики наличия в материалах следовых содержаний примесей параллельно с РОР измерениями осуществляется регистрация выхода характеристической рентгенофлуоресценции. Пределы обнаружения этих измерений находятся на уровне  $10^{-6}\%$  ат. и даже лучше, в случае применения специальной геометрии [15]. На рис. 2 представлено схематическое изображение экспериментальной камеры ионно-пучкового комплекса Сокол-3 с системой регистрации рассеянных ионов и выхода рентгенофлуоресценции. Метод РОР является неразрушающим, вследствие малых величин аналитических доз облучения. Он является единственным (помимо взвешивания) абсолютным инструментальным методом элементной диагностики материалов. Абсолютность измерений достигается нормированием зарегистрированных спектров рассеяния на общее число ионов, попавших на тестируемый объект к течению сеанса измерений. Все измерения выполняются в условиях среднего вакуума. Полученные экспериментальные спектры аппроксимируются с использованием компьютерной программы RUMPP, которая является модернизированной версией программы RUMP [16].

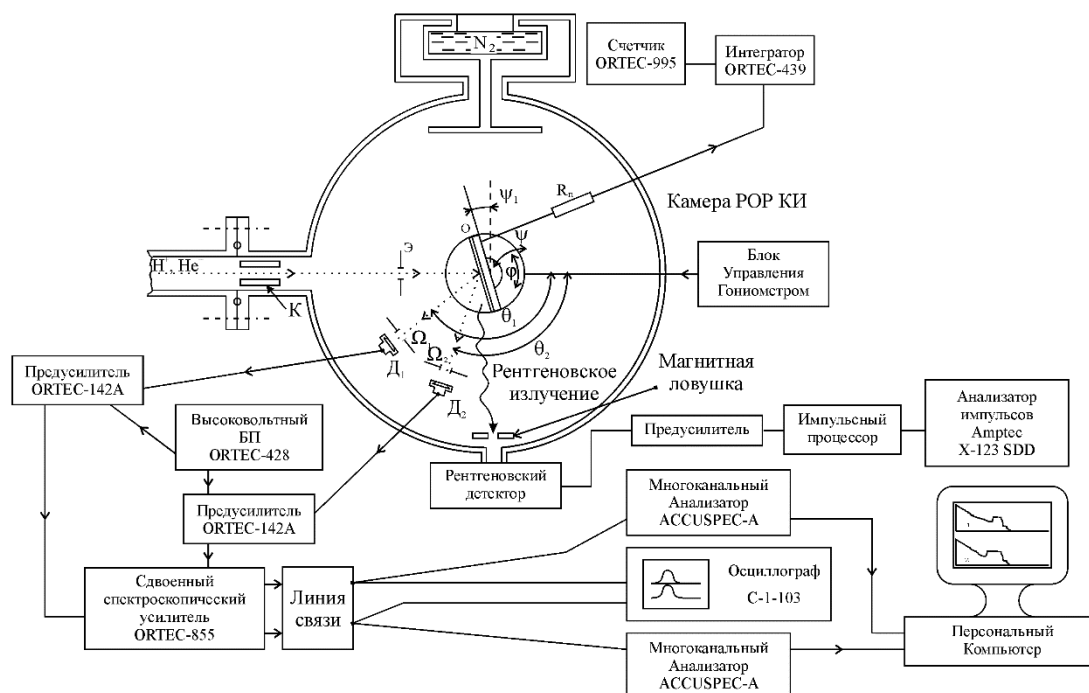


Рис.2. Схема вакуумной камеры POP и РФА диагностики изучаемых объектов аналитического комплекса Сокол-3 и системы регистрации рассеянных ионов и выхода характеристической рентгеновской радиации.

На рис. 3 показаны схемы выполнения ионно-пучковой диагностики внутренней и внешней поверхностей элементов трубчатых конструкций без их предварительного деформирования. Поскольку диаметр ионного зонда составляет 1 мм, предлагаемая геометрия измерений не внесет искажений в результаты ионно-пучковой элементной диагностики поверхностных слоев внутренней и внешней поверхностей оболочек ТВЭЛов в их исходном состоянии и в положении после проведения модификации, а также после реального функционирования тепловыделяющего элемента в ядерном реакторе.

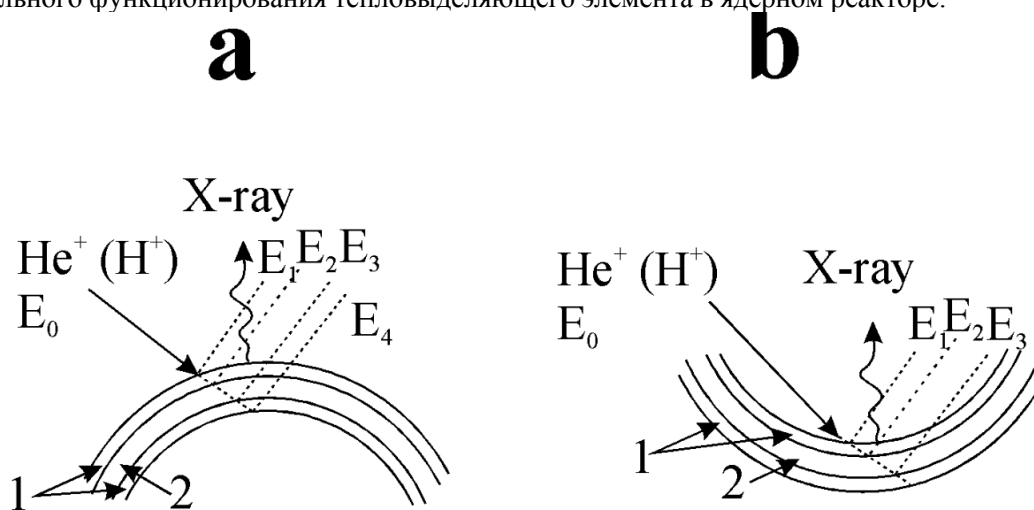


Рис.3. Схемы POP исследований распределения элементов по толщине поверхностных слоев внешней (а) и внутренней (б) поверхностей фрагментов цилиндрической оболочки ТВЭЛа. 1. Поверхностные модифицированные слои; 2. Объем цилиндрической оболочки.

В качестве рентгенодиагностического подхода к изучению изменения элементного состава по толщине поверхностных слоев внутренней и внешней поверхностей ТВЭЛов была использована модифицированная концепция метода рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения потока возбуждающего жесткого рентгеновского излучения на изучаемой поверхности (РФА ПВО) [17]. Важнейшей особенностью РФА ПВО измерений является использование явления полного внешнего отражения потока возбуждения, в рамках которого выход характеристической рентгеновской флуоресценции формируется приповерхностным слоем изучаемого объекта толщиной 3-5 нанометра. В результате, метод характеризуется резким понижением пределов обнаружения примесей в сравнении с рентгенофлуоресцентным анализом в стандартной геометрии и электронным микронзондовым анализом, а, кроме того, данные исследований, выполненные с использованием РФА ПВО спектрометрии оказываются свободными от влияния матричного эффекта. Идею модифицированного РФА ПВО подхода иллюстрирует схема измерений, представленная на рис. 4.

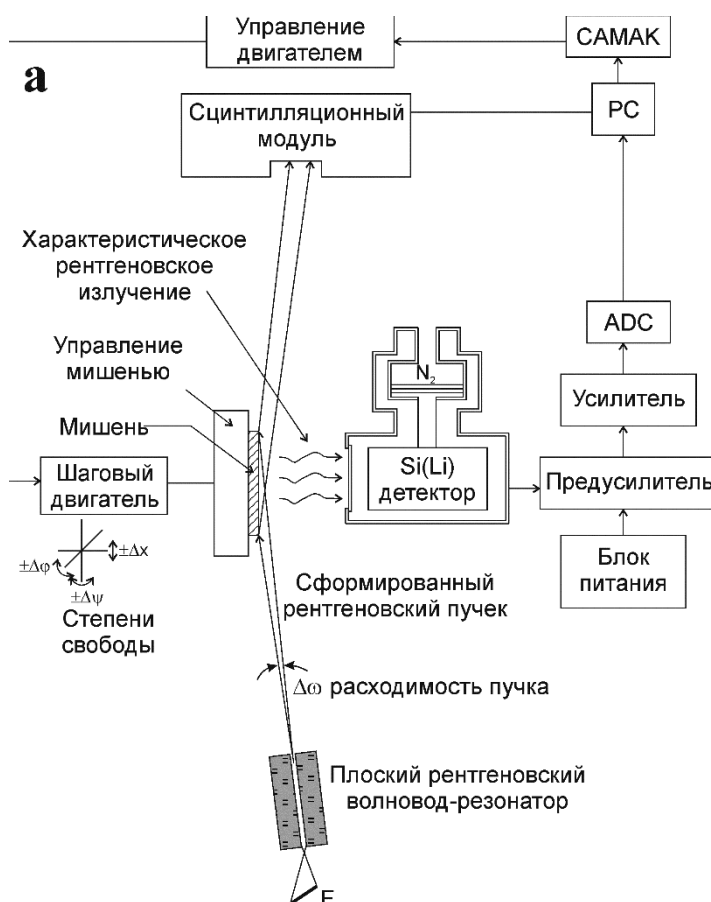


Рис.4. Схемы модифицированной РФА ПВО диагностики внешней поверхности цилиндрической оболочки ТВЭЛа. а. в условиях неискаженной РФА ПВО геометрии; б. в условиях полного перекрытия потока возбуждения фрагментом исследуемой оболочки.

На схеме изображен источник излучения (рентгеновская трубка БСВ-28 (Ag)), формирователь потока, представляющий собой сборку из двух вертикальных взаимно сьюстированных обрезаяющих щелей шириной 6 микрометров и высотой 10 мм, расположенных друг от друга на расстоянии 100 мм [18], сцинтилляционного детектора со своей щелевой системой, образцедержателя, снабженного системой микрогоризонтальной



подачи и полупроводникового регистратора выхода характеристической рентгеновской флуоресценции. В верхней части рисунка поток возбуждения лишь касается вершины внешней поверхности образца диагностируемой трубки, в нижней – проиллюстрирована ситуация, когда образец полностью перекрывает возбуждающий рентгеновский микропучок. Поскольку его ширина в этой позиции нахождения образца составляет 15 микрометров, полупроводниковый детектор регистрирует выход рентгеновского возбуждения со всего объема образца, возбуждаемого этим пучком. Разработанный метод рентгеновской элементной диагностики оригинален и позволяет анализировать элементный состав на большую глубину, в сравнении с ионно-пучковой диагностикой материалов. В то же время метод не позволяет получить прямых сведений о распределении элементов по глубине, поскольку он не свободен от влияния матричных эффектов и при интерпретации полученных им данных необходим учет поглощения возбужденного характеристического излучения в изучаемом материале.

Аналогичные сведения по элементному составу поверхностного слоя внутренней поверхности трубчатого образца могут быть получены в той же геометрии измерений, но при существенном уменьшении (до 1 мм) вертикального размера потока возбуждения.

В качестве параметра, фиксирующего толщину слоя, возбуждаемого внешним рентгеновским пучком, была выбрана интенсивность проходящего потока, регистрируемом сцинтилляционным детектором.

## **ДИАГНОСТИКА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛА**

Применение циркониевых сплавов с небольшим содержанием ниобия, например, материала Э-110, легированного 1% ат. ниобия, в качестве материала оболочек ТВЭЛов показало его высокомеханическую и радиационную устойчивость в условиях работы в активных зонах водо-водяных энергетических установках. В то же время, опыт длительной эксплуатации узлов реакторов, изготовленных из этого материала, продемонстрировал его недостаточную коррозионную стойкость, особенно к воздействию высокотемпературной паро-водяной смеси. Поэтому повышение эксплуатационных свойств ТВЭЛов оказалось напрямую зависящим от улучшения коррозионных свойств внешней поверхности их оболочек. Одним из наиболее эффективных средств повышения коррозионной стойкости цирконий-ниобиевых оболочек оказалось использование внешних хромовых покрытий [19]. Поэтому в процессе отработки технологии модификации внешней поверхности оболочки ТВЭЛа на ее внешнюю поверхность нами было нанесено хромовое покрытие. Оно было исследовано с помощью РОР измерений одновременно с зондированием внешней поверхностью оболочки без хромового покрытия. На рис. 5 представлены экспериментальные и теоретические спектры, полученные в течение этих измерений, а также спектр толстой пленки окиси циркония, которая также рассматривается в качестве возможного протектора от коррозионного воздействия высокотемпературной паро-водяной смеси. Теоретическая аппроксимация спектров РОР соединений, содержащих атомы циркония, связана с определенными трудностями, поскольку этот элемент, в отличие от элементов, расположенных рядом в периодической таблице (Y и Nb), характеризуется наличием целого ряда стабильных изотопов ( $Zr^{90}$  – 52%,  $Zr^{91}$  – 11%,  $Zr^{92}$  – 17%,  $Zr^{94}$  – 17%,  $Zr^{96}$  – 3%). Спектр РОР ионов  $H^+$  ( $E_0=1.186$  МэВ) внешней поверхности образца немодифицированной оболочки, показанный на рис. 5а, представляет собой относительно однородную спектрограмму с резким подъемом в районе 545 канала. На спектре наблюдается едва заметная ступенька в районе 436 канала. Аппроксимационная обработка спектра показала, что эта ступенька отвечает за наличие в поверхностном слое образца толщиной в несколько сотен нанометров атомов кислорода в количестве 2-3% ат. Поскольку исходный состав оболочки представлялся как  $Zr_{0.986}Nb_{0.01}Fe_{0.004}$  при наличии в объеме малого содержания кислорода, можно ожидать, что во внешнем поверхностном слое не модифицированной оболочки появился оксид циркония.

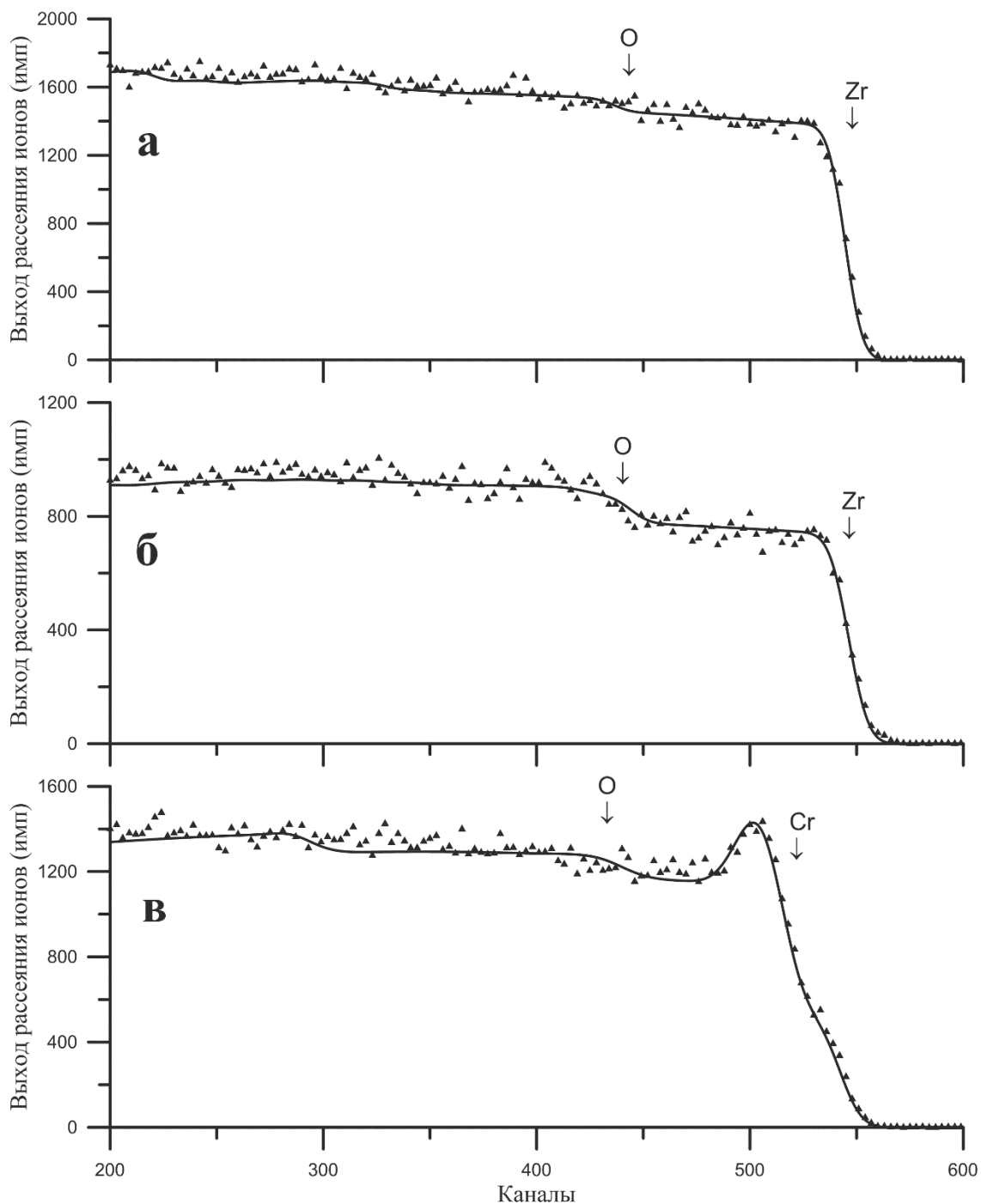


Рис.5. Спектры ROP ионов  $H^+$  ( $E=1.18$  МэВ), полученные для внешней поверхности оболочки ТВЭЛа с не модифицированной структурой (а), оболочки с окисью циркония на внешней поверхности (б) и оболочки с модифицированной внешней поверхностью путем нанесения хромового покрытия (в). Стрелками отмечены энергии рассеяния ионов водорода на ядрах атомов, находящихся на поверхности образцов. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Экспериментальный и теоретический спектры ионов  $H^+$  ( $E_0=1.187$  МэВ), показанные на рисунке 5б, получены для пленки оксида циркония ( $ZrO_2$ ). Аппроксимация экспериментального спектра показала, что толщина оксидного слоя превышает 10 микрон, а состав близок к стехиометрическому. Данные спектры приведены вместе

со спектрами исходной оболочки ТВЭЛа, чтобы исключить всякие сомнения в наличии значительной концентрации кислорода в ее поверхностном слое. На рис. 5в представлены экспериментальный и теоретический спектры РОР ионов  $H^+$  ( $E_0=1.182$  МэВ) внешней оболочки ТВЭЛа, модифицированной путем нанесения хромового покрытия на ее поверхность. Предварительная аппроксимация экспериментального спектра показала, что на внешней поверхности оболочки нанесена пленка хрома толщиной 5.7 микронметра, содержащая около 10% ат. атомов кислорода и характеризуется наличием в структуре до 10% ат. либо атомов водорода, либо структурных вакансий. На спектрах стрелками отмечены номера каналов, соответствующие энергиям рассеяния ионов водорода на ядрах атомов, находящихся на поверхностях исследованных объектов.

Параллельно с регистрацией спектров резерфордовского обратного рассеяния была выполнена запись спектров выхода характеристической рентгеновской флуоресценции исследованных объектов, которые возбуждались падавшим на эти объекты пучком протонов. Полученные спектры представлены на рис. 6. Спектры представлены в логарифмическом масштабе, поскольку интенсивность выхода характеристической рентгенофлуоресценции линий циркония и хрома существенно превышает интенсивность примесных и легирующих элементов. Спектр протон индуцированной рентгеновской эмиссии (PIXE), полученный для внешней поверхности не модифицированной оболочки ТВЭЛа (рис. 6а), демонстрирует наблюдаемое отсутствие линий примесных и легирующих компонентов, и это при том, что пределы обнаружения, демонстрируемые этим методом, близки к 1 ppb [20]. В то же время, в соответствии с исходными данными, в материале оболочки кроме атомов циркония присутствуют атомы ниобия в количестве 1% ат., атомы железа с содержанием около 0.04% ат. и некоторое количество атомов кислорода. К сожалению, диагностика присутствия или отсутствия атомов кислорода в изучаемом материале не представляется возможным по техническим причинам. Дело в том, что рентгеновский детектор, встроенный в экспериментальную камеру комплекса Сокол-3, оснащен входным Ве окном толщиной 8 микронметров, которое полностью поглощает характеристическое излучения  $OK\alpha$  ( $E=0.523$  кэВ). Линия  $NbL\alpha$ , положение которой соответствует 220 каналу, полностью маскируется высокоинтенсивным пиком  $ZrL\alpha\beta\gamma$ . Присутствие атомов Fe в материале оболочки ощущается по едва заметному осложнению в спектре в районе 630 канала. При этом следует иметь в виду, что ионно-пучковая диагностика имеет локальный характер. Диаметр ионного зонда составляет 1 мм. Малая интенсивность выхода линии  $FeK\alpha$ , по-видимому, свидетельствует о неравномерном распределении атомов железа в материале оболочке ТВЭЛа.

Спектр PIXE, полученный для образца окиси циркония, показанный на рисунке 6б, демонстрирует большее элементное разнообразие. В материале на уровне нескольких ppb присутствуют атомы Cu, Ti, S и Sr. Линия  $NbL\alpha$  оказывается также замаскированной интенсивным пиком  $ZrL\alpha\beta\gamma$ . В спектре присутствуют линии неопознанных элементов. Как и в случае предыдущего спектра, на диаграмме отсутствуют линии  $ZrK\alpha$  ( $E=15.77$  кэВ) и  $ZrK\beta$  ( $E=1.767$  кэВ), поскольку регистрируемый энергетический интервал ограничен 10 кэВ.

Спектр PIXE, полученный для внешней поверхности оболочки ТВЭЛа, модифицированной нанесением хромового покрытия, показанный на рисунке 6в, демонстрирует две интенсивные линии  $ZrL\alpha\beta\gamma$  и  $CrK\alpha\beta$ . Кроме этих линий в спектре присутствуют линии  $CuK\alpha$ ,  $SrL\alpha$ ,  $AgL\alpha$  и  $CuL\alpha$ . Возможное присутствие в материале атомов Fe маскируется вследствие высокой интенсивности выхода флуоресценции  $CrK\alpha\beta$ . Осложнение в спектре, наблюдаемое в районе 597 канала, по-видимому, связаны с проблемами функционирования рентгеновского детектора, установленного в аналитической камере ионно-пучкового комплекса, и не имеют отношения к результатам элементной диагностики.

В дополнение к ионно-пучковым исследованиям поверхностных слоев оболочек ТВЭЛов комплекс аналитического сопровождения технологии их изготовления и модификации предполагает использовать рентгеновские измерения.

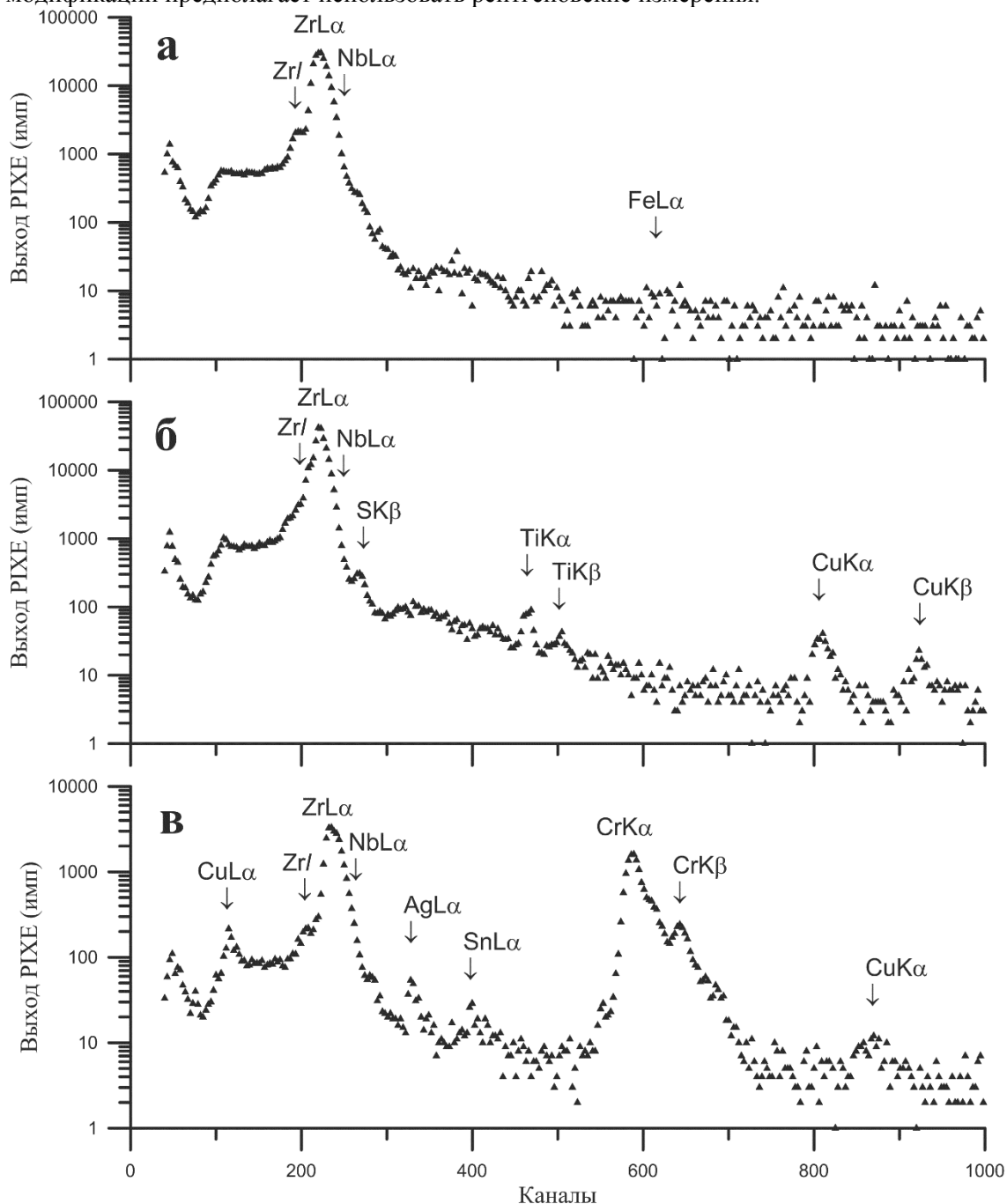


Рис.6. Спектры протон индуцированной рентгеновской эмиссии, полученные для внешней поверхности оболочки ТВЭЛа с не модифицированной структурой (а), с окисью циркония на внешней поверхности (б) и оболочки с модифицированной внешней поверхностью путем нанесения хромового покрытия (в). Энергетическая цена канала 10 эВ/канал.

На рис. 7 представлены спектры РФА ПВО, полученные для внешней поверхности исходной и модифицированной оболочек ТВЭЛов. Спектры получены в геометрии полного внешнего отражения при нулевом угле падения потока возбуждения AgK $\alpha$  в

условиях касания пучка внешней поверхности анализируемого объекта (рис. 4а). Существенным отличием данных, получаемых в рамках РФА ПВО измерений от РИХЕ элементной диагностики, является то, что эти данные являются усредненными сведениями для всего возбуждаемого поверхностного слоя этого объекта. В то же время, они не позволяют судить о степени равномерности распределении элементов в этом слое.

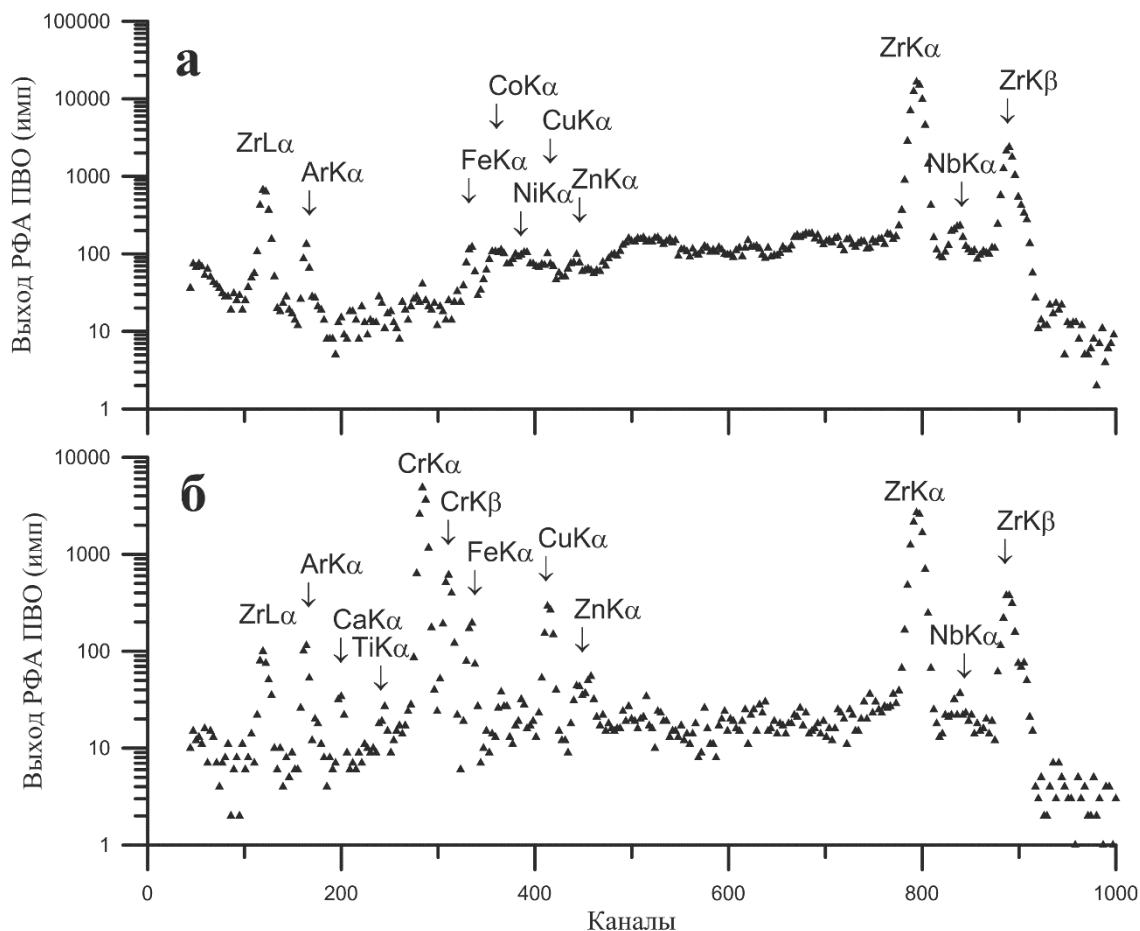


Рис.7. Спектры РФА ПВО, полученные для внешней поверхности оболочки ТВЭЛа с не модифицированной структурой (а) и оболочки с модифицированной внешней поверхностью путем нанесения хромированного покрытия (б). Энергетическая цена канала 20 эВ/канал.

Спектр рентгеновской флуоресценции, характеризующий элементный состав внешнего поверхностного слоя не модифицированной оболочки ТВЭЛа, приведенный на рисунке 7а, показывает, что основным элементом, формирующим этот слой толщиной около 5 нанометров, является цирконий. Поскольку матричный эффект и эффект влияния поглощения выхода характеристической рентгенофлуоресценции в материале изучаемого объекта отсутствуют, а сечения возбуждения флуоресценции потоком AgK $\alpha$  для атомов циркония и ниобия практически одинаковы, относительное содержание этих элементов в возбуждаемом слое может быть рассчитано на основании отношения интегральных интенсивностей линий выхода их рентгенофлуоресценции. Это соотношение показывает, что концентрация атомов Nb в поверхностном слое составляет 1.25% ат. В спектре также присутствует линия ZrL $\alpha\beta\gamma$ , однако ее интенсивность неизмеримо ниже в сравнении с ее интенсивностью в спектре, полученном в рамках РИХЕ измерений, причем время регистрации РИХЕ спектров на порядок меньше в сравнении с периодом набора РФА ПВО

спектров. Кроме того, в спектре присутствует линия  $ArK\alpha$  ( $E=2.957$  кэВ), отражающий факт выполнения измерений в воздушной среде, и ряд линий, характеризующих наличие примесей в материале оболочки ( $FeK\alpha$ ,  $CoK$ ,  $NiK\alpha$ ,  $CuK\alpha$ ,  $ZnK\alpha$ ). Содержание атомов Fe близко к 0.08% ат. концентрация остальных примесей не превышает 0.05% ат.

Спектр РФА ПВО, полученный для поверхности модифицированной оболочки ТВЭЛа (рисунок 7б), демонстрирует существенные изменения в сравнении со спектром, характеризующим не модифицированную поверхность. На спектре наблюдаются два интенсивных дублета  $CrK\alpha$ ,  $K\beta$  и  $ZrK\alpha$ ,  $K\beta$ , линии  $ZrLa\beta\gamma$ ,  $ArK\alpha$ , а также ряд линий легирующих ( $FeK\alpha$ ,  $CuK\alpha$ ) и примесных ( $CaK\alpha$ ,  $TiK\alpha$ ,  $ZnK\alpha$ ,  $GaK\alpha$ ) элементов. Весь этот набор элементов характеризует внешний поверхностный слой оболочки, модифицированной нанесением хромового покрытия. Его оценочная толщина по данным РОР измерений составила 5.7 микрометра. Представленный РФА ПВО позволяет предположить, что в процессе нанесения хромового покрытия происходило перемешивание осаждаемых атомов хрома со структурообразующим материалом подложки, по-видимому, с образованием интерметаллида  $ZrCr_2$ . При этом концентрация легирующих компонентов составляет 8-10% ат. каждого элемента. Более того, в пленочном покрытии можно ожидать и некоторого наличия атомов кислорода и водорода, что представлялось весьма вероятным при аппроксимации спектра РОР этого образца.

Дальнейшие исследования внешней поверхности оболочки ТВЭЛа, модифицированной нанесением на нее хромового покрытия, выполненные с применением рентгеновского излучения, были проведены методом оригинально модифицированной спектрометрии в условиях полного внешнего отражения потока возбуждения. На рис. 8 показана геометрия измерений и экспериментальные данные, полученные в результате изменения положения изучаемого образца модифицированной оболочки ТВЭЛа относительно потока возбуждающего рентгеновского излучения вдоль направления оси X.

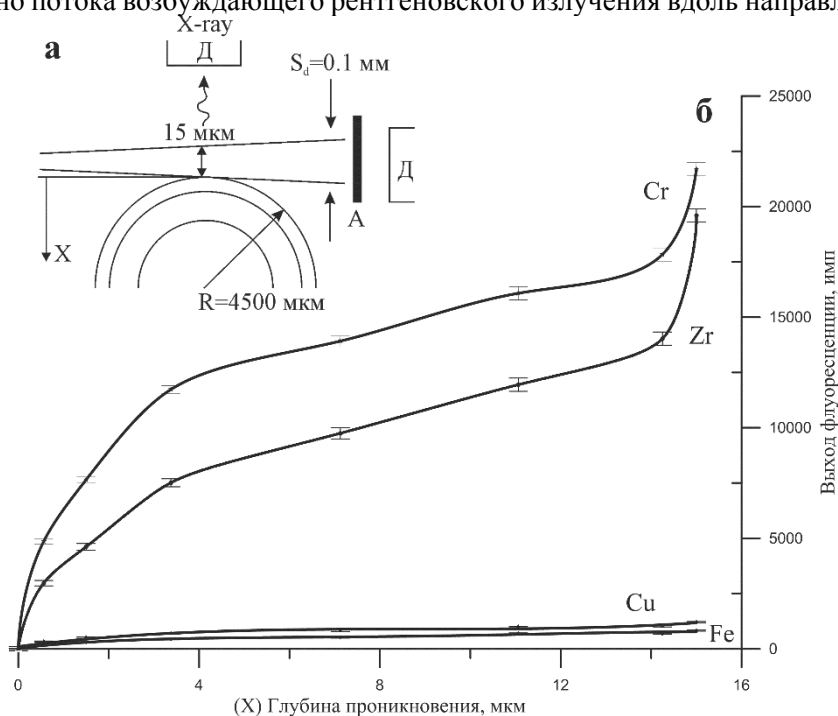


Рис.8. Схема измерений выхода характеристической рентгеновской флуоресценции, представляющая собой специфическую модификацию РФА ПВО измерений (а) и диаграмма зависимостей выхода рентгеновской флуоресценции для внешней модифицированной поверхности оболочки ТВЭЛа от глубины проникновения в объем оболочки потока возбуждения ( $AgK\alpha$ ). А – ослабитель потока.

На полученной экспериментальной диаграмме представлены зависимости интегральных интенсивностей выхода рентгенофлуоресценции от глубины проникновения потока возбуждающего излучения в материал модифицированной оболочки с ее внешней стороны. По мере углубления потока возбуждения в материал оболочки наблюдается резкий рост интенсивности выхода хромовой и циркониевой рентгенофлуоресценции. В то же время увеличения интенсивности выхода рентгенофлуоресценции для линий FeK $\alpha$  и CuK $\alpha$  не наблюдается. Это дает основание утверждать, что атомы меди и железа в основном сосредоточены в тонком приповерхностном слое полученного покрытия толщиной до 10 нанометров, значительный объем которого составляет интерметаллид ZrCr<sub>2</sub>. По мере углубления потока соотношение между интенсивностями выхода линий ZrK $\alpha$  и CrK $\alpha$  начинает меняться от 1:2 к 1:1. Это дает основание предполагать, что защитное хромовое покрытие представляет собой смесь интерметаллида и  $\alpha$ -циркония с постепенным увеличением доли последнего по мере приближения к интерфейсу: покрытие/подложка. В то же время следует признать, что полученные результаты имеют чисто качественный характер, поскольку из геометрических соображений ясно, что при углублении оболочки ТВЭЛа в возбуждающий поток изменение интенсивности выхода рентгенофлуоресценции не является прямым отражением распределения атомов по толщине покрытия.

## **ОБСУЖДЕНИЕ**

Предложенный в работе методический комплекс аналитического сопровождения технологии изготовления и модификации поверхностей оболочки ТВЭЛа, а также изучения последствий их применения в реальных ядерных реакторах, был использован для изучения элементного состава внешней поверхности оболочек ТВЭЛа до после ее модификации путем нанесения хромового пленочного покрытия. Сравнительные исследования модифицированной и не модифицированной внешней поверхности оболочки ТВЭЛа методом резерфордовского обратного рассеяния показали, что толщина хромового покрытия составляет 5.7 микрометра и оно содержит некоторое количество кислорода и предположительно, водорода. В качестве основного легирующего элемента в объеме материала оболочки использован ниобий с содержанием 1.25% ат. и Fe с содержанием 0.04% ат. в качестве дополнительного легирующего элемента. Модифицированная РФА ПВО методика изучения элементного состава материала позволила определить, что хромовое покрытие на поверхности в основном представляет собой интерметаллид ZrCr<sub>2</sub>, и в этом поверхностном слое сосредоточены элементы легирования Cu и Fe. В покрытии концентрация хрома по мере роста глубины уменьшается и в районе интерфейса падает до содержания в твердом растворе  $\alpha$ -Zr. В свете этих результатов необходимо выполнить повторное исследование методом резерфордовского обратного рассеяния ионов с использованием не только потоков ионов водорода, но и пучков ионов гелия, рассеяние которых характеризуется лучшим разрешением по глубине. Также, вероятно, необходимо выполнить модельное, последовательно хромирование оболочек ТВЭЛов с целью получения набора толщин покрытий. Проблема содержания кислорода в исходных и модифицированных поверхностях оболочки может быть успешно решена при включении в аппаратный комплект аналитической камеры установки Сокол-3 рентгеновского детектора со сверхтонким входным окном, позволяющим регистрировать рентгенофлуоресцентный выход линии OK $\alpha$ .

Вопрос возможного нахождения водорода в поверхностных слоях оболочки может быть решен в рамках спектрометрии ядер отдачи [21], которая, в частности, с успехом применялась в процессе исследований перовскитов с применением установки Сокол-3 [22]. Предложенный в работе методический комплекс может быть расширен путем введения в его программу дифрактометрических исследований внутренней и внешней поверхностей оболочек. В дальнейших исследованиях предполагается изучать не только

оболочки, предназначенные для модельных исследований, но и элементы оболочек, поработавших в реальных ядерных реакторах.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Основной задачей, представленной работы, была разработка концепции эффективного аналитического сопровождения технологии изготовления и модификации поверхности оболочки ТВЭЛа без изменения формы этой оболочки. Приготовление таких оболочек является тонким, многостадийным процессом, в котором играет роль не только элементный состав материала в объеме оболочки, но и ее поверхностей. Изменение формы для выполнения аналитических мероприятий может повлиять на результаты диагностики. Работа, выполненная нами в данном направлении, является пионерской и поэтому не лишена недостатков, за которые в равной степени несут ответственность все авторы работы.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Н.Н. Бескорвайный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.И. Чернов. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995, 704 стр.
2. А.С. Займовский, А.В. Никулина, Ф.Г. Решетников. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994, 253 стр.
3. Ф.Г. Решетников, Ю.К. Бибилашвили, И.С. Головин и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов: в 2х книгах, книга 1. М.: Энергоатомиздат, 1995, 320 стр.
4. A. Wu, J. Ribis, J.C. Brachet and all. HRTEM and chemical study of an ion-irradiated chromium/Zircaloy-4 interface // J. of Nucl. Mat. V504, 2018, pp. 289-299.
5. А.В. Матвеев, Т.А. Белых, В.И. Перехожев и др. Способ обработки циркониевых сплавов // Российский патент RU№2199607С2 от 07.07.2000.
6. С.В. Иванова, Э.М. Глаговский, И.А. Хазов и др. Модификация поверхности циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах с целью повышения их эксплуатационных свойств // Физ. Хим. Обработка материалов, 2009, №3, стр. 5-17.
7. Д. Вудраф, Т. Делгач. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989, 568 стр.
8. А.И. Потапов, В.а. Сясько. Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий. СПб: изд. Гуманистка, 2009, 903 стр.
9. Л. Фельдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989, 342 стр.
10. В. Schmidt, K. Wetzig. Ion beams in material processing and analysis. Wein: Springer, 2013, 418 p.
11. M. Birkholz. Thin film analysis by X-ray scattering, Wienheim: Wiley, 2006, 356 p.
12. X-ray spectrometry, recent technological advances. Ed. by K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken // Wiley, 2004, 603 pages.
13. В.К. Егоров, Е.В. Егоров, М.С. Афанасьев. Возможности ионно-пучковых методов диагностики планарных наноструктур // Поверхность (рентг., синх. и нейтр. исследования). 2013, №7. С. 40-49.
14. В.К. Егоров, Е.В. Егоров. Ионно-пучковая диагностика легких элементов в материалах (обзор) // НБИКС, Наука, Технология. 2013, Т3(7), С. 29-48.
15. V. Egorov, E. Egorov, M. Afanas'ef. TXRF spectrometry at ion beam excitation // IOP Conf. Series, J. of Phys. Conf. Ser. 808, 2017, 012002.
16. L.R. Doolittle. Algorithm for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra // NIM. V9, 1985, P. 344-351.
17. R. Klockenkamper, A. von Bohlen. Total X-ray Fluorescence analysis and related methods. New York: Wiley, 2015, 519 p.



18. В.А. Быков, В.К. Егоров, Е.В. Егоров. Формирователь малорасходящихся потоков излучения // Российский патент RU№2486626 с приоритетом от 29.04.2010.
19. А.С. Куприн, В.А. Белоус, В.в. Брык и др. Вакуумно-дуговые хромовые покрытия для защиты сплава Zr1Nb от высокотемпературного окисления на воздухе // Вопросы атомной науки и техники. №2(96), 2015, С. 111-118.
20. S.A. Johanson, J.L. Campbell, K.G. Malquist. Principles particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE). New York: Wiley, 1995, 451 p.
21. H. Hofsas. Forward Recoil spectrometry. New York: Plenum, 1996, 278 p.
22. В.К. Егоров, Е.В. Егоров, М.С. Афанасьев. Возможности ионно-пучковой диагностики тонкопленочных эпитаксиальных и неориентированных структур // Изв. РАН, Серия физическая. Т78(6), 2014, С. 700-704.

## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЫРАБОТКИ МИШЕНИ ПЛАНАРНЫХ МРС**

### **PREDICTION OF TARGET EROSION OF PLANAR MSS**

**А.Г Колесников<sup>1</sup>**, / [torgcentr2004@mail.ru](mailto:torgcentr2004@mail.ru)  
**Т.А Смолянин<sup>1</sup>, Н.В Горбунов<sup>2</sup>, Ю.А. Крюков<sup>1</sup>**

**A. G Kolesnikov, T. A. Smolyanin, N. V. Gorbunov, Yu. A. Kryukov**

<sup>1</sup>ГБОУ ВО Московской области «Университет «Дубна», Московская обл.

<sup>2</sup>Международная межправительственная научно-исследовательская организация «Объединенный институт ядерных исследований», г. Дубна, Московская обл.

*Предложена упрощенная модель магнетронного разряда с выводом полуэмпирических формул, позволяющих, зная или вычисляя распределение магнитного поля над поверхностью мишени с помощью программы ELCUT для расчёта полей, прогнозировать форму эрозии мишени МРС. Разработана программа вычисления Pretarger на основе MATLAB. Необходимо обкатка программы на сравнение прогнозируемой эрозии с выработанными мишенями для разнообразных магнетронов.*

*A simplified model of the magnetron discharge is proposed with the output of semi-empirical formulas that allow, knowing or calculating the distribution of the magnetic field over the target surface using the ELCUT program for calculating fields, to predict the shape of the MSS target erosion. A calculation program called Pretarger based on MATLAB has been developed. It is necessary to run the program to compare the predicted erosion with the developed targets for various magnetrons.*

**Ключевые слова:** *магнетронная распылительная система, эрозия мишени, магнетронный разряд, магнитная система магнетрона.*

**Keywords:** *magnetron sputtering system, target erosion, magnetron discharge, magnetic system of the magnetron.*

## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время использование магнетронных распылительных систем (МРС) находит всё более расширяющиеся области применения. Конструкционная особенность магнитной системы магнетронов является причиной неоднородного распыления материала с поверхности мишени, характеризующегося неоднородной эрозией мишени.

Параметром, характеризующим форму профиля эрозии, является коэффициент использования материала мишени (КИММ)  $K_u$ :

$$K_u = \frac{m_0 - m_k}{m_0} * 100\%,$$

где  $m_0$  – начальная масса мишени,  $m_k$  – масса мишени при её утилизации. Масса распылённого материала мишени определяется шириной и формой эрозионной канавки мишени. Значения  $K_u$  для типовых магнетронов лежат в диапазоне  $K_u = 10 \dots 25\%$ . При использовании обычных металлических мишеней очень часто величина  $K_u$  не представляет важности. При нанесении тонкоплёночных покрытий из драгоценных и дорогостоящих материалов, например керамических мишеней, спечённых из дорогих порошковых смесей, очень важно использование МРС с максимально возможной эффективностью использования материала мишени. Это, в первую очередь, зависит от конструкции магнитной системы магнетрона. Совершенствуя магнитную систему можно достичь значений  $K_u = 65 \dots 80\%$ . При этом ширина эрозионной канавки приближается к ширине мишени, а форма приближается к П-образной форме. Расширение эрозионной канавки увеличивает площадь распыления материала и повышает однородность и равномерность получаемого слоя плёнки. Поэтому прогнозирование формы профиля эрозии, определяющей эффективность магнетрона по использованию распыляемого материала и длительность его непрерывной работы, до начала использования магнетрона имеет большой практический интерес, особенно при разработке новых конструкций магнетронов.

В работе [1] с целью прогнозирования формы эрозии мишени предлагается метод расчёта, основанный на предположениях:

- 1) нижняя граница  $y_0$  области ионизации (области магнетронного разряда) определяется тёмным катодным пространством;
- 2) верхняя граница  $y_{max}$  области ионизации ограничена значением параллельной поверхности мишени величины компоненты  $B_x$  вектора  $B$  магнитной индукции равной 0,02 Тл;
- 3) концентрация  $n_e(x,y)$  ионизирующих рабочих газ электронов во всем объеме плазмы считается величиной постоянной;
- 4) количество актов ионизации в пространстве области ионизации пропорционально скорости дрейфа электронов и определяются величиной  $\frac{B_x(x,y)}{B^2(x,y)}$ .

При этих предположениях авторы считают, что профиль  $h(x)$  глубины эрозии мишени определяется выражением:

$$h(x) \sim \int_{y_0}^{y_{max}} \frac{B_x(x,y)}{B^2(x,y)} \cdot n_e(x,y) dy \quad (1)$$

Для компьютерной реализации данной модели авторы предлагают использовать программу моделирования и расчета магнитного поля, с помощью которой по размерам конструкции магнетрона и магнитной системы выполняется расчет распределения магнитной индукции  $B$  и ее компоненты  $B_x$  над поверхностью мишени. На основе данных величины индукции  $B$  и ее компоненты  $B_x$  по формуле (1) вычисляется двумерная матрица, сложение столбцов которой даёт прогнозируемый профиль эрозии мишени, для упрощения расчётов представляемый в относительных единицах. В описании метода сообщается, что погрешность совпадения зоны выработки мишени с рассчитанным профилем эрозии составляет 25%, что объясняется тем, что лежащие в основе метода предположения и формула (1) создают модель магнетронного разряда, лишь отдалённо соответствующего экспериментальным исследованиям.

Целью работы является построение простой модели магнетронного разряда, основанной на многочисленных экспериментальных и теоретических данных, разработка методики прогнозирования эрозии мишени для любого многообразия конструкций планарных магнетронов и реализация её в виде компьютерной программы расчёта. Входными данными прогнозирования является распределение магнитного поля над поверхностью мишени, получаемое либо прямыми измерениями, используя магнитометр,

либо расчётами модели магнетрона по конструкции магнетрона и его магнитной системы, используя программу моделирования и расчета физических полей.

### **МОДЕЛЬ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА**

МРС представляют собой разновидность распылительных систем на основе тлеющего газового разряда в режиме аномального разряда, содержащих магнитную систему, удерживающую электроны плазмы у катода для многократного столкновения электронов с атомами рабочего газа до максимального расхода кинетической энергии электронов на ионизацию атомов рабочего газа. Удержание электронов в замкнутой области скрещенного электрического и магнитного полей происходит за счёт силы Лоренца, заставляющей электроны двигаться параллельно поверхности катода-мишени по циклоидным замкнутым траекториям, образуя в дрейфовом приближении замкнутый ток Холла. Планарные МРС имеют туннелеобразное замкнутое магнитное поле, имеющее в сечении арочный вид (рис. 1г), в которой лишь верхняя часть свода имеет область, где вектор магнитной индукции параллелен поверхности катода. Так как электрическое поле направлено перпендикулярно поверхности, то такая форма магнитного поля воздействует на электроны не одинаково, что приводит к неоднородности плотности ионизирующих электронов и, соответственно, к неодинаковой плотности образования ионов рабочего газа, производящих неоднородное распыление катода-мишени. Наблюдения показывают на то, что конфигурация магнитного поля, распределение яркости свечения плазмы разряда, плотность тока по поверхности катода и распыление (эрозия) катода-мишени взаимосвязаны. На рис. 1 [2] наглядно видна эта связь, представленная в таблице 1.

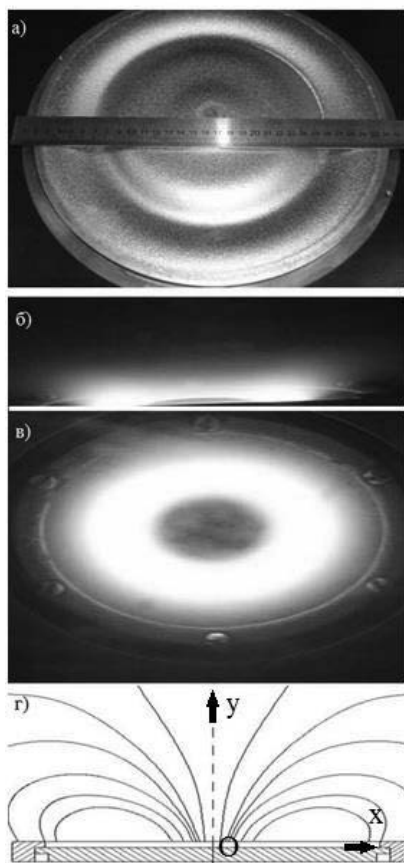


Рис. 1. Связь формы эрозии мишени магнетрона с свечением плазмы и конфигурацией магнитного поля а) фотография выработанной мишени; б) светящаяся плазма с торца мишени; в) вид под углом на светящуюся плазму; г) форма силовых линий магнитного поля в сечении.

Таблица 1.

Сравнение эрозии мишени со свечением плазмы и конфигурацией магнитного поля.

|                               | эрозия мишени, рис. 1а   | свечение плазмы с торца, рис. 1б   | свечение плазмы под углом, рис. 1в   | конфигурация магнитного поля, рис. 1г  |
|-------------------------------|--|--|--|--|
| границы области               | начало на небольшом расстоянии от центра, окончание ограничено прижимным кольцом             | начало совпадает с границами свечения плазмы   | начало совпадает с границами свечения плазмы   | начало ограничено значением $B_x \approx 0$  |
| форма основной области эрозии | имеет плавное увеличение глубины эрозии от центра и краёв к середине мишени, вида $1/x^2$    | плавное нарастание светящегося облака как по толщине, так и по яркости от центра и краёв к середине мишени   | плавное нарастание светящегося облака как по толщине, так и по яркости от центра и краёв к середине мишени   | увеличение составляющей $B_x$ от центра и краёв к середине как по величине, так и по высоте столбца перпендикулярно мишени           |
| Эрозионная канавка            | максимальная глубина канавки в середине мишени с плавным уменьшением к краям, вида гауссианы | максимальная яркость светящегося «шнура» приходится на середину мишени с резким ослаблением к центру и краям | максимальная яркость светящегося «шнура» приходится на середину мишени с резким ослаблением к центру и краям | максимальной высоты столбец, где составляющая $B_x$ максимальна, приходится на середину мишени с резким ослаблением к центру и краям |
| Распределение плотности       | —  | максимальная плотность свечения всей плазмы у поверхности с монотонным ослаблением при удалении от мишени    | свечение ослабевает к центру и краям   | Максимальное значение величины $B_x$ на поверхности мишени с общим монотонным ослаблением при удалении от мишени                     |

Анализ таблицы 1 и рис. 1 показывает, что форма эрозии прямо связана с распределением яркости свечения плазмы и конфигурации магнитного поля, определяющего распределение компоненты  $B_x$  вектора  $B$  магнитного поля. Из анализа следуют выводы:

- 1) основные процессы ионизации рабочего газа, ответственные за распыление и эрозию катода-мишени происходят в приповерхностном слое;
- 2) максимальная яркость свечения плазмы, сосредоточена в приповерхностном слое, совпадает с наибольшей глубиной эрозии мишени;
- 3) границы области эрозии определяются границами свечения плазмы и границами величины  $B_x$  отличной от нуля;

- 4) эрозионную область можно условно разделить на область общей эрозии и эрозионную канавку;
- 5) форма области общей эрозии согласуется со свечением плазмы без учёта наиболее яркого свечения плазмы в виде «шнура» и проекцией распределения величины  $B_x$ ;
- 6) центр эрозионной канавки совпадает с максимальной яркостью «шнура» плазмы и верхней областью приповерхностных куполообразных силовых линий магнитного поля, там, где вектор индукции параллелен поверхности катода-мишени;
- 7) яркость свечения плазмы ослабевает так же, как ослабевает компонента  $B_x$  вектора  $B$  магнитного поля.

На основе многолетних исследований магнетронного разряда, обобщённых в работе [2], можно магнетронный разряд разбить на три характерные области: катодный слой, область частично замагниченной плазмы и анодный слой. На рис. 2 схематично показано магнитное поле, электрическое поле и характерные области плазмы. В магнетронном разряде для типичных МРС величина  $B$  индукции магнитного поля находится в пределах 0,1 – 0,001 Тл.

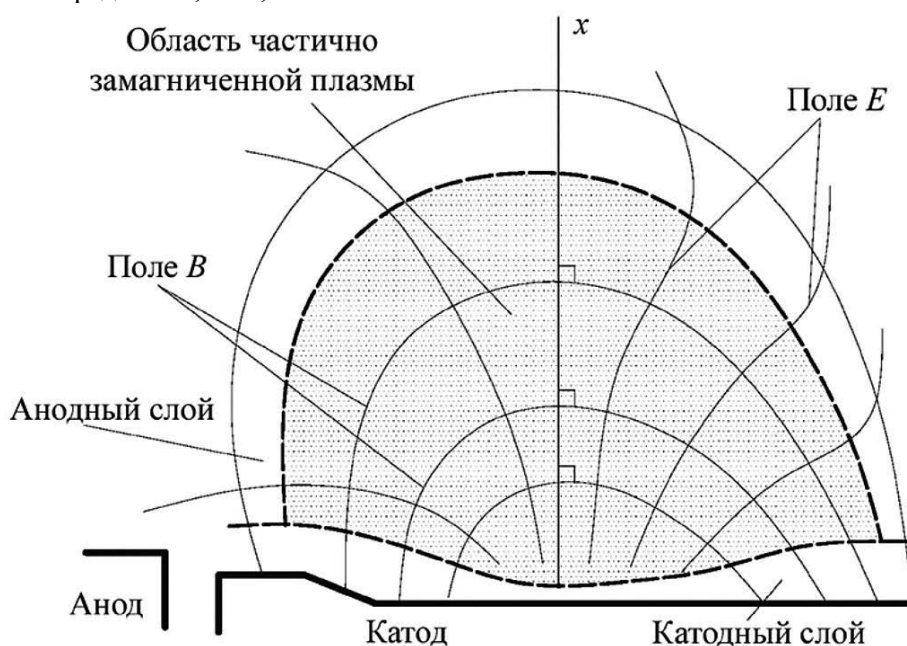


Рис. 2. Схема расположения характерных областей разряда в МРС.

Катодный слой начинается от поверхности катода-мишени. Толщина слоя имеет величину 0,1 – 10 мм и определяется радиусом циклоидного ускоряющегося движения электрона, который в свою очередь определяется приложенным разрядным напряжением  $U$  и величиной компоненты  $B_x$  вектора  $B$  магнитной индукции. В этом слое происходит основное падение напряжения, составляющее 80 – 90% от разрядного напряжения  $U$ . Напряженность электрического поля имеет высокое значение  $8 \cdot 10^6$  В/м, резко спадающее на краю границы слоя менее  $4 \cdot 10^4$  В/м. В катодном слое не происходит ионизации рабочего газа, так как имеется насыщение, определяемое током разряда и ионный ток равен току разряда:  $I_i = I$ , значит перенос тока разряда осуществляется ионами. Отсутствие процессов ионизации объясняет отсутствие свечения, поэтому катодный слой называют тёмным катодным пространством, ТКП. Здесь концентрация ионов имеет максимальную величину  $n_i = n_{max}$ , определяемую условием устойчивости магнетронного разряда:  $\alpha \cdot \beta = 1$ , где  $\alpha = 0,001 \div 0,1$  – коэффициент вторичной ионно-электронной эмиссии, зависящий от состава рабочего газа и материала мишени,  $\beta$  – коэффициент электронной ионизации рабочего газа (в связи с малостью величины автоэлектронной и термоэлектронной эмиссией можно пренебречь). Вторичные электроны не составляют ток разряда, а лишь

обеспечивают устойчивость разряда. Так как концентрация вторичных электронов определяется выражением  $n_e = \alpha \cdot n_i$ , то присутствующий в ТКП электронный ток вторичной электронной эмиссии меньше ионного тока и определяется:  $I_e = \alpha \cdot I_i$ . Необходимо понимать, что в этой области наряду с электронно-ионным равновесием рабочего газа присутствуют выбитые из мишени-катода атомы, молекулы и кластерные образования материала катода, которые подвергаются перезарядке – ионизации на оба заряда и рекомбинации, а молекулы могут разваливаться на атомы и ионизоваться, собираться в более устойчивые соединения с реакционным газом, молекулы которого разваливаются, ионизируются и вступают в молекулярные связи с материалом мишени. Именно в тонком катодном слое происходят реактивные процессы, а ионы рабочего газа приобретают основную энергию, необходимую для распыления мишени посредством её бомбардировки. Магнетронное распыление очень энергоёмко и составляет около 500 эВ на один атом мишени. Так, на выбивание атомов из мишени всего расходуется энергия 15 – 40 эВ, состоящая из пороговой энергии распыления (энергии связи), составляющей 15 – 30 эВ, и энергии распылённых атомов, лежащей в пределах 1 – 10 эВ. Остальная энергия идет на нагрев мишени. Напряжение магнетронного разряда находится в пределах 250 – 800 В. При увеличении напряжения увеличивается энергия бомбардирующих ионов и возрастает коэффициент распыления, но при этом усиливается также процесс имплантации (внедрения) ионов в кристаллическую решётку мишени, приводящий к её деформации, объёмному искажению и, как следствие, нагреву мишени, требуя эффективное охлаждение.

Область частично замагниченной плазмы примыкает к катодному слою и начинается там, где заканчивается ион-электронное равновесие рабочего газа и вышедшие из мишени электроны закончили набор энергии и начинают расходовать её на ионизацию. Наличие ионизации объясняет свечение этой области. По мере удаления от мишени количество электронов, способных к ионизации уменьшается, уменьшая количество актов ионизации, чем объясняется ослабление свечения плазмы. Начиная от границы с катодным слоем число столкновений настолько частое, что выполняется соотношение  $\omega_e \cdot \tau_e \gg 1$ ;  $\omega_i \cdot \tau_i < 1$ , где  $\omega_e$ ,  $\omega_i$  – циклотронные частоты для электронов и ионов;  $\tau_e$ ,  $\tau_i$  – время между столкновениями для электронов и ионов. Если это условие выполняется, то эквипотенциали электрического поля совпадают с силовыми линиями магнитного поля и справедливо соотношение:  $\vec{E} \times \vec{B} = 0$  [3, 4], означающее, что силовые линии электрического поля становятся перпендикулярными силовым линиям магнитного поля. Таким образом, магнитное поле оказывает определяющее влияние на движение электронов, а на ионы ( $\omega_i \cdot \tau_i < 1$ ) нет, они движутся беспрепятственно к катоду вдоль сформированных силовых линий электрического поля. Поэтому эту область разряда и называют частично замагниченной. По мере удаления от мишени, магнитное поле спадает, и указанные условия, постепенно ослабляясь, пропадают. Этим определяются границы распространения области частично замагниченной плазмы, характерные до ослабления поля до 0,001 Тл, где  $\omega_e \cdot \tau_e \sim 30 \dots 90$ . Эксперименты показывают, что переходная зона начинается там, где величина индукции спадает до величины около 0,02 Тл. Толщина этой области составляет от 10 до 100 мм, а падение напряжения – 10 ... 15% от напряжения  $U$  магнетронного разряда. Напряжённость электрического поля по мере удаления от мишени изменяется от  $2 \cdot 10^4$  В/м в пограничном слое, сначала спадая быстро, затем всё более плавно и приближается до значений, близких к нулю. Особенностью этой области является существование двух встречно направленных потоков заряженных частиц: ионного, представляющего ионы, образованные ионизацией рабочего газа электронным ударом, и электронного, состоящего из электронов, выбитых из атомов газа при ионизации, которые вместе с ионами составляют разрядный ток, и высокоэнергичных вторичных электронов, энергия которых ослабевает по мере удаления от катода-мишени. Поэтому в отличие от образующихся ионов газа, свободно начинающих ускоренное движение вдоль силовых линий электрического поля в направлении катода, электроны удерживаются воздействием

магнитного поля, заставляющего их двигаться по циклоидным траекториям вдоль поверхности мишени. Движение в сторону анода происходит лишь при столкновении с атомами газа, которое приводит к перескоку электрона на более удалённые от мишени траектории. Если энергия электрона достаточна для ионизации, то происходит перескок и ионизация атома, если энергия электрона недостаточна для ионизации, то перескок происходит в результате упругого столкновения. Поэтому на границе с анодным слоем ток плазмы в основном состоит из электронов, а на границе с катодным слоем – из ионов.

Анодный слой непосредственно примыкает к аноду и служит для транспортировки электронов к аноду. Падение напряжения на анодном слое мало и составляет величину порядка одного-двух потенциалов ионизации рабочего газа, для аргона около 15...30 В. Разрядный ток в анодном слое осуществляется электронами.

Для математического описания формы эрозии мишени систему координат располагаем в плоскости арочного магнитного поля (рис. 1г) и связываем начало  $O$  координат с центром мишени магнетрона так, что ось  $Ox$  направлена вдоль поверхности мишени, а ось  $Oy$  – перпендикулярно поверхности. Вторичные электроны, вылетающие перпендикулярно плоскости мишени, под воздействием электрического поля двигаются с ускорением параллельно оси  $Oy$ , воздействие магнитного поля отклоняет электроны перпендикулярно плоскости  $xOy$  по циклоиде, радиус которой определяется выражением:  $r = \frac{m E}{e B_x^2}$ , где  $m=9,1 \cdot 10^{-31}$  кг,  $e=1,6 \cdot 10^{-9}$  К. Считая, что высота  $d$  ТКП равна  $r$ , выполняем её вычисление, исходя из величины компоненты  $B_x$  индукции и величины напряжённости электрического поля, которая определяется из соотношения  $E = \frac{U}{d}$ . В рассматриваемом сечении ускоренные электроны входят в область частично замагниченной плазмы параллельно оси  $Oy$ . Благодаря очень частым ионизирующим столкновениям электронов электрическое поле изменяет свою конфигурацию и становится перпендикулярным силовым линиям магнитного поля. Происходит разделение электронов: часть движется перпендикулярно магнитным силовым линиям, часть вдоль силовых линий. Количество первых, удерживаемых воздействием на них магнитного поля, приводящего к вращению по окружности, зависит от угла между вектором скорости электронов и вектором магнитной индукции, который определяется отношением  $B_x/B$ . Эти электроны вызывают ионизацию области частично замагниченной плазмы и формируют поле эрозии, глубина которого зависит от количества захваченных электронов, а относительная глубина  $h_e$  определяется:

$$h_e(x) \sim \int_{y=d(x)}^{y_{max}} n(x, y) \frac{B_x(x, y)}{B(x, y)} dy, \quad (2)$$

где  $d(x)$  – высота ТКП,  $n(x, y)$  – концентрация актов ионизации. Другая часть электронов вдоль силовых линий устремляется к верхней точке свода куполообразного поля, где вектор индукции параллелен поверхности мишени. Вследствие этого, в верхней области свода концентрируется большое количество электронов, плотность распределения которых подчиняется распределению Гаусса. Ионизация этими электронами ответственна за формирование эрозионной канавки, ширина которой определяется плотностью тока магнетронного разряда, а глубина – количеством захваченных электронов. Относительная глубина профиля  $h_g$  канавки определяется:

$$h_g(x) \sim \int_{y=d(x)}^{y_{max}} n(x, y) \exp\left(-\frac{\left(\frac{B_x(x, y)}{B(x, y)} - 1\right)^2}{2\sigma^2}\right) dy, \quad (3)$$

где  $\sigma = \frac{1-B_x/B}{2}$  – дисперсия распределения, задаваемая в зависимости от плотности магнетронного разряда, и характеризуемая допустимым углом отклонения вектора  $\vec{B}$  индукции от поверхности катода. Распределение концентрации актов ионизации пропорционально изменению индукции, точнее её компоненты  $B_x$ , удерживающей электроны:

$$n(x, y) \sim \frac{B_x(x, y)}{B_{x0}(x, y)}, \quad (4)$$

Итоговый профиль эрозии определяется нормированной суммой нормированного профиля эрозионной канавки и нормированного профиля зоны эрозии, умноженной на подбираемый коэффициент  $k$ , который изменяется в пределах от 0,1 до 0,8 и показывает долю удержанных электронов от их общего числа, зависящего от плотности тока магнетронного разряда (электрической мощности подаваемой на магнетрон):

$$h(x) = h_g(x) + k \cdot h_e(x) \quad (5)$$

Программная реализация описанной модели расчёта прогнозируемого профиля эрозии мишени магнетрона названа программой Pretarger (Prediction of target erosion) и построена на языке MATLAB. Входными данными программы являются данные в виде текстовых таблиц распределения индукции магнитного поля  $B(x, y)$  и её компонентов  $B_x(x, y)$  и  $B_y(x, y)$  над поверхностью мишени. Функциональные возможности программы включают расчет профилей выработки материала мишени магнетронных распылительных систем планарного типа любых размеров и конструкций. Программа Pretarger преобразует входные таблицы в матрицы данных, выполняет вычисление по приведённым выше формулам и выводит график профиля  $h(x)$  прогнозируемой эрозии мишени. Входные данные в виде таблиц могут быть составлены либо прямыми измерениями распределения магнитного поля с помощью магнетометра, либо с помощью программы магнитоэстетического моделирования и расчёта физических полей по модели конструкции магнетрона и его магнитной системы. В качестве такой программы выбран программный комплекс ELCUT [5], основанный на моделировании физических полей методом конечных элементов. При этом объекты ELCUT обеспечивают постановку новой задачи, описание ее геометрической модели, построение сетки конечных элементов и ее решение. Использование ELCUT особенно целесообразно на этапе проектирования новых магнетронов. Для удобства ввода в программу Pretarger данных, полученных с помощью ELCUT разработан программный скрипт передачи данных.

В качестве примера выполнен расчёт прогнозируемого профиля эрозии мишени дуальной MPC. Схема приведена на рис. 3. Конструкция магнетрона, размером 44x158x438 мм, состоит из основания 1, размером 133x413 мм, выполненного из Ст3, периферийных магнитов 2, размером 20x25x45 мм из NdFeB N48H с коэрцитивной силой по индукции 1353 кА/м и остаточной магнитной индукцией 1,36 – 1,42 Тл, центрального полюсного наконечника в виде наборных планок 3 из Ст3, мишени 4, размером 6x120x400 мм, экрана 7, находящегося под плавающим потенциалом, центрального 5 и периферийного 6 прижимов мишени, корпуса 8 из Д16Т, держателя 9, заземлённого на корпус камеры и изолированного от магнетрона. Два одинаковых магнетрона образуют дуальную распылительную систему. Питание относительно корпуса 9 попеременно подается на катоды магнетронов, гальванически изолированные от всех остальных частей.

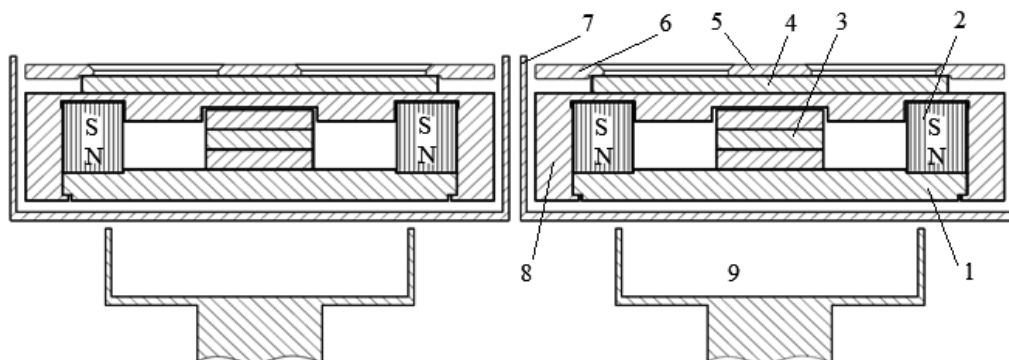


Рис.3. Схема дуальной MPC

В связи с симметрией, с помощью программного комплекса ELCUT вычислена конфигурация и распределение магнитного поля левого магнетрона (рис.4а). Магнитная



система имеет ярко выраженную заложенную проектированием разбалансированность 2-го типа, связанную с отсутствием центрального магнита, и сильное боковое поле. На рис. 5а приводится рассчитанный программой Pretarget прогнозируемый профиль эрозии для случая одной и трёх планок центрального полюсного наконечника. Сильное взаимное искажение магнитного поля, приводящее к неравномерной эрозии, связанное с рядом размещённых магнетронов, существенно ослабляется с применением экрана из Ст3. На рис. 4б показана конфигурация и распределение магнитного поля с экраном, а на рис. 5б прогнозируемый профиль эрозии. Однако, применение магнитного экрана замыкает на себя боковое магнитное поле, приводя к его ослаблению, и образует области, где возможно появление паразитной плазмы. В таблице 2 сведены характерные размеры прогнозируемого профиля эрозии при установке 1 или 3 планок полюсного наконечника для каждого магнетрона дуальной МРС, а также с применением магнитного экрана или без него.

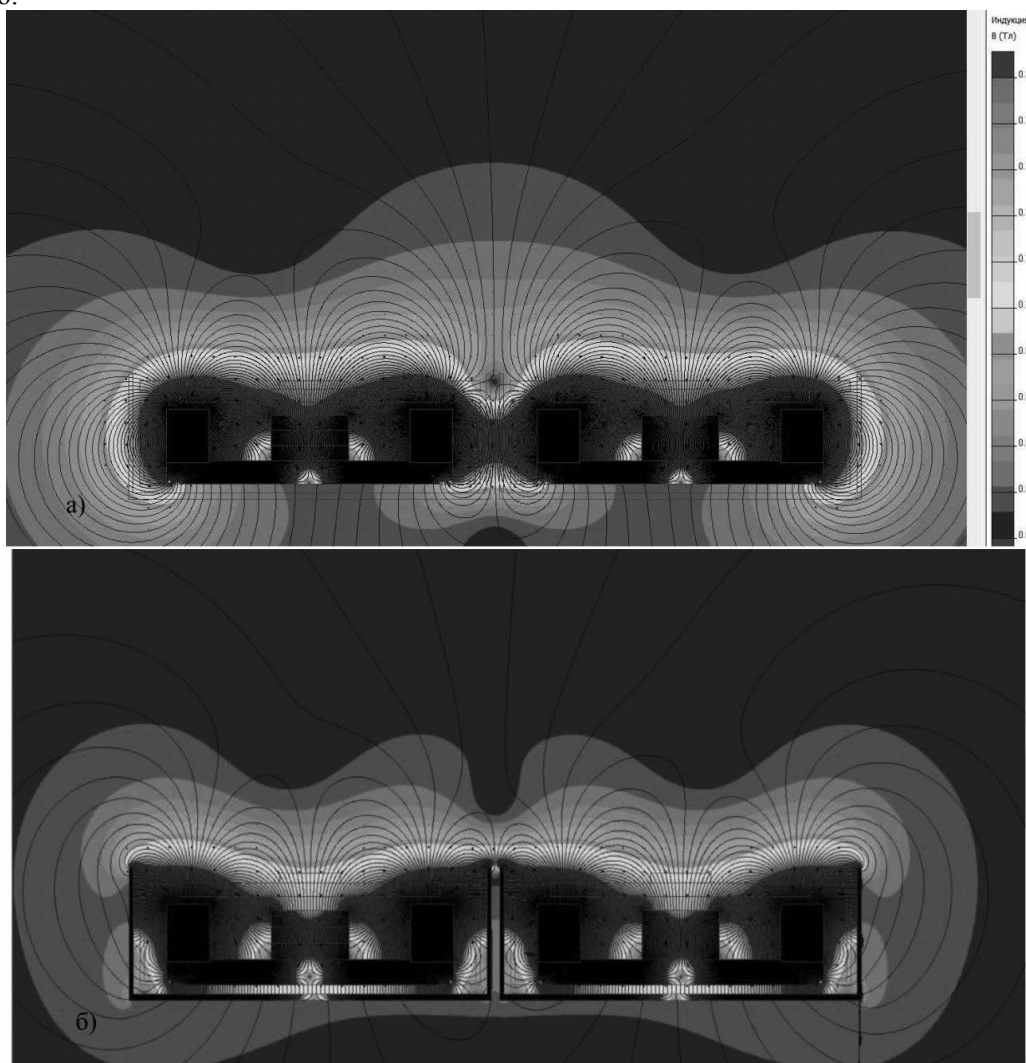


Рис. 4. Конфигурация магнитного поля дуальной системы магнетронов  
а) из двух одинаковых магнетронов; б) с применением магнитного экрана.

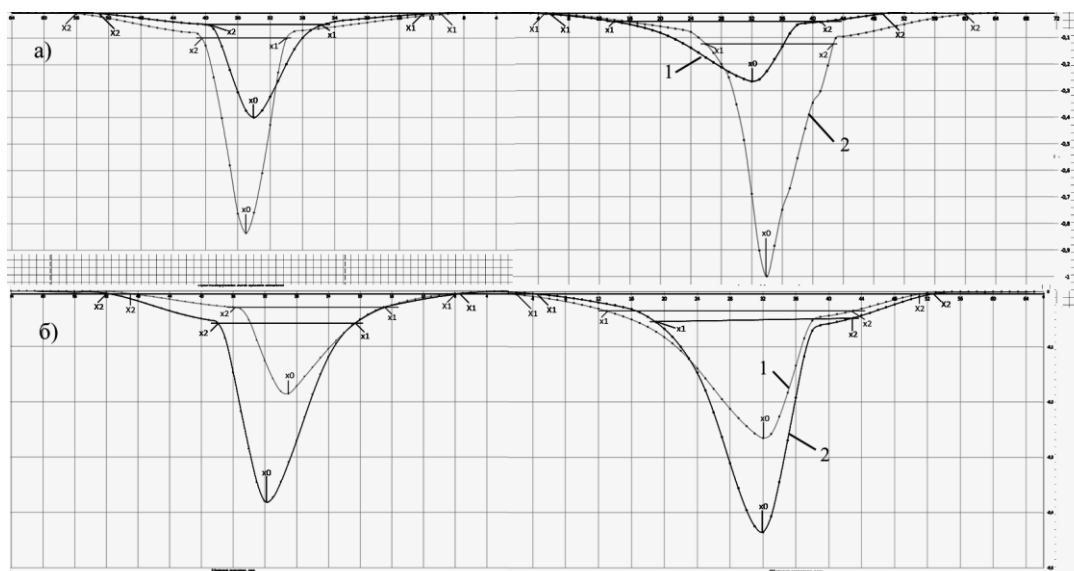


Рис. 5. Прогнозируемый профиль эрозии по левому магнетрону дуальной системы магнетронов 1 – 3 планки, 2 – 1 планка а) дуальный магнетрон без экрана; б) дуальный магнетрон с магнитным экраном

Таблица 2

Прогнозируемый профиль эрозии по левому магнетрону дуальной системы.

| Параметр                           | сторона мишени | Магнетрон с 1 планкой |           | Магнетрон с 3 планками |           |
|------------------------------------|----------------|-----------------------|-----------|------------------------|-----------|
|                                    |                | без экрана            | с экраном | без экрана             | с экраном |
| Ширина эрозии<br>(макс. ширина 60) | лев.           | 40                    | 41        | 45                     | 45        |
|                                    | прав.          | 43                    | 49        | 55                     | 48        |
| Ширина канавки                     | лев.           | 14                    | 21        | 11                     | 17        |
|                                    | прав.          | 27                    | 30        | 17                     | 24        |
| Центр канавки<br>(оптимально 30)   | лев.           | 34                    | 29        | 35                     | 32        |
|                                    | прав.          | 32                    | 32        | 34                     | 32        |

## ВЫВОДЫ

На основании вычислений распределения магнитного поля над поверхностью мишени дуальной MPC и отдельного магнетрона программным комплексом ELCUT выполнены расчёты прогнозируемой формы эрозии мишени и сделаны выводы:

1) ширина эрозионной канавки больше при установке одной планки полюсного наконечника. При этом магнитное поле на поверхности мишени меньше, чем при установке 3-х планок, что приводит к меньшей скорости распыления;

2) сборка двух одинаковых магнетронов в дуальную систему создаёт сильное взаимное влияние магнитных систем магнетронов и приводит к искажению формы эрозии, уменьшая ширину эрозионных канавок и смещая их к периферии магнетрона, особенно примыкающей области, вводя асимметрию формы эрозии и неравномерность глубины эрозии;

3) введение магнитного экрана значительно ослабляет взаимное влияние магнитных систем магнетронов, улучшая симметричность формы эрозии, возвращая эрозионные канавки в середину и существенно увеличивая эрозионные канавки;

4) введение магнитного экрана уменьшает ширину поля эрозии со смещением к центру мишени, что исключает возможность распыления прижима мишени;

5) введение магнитного экрана создаёт куполообразное магнитное поле между экраном и мишенью, способное вызвать паразитный плазменный разряд, который можно закрыть дополнительным экраном.

После выработки мишени планируется выполнить сравнение прогнозируемого профиля эрозии с формой выработки экспериментальной мишени.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

На основании опубликованных данных, обобщающих многочисленные наблюдения работы магнетронов, предложена упрощённая модель сложных процессов, происходящих в магнетронном разряде. Выведены полуэмпирические формулы расчёта прогнозируемой формы профиля эрозии мишени планарных магнетронов разных конструкций, основанные на знании конфигурации магнитного поля и распределения величины индукции и её компонентов относительно поверхности мишени.

Разработана программа прогнозирования профиля эрозии мишени магнетрона Pretarger, построенная на языке MATLAB и имеющая возможность ввода данных о распределении магнитного поля над поверхностью мишени, вычисляемых по модели магнетрона и его магнитной системы с помощью программного комплекса ELCUT.

Выполнены первые расчёты прогнозируемого профиля эрозии для дуальной MPC, собранной из двух одинаковых магнетронов.

Для получения убедительных результатов достоверности прогнозирования эрозии мишени магнетронов необходимо разработать стенд для измерения распределения над мишенью величины индукции и её компонентов, а также обкатка программы с целью получения статистических результатов сравнения прогнозируемой эрозии с выработанными мишенями для разнообразных планарных магнетронов.

Введение в программу Pretarger учёта внешнего электрического поля позволит прогнозировать профиль выработки мишени с учётом формы и размещения анода.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Д.А. Голосов, С.Н. Мельников, С.П. Кундас, А.П. Достанко «Прогнозирование эрозии мишени магнетронных распылительных систем», Проблемы физики, математики и техники, № 2 (3), 2010. – С. 62 – 67.
2. Д.В. Духопельников «Магнетронные распылительные системы. Ч. 1, Устройство, принцип работы, применение», М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014.
3. С.Д. Гришин, Л.В. Лесков, Н.П. Козлов «Электрические ракетные двигатели. М.: Машиностроение, 1975. – С. 272.
4. А.И. Морозов «Физические основы космических электрореактивных двигателей. Элементы динамики потоков в ЭРД» М.: Атомиздат, 1978. – С. 328.
5. ELCUT программа моделирования электромагнитных, тепловых и механических задач [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tor.ru/elcut/>.

## АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛИ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С АКТИВНЫМ ЭКРАНОМ

### ACTIVE SCREEN PLASMA NITRIDING STEEL

**В.О. Оскирко**<sup>1,2</sup> (ORCID: 0000-0001-5167-0133) / oskirkovo@gmail.com

**И.М. Гончаренко**<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0002-0270-1156) / ugor2012@sibmail.com

**А.П. Павлов**<sup>2</sup> (ORCID: 0000-0002-4018-7098) / APELTom@yandex.ru

**В.А. Семенов**<sup>1</sup> (ORCID: 000-0001-5089-7096) / semenofvjacheslav@gmail.com

**V.O. Oskirko** (ORCID: 0000-0001-5167-0133)

**I.M. Goncharenko** (ORCID: 0000-0002-0270-1156)

**A.P. Pavlov** (ORCID 0000-0002-4018-7098)

**V.A. Semenov** (ORCID: 000-0001-5089-7096)

<sup>1</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН, г. Томск

<sup>2</sup>ООО «Прикладная электроника», г. Томск

*В работе представлены результаты экспериментов по азотированию стали 40X в плазме тлеющего разряда с активным экраном без использования водорода. Проведено сравнение двух режимов азотирования, в которых образец находился либо под катодным, либо под плавающим потенциалом. Азотирование осуществлялось при рабочей температуре 550°C в течение 3 часов. На поверхности образцов, обработанных под плавающим потенциалом, сформировался равномерный диффузионный слой толщиной 150 мкм. На поверхности образцов, находившихся под катодным потенциалом, диффузионный слой сформировался только на краях.*

*The paper presents the results of experiments on nitriding of 5140 steel in a glow discharge plasma with an active screen without using hydrogen. Two nitriding regimes were compared in which the sample was either under the cathode or under the floating potential. The nitriding was carried out at an operating temperature of 550 °C for 3 hours. A uniform diffusion layer 150 μm thick was formed on the surface of samples treated under a floating potential. On the surface of samples under the cathode potential, a diffusion layer was formed only at the edges.*

Ключевые слова: безводородное азотирование, плазма, активный экран, сталь 40X.

Keywords: *plasma nitriding, active screen, steel AISI5140, hydrogen free nitriding.*

### ВВЕДЕНИЕ

Ионное азотирование в плазме тлеющего разряда является достаточно известным методом и распространенной химико-термической технологией обработки стальных деталей с целью повышения характеристик их поверхности, таких как твердость, износостойкость и коррозионная стойкость. Обычно в процессе ионного азотирования потенциал, обеспечивающий горение тлеющего разряда, подается непосредственно на деталь. Она выступает в качестве катода в разрядной системе и подвергается интенсивной ионной бомбардировке. Такая конфигурация имеет ряд существенных ограничений. Краевые эффекты и эффекты полого катода приводят к неравномерному нагреву и распределению толщины диффузионного слоя [1, 2]. Распыление поверхности в результате интенсивной ионной бомбардировки и неминуемое образование электрических дуг в холодной межэлектродной системе на стадии нагрева от комнатной температуры до ~ 200°C приводит к ухудшению качества исходной морфологии поверхности. Для решения данных проблем применяются методы обработки, которые позволяют избежать прямого

образования плазмы на поверхности изделия. Одним из таких методов является плазменное азотирование с активным экраном (Active screen plasma nitriding - ASPN) [3,4]. В системах ASPN катодный потенциал прикладывается к специальному металлическому экрану, внутри которого располагается обрабатываемая деталь. Сама деталь находится под плавающим потенциалом или небольшим смещением. В такой конфигурации энергетические частицы из плазмы бомбардируют поверхность металлического экрана, нагревая его. Деталь нагревается в результате излучения экрана. Поверхность детали контактирует с плазмой, в которой содержится большое количество активированных частиц газа, интенсифицирующих процесс диффузионного насыщения. Примеры использования систем подобного типа представлены в работах [5,6,7,8]. В нашей предыдущей работе [9] было показано, что азотирование стали может осуществляться в плазме тлеющего разряда без применения водорода в широком диапазоне рабочих давлений. В данной работе представлены результаты экспериментов по азотированию стали марки 40X без водорода в ASPN системе. Сравнивается два режима, в которых обрабатываемые детали находились под разным потенциалом внутри активного экрана: катодный потенциал (КП) и плавающий потенциал (ПП).

### **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки, на которой проводили эксперименты по азотированию в плазме тлеющего разряда с активным экраном. В центральной части камеры на изоляторах было закреплено металлическое основание. К основанию от источника питания (ИП) APEL-N-20PDC-1000 подавали отрицательный потенциал напряжения, обеспечивающего поддержание тлеющего разряда. На металлическом основании был установлен цилиндр из нержавеющей стали (диаметр 300 мм, высота 300 мм) с толщиной стенок ~1 мм, выполняющий функцию активного экрана. Помимо цилиндра на основании располагался стол. Стол лежал на изоляторе, который отделял его от основания. В режиме КП (см. рис. 1.а) с помощью провода стол соединяли с металлическим основанием. В режиме ПП (см. рис. 1.б) стол изолирован от основания. В таблице 1 представлены основные параметры процессов в режимах КП и ПП.

Таблица 1.

Режимы плазменного азотирования в системе ASPN

| Параметр  | Режим КП | Режим ПП  |
|---|----------|-----------|
| Давление  | 80 Па    |           |
| Разрядное напряжение                            | 700В     | 830В      |
| Разрядный ток                                   | 12,8 А   | 15,7 А    |
| Мощность разряда                                | 9 кВт    | 13 кВт    |
| Температура детали                              | 550°C    |           |
| Время нагрева                                   | 30 мин   | 60 мин    |
| Время изотермической выдержки                   | 150 мин  | 120 мин   |
| Общее время обработки (с учётом стадии нагрева) | 180мин   |           |
| Потенциал детали                                | катодный | плавающий |

Образцы изготовлены из конструкционной стали 40X (5140 по международной классификации ANSI/SAE, США) в виде шайб диаметром ~ 30 мм и высотой ~ 10 мм. Для формирования однородной структуры по всему сечению образцы были предварительно закалены на мартенсит и отпущены при T=600°C до твердости 320-340 кг/мм<sup>2</sup> (32-34 HRC). Поверхность исследуемых объектов прошла механическую обработку (шлифование и полирование). Образцы и датчик температуры были расположены в центре стола.

Перед проведением эксперимента с помощью форвакуумного насоса в вакуумной камере без разряда обеспечивали остаточное давление ~10 Па, после чего объем камеры

наполняли чистым сухим азотом (N<sub>2</sub>, ГОСТ 9293-74, 99,998%) до давления ~10<sup>3</sup> Па. Такую процедуру проводили дважды, с целью «промывки» межэлектродного пространства от паразитных газов. Инициирование тлеющего разряда осуществляли при значении давления азота, равном 50 Па. Давление газа в процессе эксперимента стабилизировали на уровне 80 Па. Процесс азотирования состоял из 2-х основных этапов. Во время первого этапа осуществлялся нагрев от комнатной температуры до температуры 550°C. На втором этапе обеспечивалась изотермическая выдержка при 550°C.

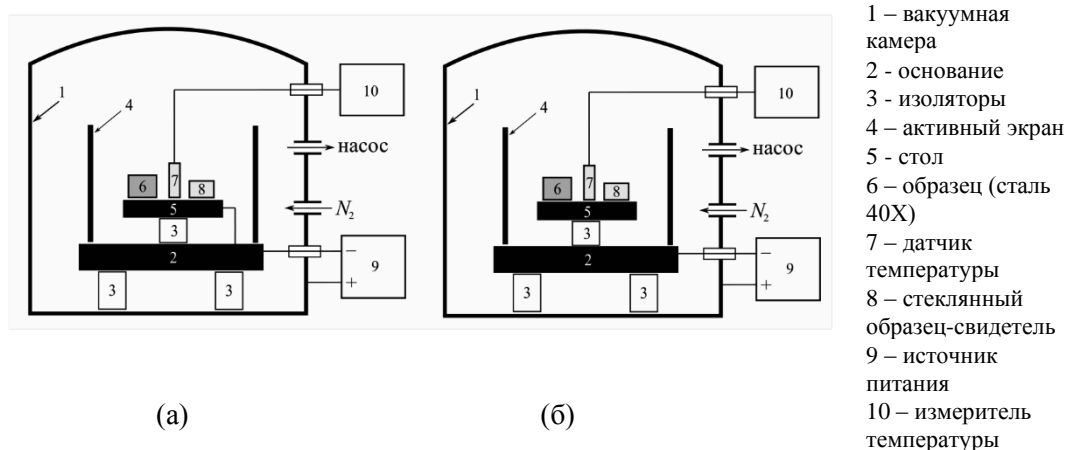


Рис. 1. Схемы ASPN системы в режиме КП (а) и режиме ПП (б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После обработки деталей в тлеющем разряде было проведено сравнение морфологии обработанных поверхностей и их твердости. Изображения полученных образцов представлены на рис. 2.

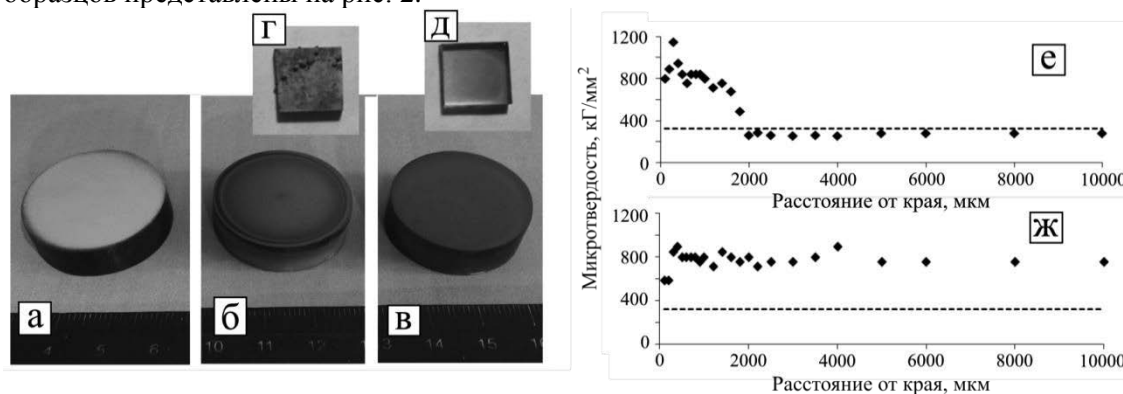


Рис. 2. Внешний вид образцов: до обработки (а), обработанных в режиме КП (б), в режиме ПП (в); внешний вид стеклянных образцов-свидетелей, полученных в режиме КП (г) и в режиме ПП (д); распределение микротвердости на поверхности от края образца к центру в режиме КП (е) и в режиме ПП (ж).

На поверхности образца, подвергнутого азотированию в режиме КП, невооруженным глазом наблюдается кольцо темного цвета около кромки. Измерения микротвердости показали её неравномерное распределение на удалении от края к центру (см. рис.2.е). На краю образца твердость составляет 800-1000 кГ/мм<sup>2</sup>. На расстоянии более 1500 мкм от края твердость резко снижается и достигает величины менее 300 кГ/мм<sup>2</sup>, сохраняя это значение до самого центра на протяжении ~12 мм. На образце, обработанном в режиме ПП, колец не наблюдается. Поверхность в центре и на краю образца имеет одинаковый серый цвет. Твердость на краю образца составляет ~600 кГ/мм<sup>2</sup>. На расстоянии

~300 мкм от края твердость возрастает до 750-850 кг/мм<sup>2</sup>. Данная величина сохраняется на всей поверхности до центра образца.

В работе [10] указывается, что принципиальное значение в ASPN имеет процесс переноса материала с активного экрана на обрабатываемую поверхность в результате ионного распыления. Для проверки этой гипотезы, на столе были размещены стеклянные образцы-свидетели, которые позволили сравнить скорость осаждения материала в области расположения образцов. На рис. 2.г,д представлены фотографии образцов-свидетелей. Как показывает визуальное наблюдение, потенциал стола оказывает сильное влияние на скорость формирования покрытия. Образец, полученный в режиме ПП (рис. 2.г), потемнел, но при этом остался прозрачным. Следовательно, в этих условиях лишь небольшая часть распыленного материала попадает на обрабатываемую поверхность, и данный механизм азотирования нельзя считать основным. Как показано на рис. 2.г, на образце, находящемся под катодным потенциалом сформировалось гораздо более толстое покрытие. Большое количество материала, осажденного на образце, можно объяснить интенсивным распылением и последующим осаждением материала стола. Поскольку увеличение твердости на поверхности образцов наблюдается в обоих случаях, можно сделать вывод, что перенос материала активного экрана не играет существенной роли.

На рис. 3 показано распределение твердости по глубине образцов, обработанных под катодным и плавающим потенциалом. Измерения микротвердости поперечного шлифа производились на расстоянии ~1000 мкм от края образца. В обоих случаях на этом расстоянии от края наблюдалась высокая поверхностная твердость (~800 кг/мм<sup>2</sup>), что указывает на формирование модифицированного слоя. По мере увеличения расстояния от поверхности твердость снижается, и достигает исходного значения на глубине 150 мкм. Основное отличие заключается в более высокой твердости образца, обработанного в режиме ПП, на глубине 25-75 мкм.

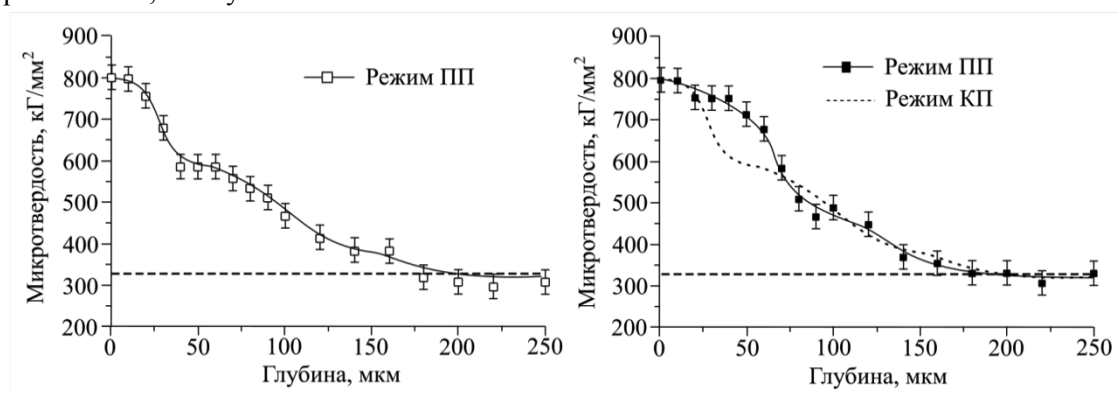


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине образцов, азотированных под катодным (КП, слева) и плавающим (ПП, справа) потенциалами.

Результаты измерения микротвердости поперечного шлифа показали, что протяженный диффузионный слой может формироваться в системе с активным экраном, как при катодном, так и при плавающем потенциале. Несмотря на более высокую скорость нагрева и длительность изотермической выдержки в первом случае, диффузионные слои имеют практически одинаковую ширину. При исследовании микроструктуры на поперечных шлифах в этих областях образцов с помощью оптического микроскопа после травления в 4%-й азотной кислоте была выявлена протяженность нитридной фазы (белого слоя). Для образца, обработанного в режиме КП, толщина нитридного слоя составила ~2,5-3,5 мкм, что заметно ниже, чем для образца, азотированного при условиях ПП, у которого протяженность белого, не травящегося электролитом, слоя наблюдается на глубине от 6,5 до 8,5 мкм.

## **ВЫВОДЫ**

Результаты экспериментов по азотированию стали марки 40X в плазме тлеющего разряда с активным экраном без применения водорода показали, что потенциал детали оказывает сильное влияние на равномерность обработки поверхностей деталей. Образцы, обработанные под катодным потенциалом, приобрели высокую поверхностную твердость только на краях, тогда как твердость большей части поверхности не изменилась. На поверхности образцов, обработанных под плавающим потенциалом, твердость возросла на всем протяжении от края до центра. Результаты измерения микротвердости поперечного шлифа показали, что глубина диффузионного слоя достигает 150 мкм. Это позволяет сделать вывод о том, что диффузионное насыщение поверхности азотом может осуществляться без высокоэнергетической ионной бомбардировки. Перенос материала экрана на образец также нельзя считать основным механизмом азотирования в данных условиях, поскольку наблюдается слишком низкая скорость напыления.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Z. Soltani Asadi, F. Mahboubi, Effect of components geometry on the plasma nitriding behavior of AISI 4340 steel, *Mater Des* 34 (2012) 516–521.
2. A. Yazdani, M. Soltanieh, H. Aghajani, S. Rastegari A new method for deposition of nano sized titanium nitride on steels, *Vacuum* 86 (2011) 131–139.
3. J. Georges, D. Cleugh, Active screen plasma nitriding, in ‘Stainless steel 2000 – thermochemical surface engineering of stainless steel’, (ed. T. Bell and K. Akamatsu), 377–387; 2001, London, The Institute of Materials.
4. J. Georges, TC plasma nitriding, *Heat Treat. Met*, 28 (2001) 33–37.
5. K. Ribeiro, R. de Sousa, F. de Araujo, R de Brito, J. Barbosa, J. Alves, Industrial application of AISI 4340 steels treated in cathodic cage plasma nitriding technique, *Mater. Sci. Eng.* 479 (2008) 142–147.
6. B. Kurelo, G. de Souza, S. Rutz da Silva, Jr. Alves, R. D. Torres, F. Serbena, Tribomechanical features of nitride coatings and diffusion layers produced by cathodic cage technique on martensitic and supermartensitic stainless steels. *Surf Coat Technol* 275 (2015) 41–50
7. K. Lin, X. Li, Y. Su, X. Luo, H. Dong, Active screen plasma nitriding of 316 stainless steel for the application of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy*, 39 (2014) 21470–21479
8. R. Griin, H. Giinther, Plasma nitriding in industry-problems, new solutions and limits, *Mater Sci Eng*, A140 (1991) 435–441.
9. V. Oskirko, I. Goncharenko, A. Pavlov, A. Zakharov, V. Semenov, Influence of nitrogen pressure and electrical parameters of a glow discharge on the process of ion plasma nitriding of steel, *Journal of Physics: Conference Series* 1393 (2019) 012111.
10. S. Gallo, H. Dong, On the fundamental mechanisms of active screen 84 (2) (2009) 321-325.



## ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОГО ДУАЛЬНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ HIPIMS+MFMS

### DUAL SUPERPOSITION HIPIMS+MFMS POWER SUPPLY

**В.О.Оскирко**<sup>1,2</sup> (ORCID: 0000-0001-5167-0133) /oskirkovo@gmail.com  
**А.Н.Захаров**<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0002-1068-6160) /zare17@yandex.ru  
**А.П.Павлов**<sup>2</sup> (ORCID: 0000-0002-4018-7098) /APELTom@yandex.ru  
**С.В.Работкин**<sup>1</sup> (ORCID: 000-0003-0983-5912) /rabotkin@yandex.ru  
**В.А.Семенов**<sup>1</sup> (ORCID: 000-0001-5089-7096) /semenofvjacheslav@gmail.com

**V.O.Oskirko** (ORCID: 0000-0001-5167-0133),  
**A.N. Zakharov** (ORCID: 0000-0002-1068-6160)  
**A.P.Pavlov** (ORCID 0000-0002-4018-7098)  
**S.V.Rabotkin** (ORCID: 000-0003-0983-5912)  
**V.A.Semenov** (ORCID: 000-0001-5089-7096)

<sup>1</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН, г. Томск

<sup>2</sup>ООО «Прикладная электроника», г. Томск

*В работе представлено описание модульного источника питания, обеспечивающего комбинированные режимы дуального импульсного магнетронного распыления. Источник питания формирует последовательности биполярных импульсов, которые одновременно обеспечивают среднечастотное импульсное магнетронное распыление (MFMS) и магнетронное распыление импульсами высокой мощности (HIPIMS). Такое решение позволяет использовать преимущества обеих технологий, а большое количество регулируемых параметров существенно расширяет возможности системы. Результаты экспериментального исследования комбинированных процессов дуального импульсного распыления HIPIMS + MFMS пленок Al показали, что изменение соотношения мощностей MFMS и HIPIMS позволяет регулировать плотность ионного тока на подложку, а также соотношение ион-атом в потоке распыленного материала.*

*The paper describes a modular power supply that provides combined modes of dual pulsed magnetron sputtering. The power supply generates sequences of bipolar pulses that simultaneously provide medium-frequency pulsed magnetron sputtering (MFMS) and high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS). This solution allows one to take advantage of both technologies, and a large number of adjustable parameters significantly expand the system's capabilities. The results of an experimental study of dual pulse magnetron sputtering of Al films by superposition HIPIMS + MFMS showed that changing the power ratio of MFMS and HIPIMS allows one to adjust the density of the ion current on the substrate, as well as the ion-atom ratio in the flow of the sputtered material.*

Ключевые слова: сильноточное импульсное магнетронное распыление, среднечастотное импульсное магнетронное распыление, источник питания.

Keywords: hybrid HIPIMS+MFMS, co-sputtering, dual mid-frequency magnetron sputtering, power supply.

### ВВЕДЕНИЕ

Магнетронное распыление импульсами высокой мощности (High power pulse magnetron sputtering, HiPIMS) является относительно новой технологией высокоионизированного физического осаждения покрытий из паровой фазы (ionized

physical vapor deposition, i-PVD), разработанной на основе технологии direct current magnetron sputtering (DCMS) [1,2]. Отличительной особенностью HIPIMS является использование импульсов с малым коэффициентом заполнения ( $\geq 10\%$ ), которые позволяют увеличивать импульсную плотность мощности разряда без перегрева магнетронной распылительной системы (MPC). Высокая плотность мощности (до нескольких кВт/см<sup>2</sup>) вызывает интенсивное распыление и ионизацию материала. Высокая степень ионизации распыленного материала и плотность ионного потока, бомбардирующего подложку, приводят к значительному изменению свойств растущих пленок, таких как плотность, шероховатость, удельное сопротивление, отражающая способность и т. д. [3,4,5]. Регулируя амплитуду импульсов разрядного тока в HIPIMS можно управлять процессом ионизации, возбуждая определенные частицы [6] и изменяя плотность ион-атомарных потоков. Недостаток HIPIMS заключается в более низкой скорости напыления по сравнению с DCMS и среднечастотным импульсным магнетронным распылением MFMS [7]. Основной причиной этого является возврат ионизированного распыленного материала на мишень под действием электрического поля. Для решения данной проблемы используется несколько подходов. Один из них заключается в применении комбинированных режимов магнетронного распыления, объединяющих HIPIMS с DCMS или MFMS. Это позволяет использовать преимущества HIPIMS при сохранении приемлемой скорости напыления. Возможность реализации подобных комбинированных режимов напрямую зависит от возможностей системы электропитания. В данной работе представлено описание модульной системы электропитания APEL HPP+MFMS, предназначенной для работы в комбинированных режимах дуального магнетронного распыления. Приведена его структурная схема, основные технические параметры. И результаты экспериментов по нанесению пленок Al в комбинированных режимах. Показано, как влияет соотношение мощностей HIPIMS и MFMS на такие параметры процесса, как скорость напыления, плотность ионного тока на подложку.

## ОБОРУДОВАНИЕ

На рис. 1 изображена структурная схема источника питания APEL HPP+MFMS. Он состоит из пяти блоков: два блока APEL-10PDC, предназначенных для формирования среднечастотных импульсов, два блока APEL-10HPP, обеспечивающих формирование импульсов высокой мощности, блок APEL-10SB, используемый для подачи потенциала смещения на подложку.

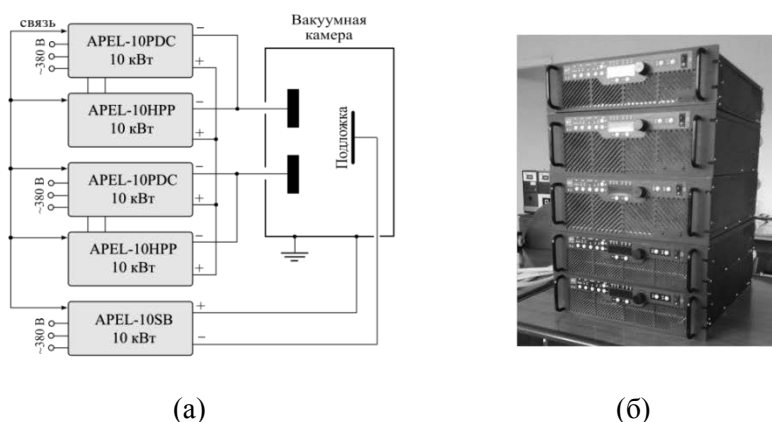


Рис. 1. Структурная схема (а) и внешний вид (б) модульной системы электропитания APEL HPP+MFMS.

Как показано на схеме, блоки APEL-HPP и APEL-SB питаются от трехфазной сети 380 В. В состав APEL-PDC и APEL-SB входит сетевой выпрямитель, инвертор, повышающий трансформатор, формирователь выходных среднечастотных импульсов и

система управления. В состав блоков APEL-HPP входит лишь формирователь выходных импульсов высокой мощности и система управления, поэтому они питаются не от сети, а от соседних среднечастотных блоков APEL-PDC.

Блоки APEL-PDC и APEL-HPP поочередно формируют на выходе униполярные импульсы. Выходы блоков соединены таким образом, что на выходе системы образуется последовательность биполярных импульсов, обладающих одинаковой амплитудой напряжения и разной амплитудой тока. Импульсы, формируемые APEL-HPP, обладают более высокими импульсными значениями тока, по сравнению с APEL-PDC, благодаря большей длительности. Последовательность биполярных импульсов напряжения приводит к поочередному распылению мишеней, периодически переходя в сильноточный режим. Блок APEL-SB формирует униполярные импульсы отрицательной полярности. Импульсы APEL-SB могут генерироваться независимо или синхронно с импульсами питания магнетронного разряда. Также APEL-SB может работать в режиме непрерывного выходного тока (DC). Каждый блок способен обеспечивать среднюю выходную мощность 10 кВт, при этом суммарная мощность, передаваемая MPC, не превышает 20 кВт (10 кВт на каждый магнетрон). В таблице 1 представлены основные параметры блоков питания.

Таблица 1.

Основные параметры системы электропитания APEL HPP+MFMS.

| Параметр          | APEL-PDC             | APEL-HPP              | APEL-SB                    |
|-------------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Выходная мощность | 0.1 ÷ 10.0 kW        |                       | 0.1 ÷ 10.0 kW, step 0.1 kW |
| Ср. вых. ток      | 0.1 ÷ 10.0 A         | up to 10.0 A          | 0.1 ÷ 10.0 A               |
| Имп. напряжение   | 100 ÷ 1250 V         | up to 1250 V          | 50 ÷ 1000 V                |
| Имп. ток          | up to 50 A           | up to 300 A           | up to 50 A                 |
| Имп. мощность     | up to 65 kW          | up to 375 kW          | up to 375 kW               |
| Частота импульсов | 10 ÷ 100 kHz         | 0.02 ÷ 5.00 kHz       | 1 ÷ 50 kHz                 |
| Длительность имп. | 2 ÷ 50 μs, step 1 μs | 5 ÷ 250 μs, step 1 μs | 2 ÷ 50 μs, step 1 μs       |
| Питание           | 3×380 В 50/60 Гц     |                       |                            |
| Охлаждение        | воздушное            |                       |                            |
| Вес               | 35 кг                | 22 кг                 | 26 кг                      |

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Чтобы продемонстрировать возможности разработанной системы электропитания она была подключена к дуальной MPC, состоящей из двух магнетронов APEL-M. Магнетроны имели несбалансированное магнитное поле и вместе образовывали замкнутую конфигурацию магнитного поля. На магнетронах были установлены алюминиевые мишени размером 60×10 см<sup>2</sup>. На расстоянии 10 см от мишеней располагалась плоская подложка из нержавеющей стали площадью 800 см<sup>2</sup>. Остаточное давление в камере составляло 4×10<sup>-4</sup> Па. Пленки Al наносились на кремниевые подложки при давлении аргона 0,67 Па. С помощью цифрового осциллографа фиксировалась форма импульсов разрядного тока и напряжения, а также величина ионного тока на подложку. Перед нанесением покрытия проводилась предварительная очистка подложки в течение 10 минут при мощности разряда 1 кВт и напряжении смещения подложки - 1000 В. Напыление производилось в течение 30 мин. В пяти режимах осаждения изменялось соотношение между мощностью среднечастотных импульсов и импульсов высокой мощности. Суммарная мощность разряда при этом оставалась неизменной – 8 кВт (т.е. 4 кВт на каждый магнетрон).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлены осциллограммы импульсов разрядного тока и напряжения. Также на осциллограммах показан ионный ток, протекающий на подложку, на которую подавался потенциал смещения -50 В. Первая осциллограмма (рис. 2.а) демонстрирует режим среднечастотного распыления, когда импульсы высокой мощности не использовались. На рис. 2.б представлен комбинированный режим, в котором средняя мощность среднечастотных импульсов  $P_{mf}$  составляла 25% от общей величины. Средняя мощность импульсов высокой мощности  $P_{hpp}$ , соответственно, составляла 75%. На осциллограмме хорошо заметно, что в среднечастотном режиме ионный ток практически не изменяется. В комбинированном режиме величина ионного тока существенно увеличивается во время импульса высокой мощности, после чего происходит плавное уменьшение.

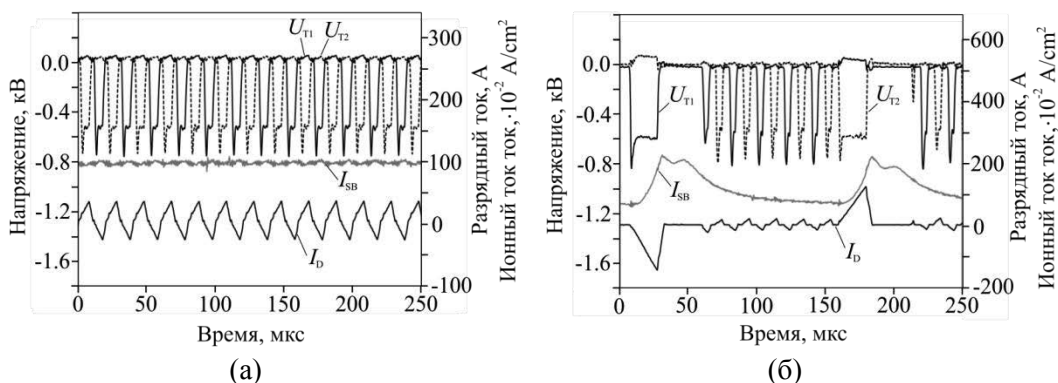


Рис. 2 – Осциллограмма импульсов разрядного тока и напряжения в MFMS режиме (а) и комбинированном режиме 75% HIPIMS +25% MFMS.

Графики на рис. 3 показывают, как на параметры процесса осаждения влияет соотношение между  $P_{mf}$  и  $P_{hpp}$ , при неизменной общей мощности разряда.

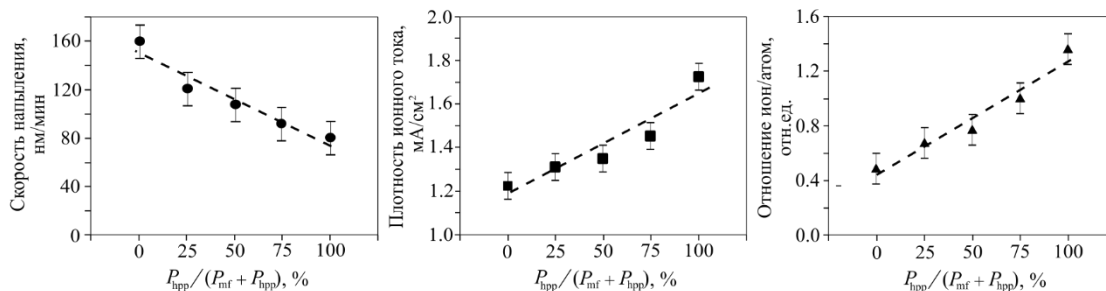


Рис. 3 – Зависимости скорости напыления покрытия (а), плотности ионного тока (б) и отношения количества ионов к количеству атомов в потоке осаждаемого материала (в) от соотношения средней мощности среднечастотных импульсов  $P_{mf}$  и средней мощности импульсов высокой мощности  $P_{hpp}$ .

Как видно из графика на рис. 3.а, увеличение доли  $P_{hpp}$  ведет к снижению скорости напыления покрытия. Например, в режиме № 5 ( $P_{hpp}$  - 100%) скорость в два раза ниже, чем в режиме № 1 ( $P_{mf}$  - 100%). Снижение скорости напыления является вполне ожидаемым результатом, который объясняется увеличением степени ионизации распыленных атомов Al и их возвратом на мишень под действием электрического поля. С одной стороны, это является нежелательным эффектом, поскольку приводит к снижению производительности напылительной установки. С другой стороны, снижение скорости напыления косвенно указывает на повышение степени ионизации распыленных частиц, и, следовательно, увеличении доли ионов металла в ионном потоке, бомбардирующем растущее покрытие.

Для точного определения изменения доли ионов металла в потоке, бомбардирующем подложку, необходимо проведение специальных измерений, которые не входили в планы данной работы. Но были проведены измерения плотности ионного тока на подложку, результаты которых представлены на рис. 3.б. В отличие от скорости напыления, общее количество ионов, бомбардирующих подложку, возрастает при повышении доли  $P_{\text{hpp}}$ . Средняя плотность ионного тока за период возрастает с 1,23 мА/см<sup>2</sup> в режиме № 1 до 1,73 мА/см<sup>2</sup> в режиме № 5. Уменьшение скорости напыления покрытия и рост плотности ионного тока на подложку приводят к существенному увеличению отношения количества ионов  $F_i$ , бомбардирующих подложку, к числу нейтральных атомов металла  $F_{\text{Me}}$ , участвующих в формировании покрытия.

Результаты расчетов представлены на рис. 3.в. В данных условиях ион-атомарное отношение  $F_i/F_{\text{Me}}$  увеличивается приблизительно в три раза с 0.48 в режиме № 1 до 1,38 в режиме № 5. Настройка параметра  $F_i/F_{\text{Me}}$  в процессе напыления может привести к положительным эффектам. Например, увеличение  $F_i/F_{\text{Me}}$  позволяет минимизировать негативные эффекты, возникающие при высокоэнергетичной ионной бомбардировке.

## **ВЫВОДЫ**

Гибридный процесс HIPIMS+MFMS является очередным шагом в развитии импульсных технологий магнетронного распыления. Разработанный источник питания обеспечивает широкий набор регулируемых параметров, которые могут оказывать существенное влияние на процесс формирования покрытия. Продемонстрировано, что соотношение мощностей HIPIMS и MFMS в суммарной мощности разряда является параметром, позволяющим регулировать скорость напыления покрытия и плотность ионного тока, протекающего на подложку.

Работа выполнена в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований №18-42-703005.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. V. Kouznetsov, K. Macák, J. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities, Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 209–293.
2. K. Macák, V. Kouznetsov, J. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov. Ionized sputter deposition using an extremely high plasma density pulsed magnetron discharge. Journal of Vacuum Science and Technology. A18(4) (2000) 1533–1537.
3. A. Solovyev, V. Oskirko, V. Semenov, K. Oskomov, S. Rabotkin, Comparative Study of Cu Films Prepared by DC, High-Power Pulsed and Burst Magnetron Sputtering. Journal of electronic materials. 45(8) (2016) 4052-4060.
4. A. Zakharov, A. Solovev, K. Oskomov, V. Oskirko, V. Semenov, M. Syrtanov, Yu. Bordulev. Properties of Molybdenum Films Produced by High-Power Impulse Magnetron Sputtering. Russian Physics Journal. 60(8) (2017) 1336-1340.
5. A. Solovyev, V. Semenov, V. Oskirko, K. Oskomov, A. Zakharov, S. Rabotkin. Properties of ultra-thin Cu films grown by high power pulsed magnetron sputtering. Thin Solid Films. 631 (2017) 72–79.
6. A. Ehasarian, J. Andersson, A. Anders, Distance-dependent plasma composition and ion energy in high power impulse magnetron sputtering. J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 275204.
7. J. Emmerlich, S. Mráz, R. Snyders, K. Jiang, J. Schneider. The physical reason for the apparently low deposition rate during high-power pulsed magnetron sputtering. Vacuum 82 (2008) 867-870.

## ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПЛЕНОК AlN ПРИ ВЧ РЕАКТИВНОМ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

## GENERATION OF TEXTURED CRYSTALLINE PHASE FOR AlN FILMS UNDER HF REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

А.Ф.Белянин<sup>1</sup>, / belyanin@cnititm.ru  
А.С.Багдасарян<sup>2,3</sup>, / bagdassarian@mail.ru  
С.А.Налимов<sup>1</sup>, / san@cnititm.ru  
Е.Р.Павлюкова<sup>3</sup> / elena.pavlyukova@cplire.ru

A.F.Belyanin, A.S.Bagdassarian, S.A.Nalimov, E.R.Pavlyukova

<sup>1</sup> ЦНИТИ «Техномаш», г. Москва

<sup>2</sup> НПП «Технологии радиочастотной идентификации и связи», г. Москва

<sup>3</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Москва

*Рассмотрено влияние условий реактивного ВЧ-магнетронного распыления мишени из Al в газовой смеси аргона и азота на концентрацию, размер и ориентирование кристаллитов кристаллической фазы пленок AlN. Показана возможность контроля упорядочения кристаллической фазы пленок AlN по спектрам комбинационного рассеяния света.*

*AlN films with a thickness from the several nm up to 10 μm were generated by reactive HF magnetron sputtering of Al target in a gas mixture of Argon and Nitrogen on substrates immobile relative to the target. AlN films consisted of crystalline and amorphous phases. The crystalline phase concentration changed depending on the generation conditions in the range of 0–90%. The AlN film crystallites, regardless of the substrate material, were axially textured along the crystallographic direction <0001>. The orientation of the texture axis for the film crystallites with respect to the substrate depended on the flow direction of the film-forming particles in the process of their generation. The results of x-ray phase analysis and Raman spectroscopy of AlN films with different concentration and structure of the crystalline phase are presented. The effect of the composition and pressure of the gas mixture, temperature, substrate material and position with respect to the target on the concentration and structure of the crystalline phase of AlN films is demonstrated. On sapphire substrates at the temperatures of ~ 500–800 K, the epitaxial growth of AlN films was detected.*

Ключевые слова: пленки нитрида алюминия, строение, магнетронное распыление, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Keywords: aluminum nitride films, structure, magnetron sputtering, Raman spectroscopy.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно проводятся работы по созданию новых материалов. В современном понимании, термин новые материалы подразумевает не столько новый химический состав, сколько соотношение концентраций кристаллических и аморфных (рентгеноаморфных) нанокластеров, составляющих материал, а также взаимное ориентирование нанокластеров. К таким новым материалам можно отнести наноструктурированные пленки AlN. Перспективность применения тонких пленок AlN в различных областях техники связана с высокими значениями твердости, износостойчивости, теплопроводности, электрического сопротивления, скорости звука, химической стойкости, стабильности при высоких температурах. AlN обладает свойствами пьезоэлектрика и автоэлектронной эмиссии. Легированные различными химическими

элементами пленки AlN применяются в катодолюминесцентных экранах с голубым свечением, ультрафиолетовых световых излучателях, а также в качестве широкозонных температурно- и радиационноустойчивых полупроводников. Пленки AlN используют при создании устройств на поверхностных акустических волнах, автоэмиссионных катодов, полупроводниковых приборов, стойких к воздействию ионизирующих излучений, [1–5]. Наноструктурированные пленки AlN, обладающие коррозионной стойкостью и цитосовместимостью, интересны для разработки био- и имплантируемых сенсоров [6, 7].

Создание устройств на основе тонких пленок AlN с воспроизводимыми характеристиками осложнено трудностью получения пленок с заданной концентрацией и строением кристаллической фазы [1, 2, 8–11]. Пленки AlN с контролируемым составом и строением получают магнетронным распылением [6, 12–19]. Понимание особенностей кристаллизации при выращивании пленок методами распыления, способствует созданию слоистых структур с улучшенными значениями функциональных свойств и эксплуатационных характеристик. Таким образом, пленки AlN представляют интерес и для фундаментальных исследований, и для разработки устройств в различных областях техники.

Цель работы – исследование связи условий получения пленок AlN реактивным ВЧ-магнетронным распылением с концентрацией и строением кристаллической фазы.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки AlN получали на неподвижных подложках реактивным ВЧ-магнетронным (частота 13,56 МГц) распылением круглой мишени из Al диаметром 140 мм. Магнитное поле создавали два кольцевых магнита из Sm-Co. Индукция магнитного поля на поверхности мишени толщиной 6 мм составляла 0,1 Тл. Параметры процесса следующие: давление смеси аргона (Ar) и азота (N<sub>2</sub>)  $P = 0,6–1,5$  Па, концентрация N<sub>2</sub> в газовой смеси  $C_{N_2} \approx 60$  объемных %; мощность разряда 0,5–2,5 кВт; расстояние между мишенью и подложкой  $H = 50–100$  мм; температура подложки  $T = 400–800$  К. Подложки располагались параллельно поверхности мишени. Скорость роста пленок составляла до 5 мкм/ч.

Строение пленок анализировали с использованием растрового и просвечивающего электронных микроскопов (РЭМ и ПЭМ) Carl Zeiss Leo 1430 VP и JEM 200C; спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) LabRAM HR 800 (He-Ne лазер, линия 632,8 нм) и рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2500/PC (Cu $k_{\alpha}$ -излучение). Толщину пленок измеряли профилометром-профилографом Alpha Step 200.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выращивании пленок AlN образуются кристаллиты, рост и объединение которых приводит к формированию волокон (рис. 1,а). При определенных параметрах происходило объединение волокон в пластины с формированием ограниченной текстуры (рис. 1,б). Рентгеновские дифрактограммы пленок AlN (пространственная группа  $P6_3mc$ ) показали, что кристаллиты AlN аксиально текстурированы по кристаллографическому направлению  $\langle 0001 \rangle$  (наблюдаются максимумы 0002 и 0004) не зависимо от материала подложек – плавленый кварц; пленка алмаза на кремнии (Si(111)); галлий-гадолиниевый гранат (пр. гр.  $Ia3d$ ) (Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(111)); карбид кремния (пр. гр.  $P6_3mc$ ) (SiC(0001)) (рис. 2,а,б). Интенсивность ( $I$ ) дифракционных максимумов 000 $n$  ( $n$  – порядок отражения) AlN на рентгеновских дифрактограммах пропорциональна концентрации кристаллической фазы. Кристаллическая фаза пленок AlN имела строение от разупорядоченной до аксиальной текстуры с разориентацией кристаллитов  $< 0,5^\circ$ .

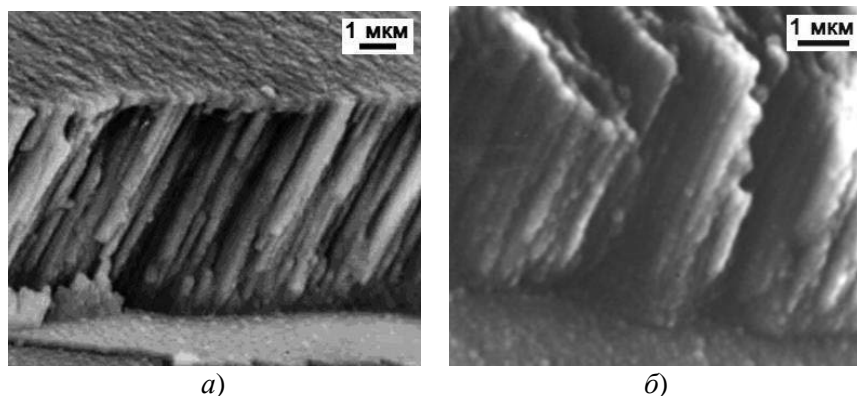


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечных сколов пленок AlN, выращенных на подложках из плавленого кварца.

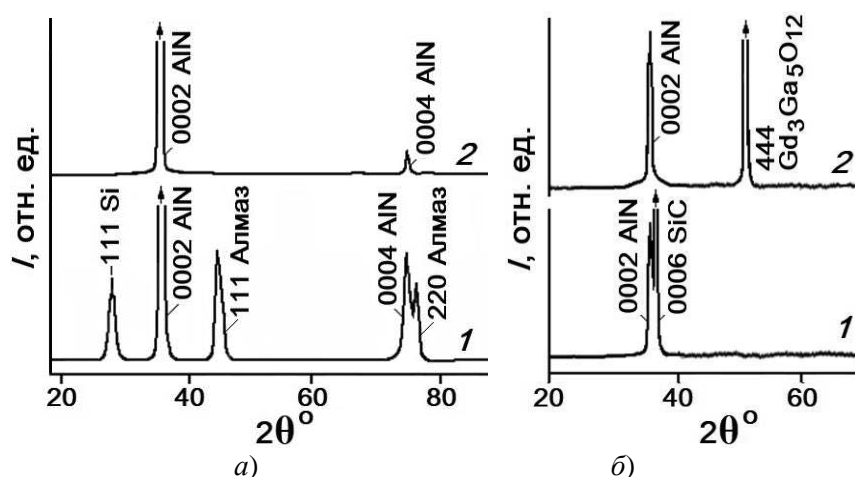


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок AlN толщиной  $\sim 2,5$  мкм, выращенных при 400 К на подложках: а) пленка алмаза, сформированная на Si (1); плавленый кварц (2); б) SiC(0001) (1);  $Gd_3Ga_5O_{12}(111)$  (2).

Тип текстуры пленок связан с наличием атомной шероховатости ростовой поверхности AlN. Согласно этому, текстурирование AlN может происходить в основном по направлению винтовой оси симметрии  $b_3 - \langle 0001 \rangle$  [12, 20]. При некоторых условиях процесса получения кристаллическая фаза пленок состояла из кристаллитов, упорядоченно расположенных относительно подложки, и кристаллитов, не имеющих преимущественного кристаллографического ориентирования. На дифрактограммах пленок AlN, помимо  $000n$ , другие дифракционные максимумы были обнаружены в 3 случаях: при проявлении эпитаксиального роста; при использовании подложек с шероховатостью (перепад высот рельефа слоя)  $R_z > 0,3$  мкм и при легировании пленок металлами. Например, на дифрактограммах пленок AlN, полученных на подложках с шероховатостью  $R_z > 0,5$  мкм, помимо  $000n$  появляются дифракционные максимумы  $10\bar{1}1$ ,  $10\bar{1}3$ ,  $10\bar{1}4$  и  $10\bar{1}5$  AlN. Интенсивность дифракционных максимумов  $10\bar{1}n$  составляла не более 2% от интенсивности  $0002$ . Появление указанных дифракционных максимумов на дифрактограммах связано с наклоном волокон, ориентированных по  $\langle 0001 \rangle$ , по направлению  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  на угол до  $45^\circ$ . Аналогичные результаты наблюдали в работе [16], в которой при  $T > 770$  К или уменьшении  $C_{N_2}$  до 30 об.% наблюдали рост кристаллитов с ориентациями  $10\bar{1}2$  и  $10\bar{1}3$ . У пленок AlN, легированных редкоземельными металлами, наблюдались дифракционные максимумы  $10\bar{1}0$  и  $10\bar{1}1$  AlN.



Для спектров КРС рентгеноаморфных пленок AlN (толщина  $h = 0,1-0,3$  мкм) и пленок с концентрацией кристаллической фазы  $< 5\%$  характерны слабые полосы при сдвиге КРС  $\Delta\nu$  равном 636–639; 690–698; 780–796 и  $\sim 830$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 3,а). Положение, форма и интенсивность полос на спектрах КРС отличаются для пленок AlN, сформированных различными методами (методы сублимации, вакуумного испарения и другие) [16, 21–23]. Кристаллическая и рентгеноаморфная фазы дают на спектрах КРС полосы при различных  $\Delta\nu$ .

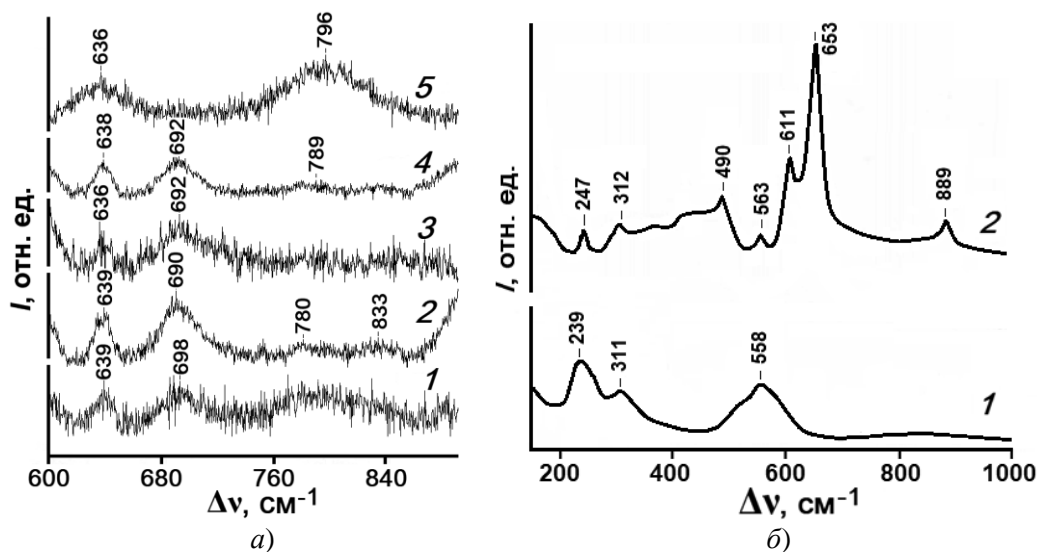


Рис. 3. Спектры КРС пленок AlN, выращенных на подложках: а) Si{111} (температура ( $T$ ) получения пленок: 570 К (1); 600 К (2); 620 К (3); 670 К (4); 720 К (5)); б) плавленый кварц (толщина пленок  $\sim 1,5$  мкм,  $T = 570$  К).

Для пленок AlN с концентрацией кристаллической фазы  $< 10\%$  и размером кристаллитов  $< 5$  нм характерны размытые полосы при  $\Delta\nu$  239, 311 и 558  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3,б, кривая 1). У пленок AlN толщиной  $h > 1$  мкм с высокой концентрацией текстурированной по  $\langle 0001 \rangle$  кристаллической фазы, наблюдались полосы при  $\Delta\nu$  247  $\text{см}^{-1}$  (колебательная мода  $E_2$ ), 563  $\text{см}^{-1}$ , 611  $\text{см}^{-1}$  ( $A_1$ ) и 653  $\text{см}^{-1}$  ( $E_2$ ) (рис. 3,б, кривая 2). Положение полос на спектрах КРС зависело от строения пленок, обусловленного условиями их получения и значительно отличалось от теоретических.

Уширение полос на спектрах КРС пленок AlN пропорционально увеличению разориентации кристаллитов ( $\sigma$ ) и является результатом фоновго рассеяния, вызванного точечными дефектами, границами кристаллитов и механическими напряжениями. До толщины  $\sim 30$  нм пленки AlN были аморфны. О зарождение кристаллической фазы в отдельных областях пленки можно судить по проявлению муара (рис. 4,а). Методом дифракционного контраста установлено, что кристаллиты AlN содержат большое количество дефектов упаковки и двойников (рис. 4,б). В работе [21] показано, что аморфные пленки AlN, становятся нанокристаллическими (размер кристаллитов  $L > 1$  нм) после 1 часа отжига при 1270 К. В работе [24] увеличение концентрации и уменьшение разориентации кристаллитов, ориентированных по  $\langle 0001 \rangle$ , наблюдали у пленок AlN после отжига при 1070 К. Термическая обработка образцов с высокой концентрацией кристаллической фазы не приводила к улучшению строения пленок. Повышение температуры отжига увеличивало шероховатость поверхности и вызывало образование микротрещин и включений Zn по границам кристаллической фазы.

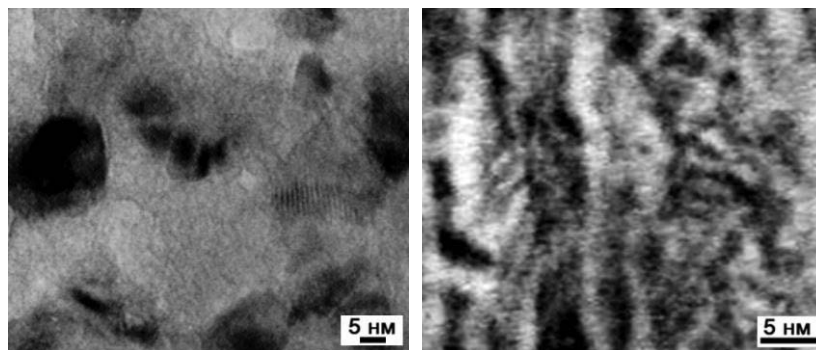


Рис. 4. ПЭМ-изображение пленок AlN, выращенных на подложках из плавленного кварца: а) первая стадия роста (толщина пленки 10 нм); б) отдельный кристаллит (толщина пленки 3 мкм).

Съемка спектров КРС показала возможность контролировать концентрацию кристаллической фазы ( $J$ ) пленок AlN по интенсивности и уширению полосы при  $\Delta\nu$  653  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой пропорциональна  $J$  и упорядочению ориентированных по  $\langle 0001 \rangle$  кристаллитов. Положение и форму полос на спектрах КРС можно использовать для контроля механических напряжений в пленках, а также упорядоченности кристаллитов [25].

Кристаллизация пленок AlN на подложках из аморфных и поликристаллических материалов происходила по нетангенциальному механизму. Методы распыления основаны на создании неравновесных условий кристаллизации, при которых преобладает нетангенциальный рост (рост перпендикулярно к поверхности подложки). При нетангенциальном росте существенным фактором становится направление потока пленкообразующих частиц у поверхности подложки, зависящее от магнитного поля. Сравнение параметров, характеризующих строение пленки AlN от положения анализируемого участка пленки относительно мишени, дано на рис. 5 и 6,а, где  $l$  – расстояние от проекции центра мишени на подложке до анализируемого участка пленки. Результаты даны для пленок AlN, полученных на подложках из ситалла, плавленного кварца, поликристаллического корунда (поликор 22ХС,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и сапфира (пр. гр.  $R3c$ ) ( $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ ). Параметры решетки и размер кристаллитов ( $L$ ) рассчитывали по рентгеновским дифрактограммам, а концентрацию кристаллической фазы ( $J$ ); наклон оси текстуры относительно нормали к поверхности подложки ( $\alpha$ ) и разориентацию кристаллитов относительно оси текстуры ( $\sigma$ ) определяли по дифрактограммам качания. Эталонном для определения  $J$  служила пленка AlN, выращенная эпитаксиально. Зависимости, представленные на рис. 5 и 6 построены на результатах анализа пленок AlN, выращенных при следующих условиях:  $C_{\text{N}_2} = 60$  об.%,  $P = 1$  Па и  $T = 570$  К. На рис. 6,а представлены данные пленок AlN, выращенных при расстоянии от мишени до подложки  $H = 50$  мм.

Участки пленки AlN, полученной при расстоянии от мишени до подложки  $H = 90$  мм и расположенные на подложке далее 60 мм от проекции центра мишени, имели параметры решетки меньше теоретических (рис. 5), что указывает на высокую концентрацию азотных вакансий и их сжимающее действие. Отклонение параметров решетки от теоретических указывает на механическую напряженность пленок.

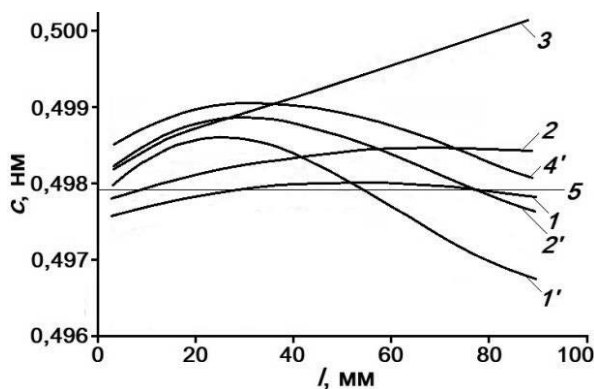


Рис. 5. Зависимость параметра решетки «с» от положения анализируемого участка пленки AlN относительно мишени. Расстояние от мишени до подложки равно 50 мм ( $l=1-3$ ) и 90 мм ( $l=1', 2', 4'$ ) (материал подложек: 1, 1' – плавленный кварц; 2, 2' – поликор; 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ ; 4' –  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ), 5 – теоретическая величина

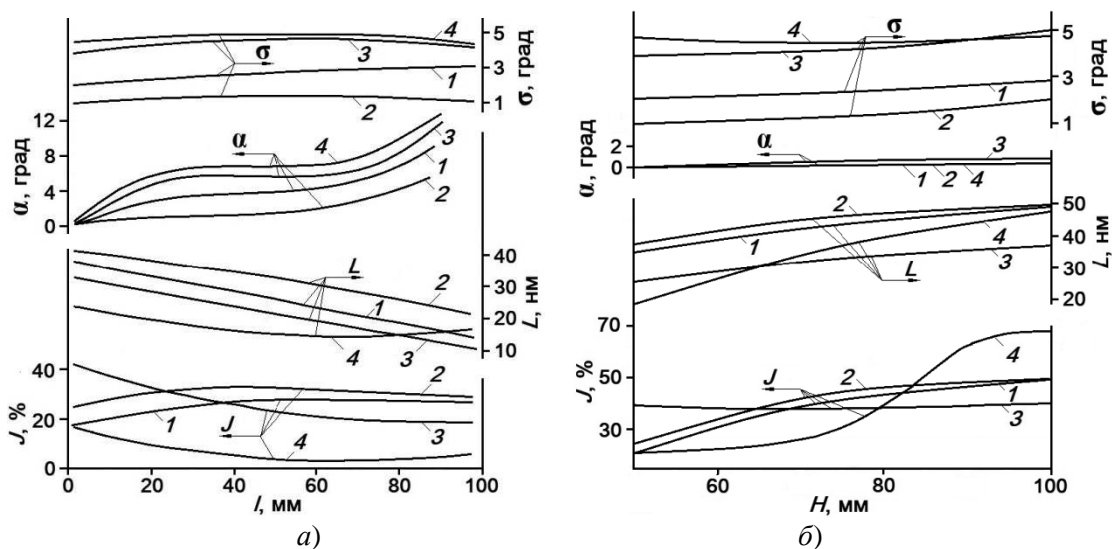


Рис. 6. Зависимости концентрации кристаллической фазы ( $J$ ); размера кристаллитов ( $L$ ); наклона оси текстуры ( $\alpha$ ) и разориентации кристаллитов ( $\sigma$ ) пленок AlN, выращенных на подложках: 1 – ситалл; 2 – плавленный кварц; 3 – поликор; 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ , от: а) положения пленки относительно мишени в процессе роста; б) расстояния от мишени до подложки (подложки расположены напротив центра мишени).

Как видно из рис. 6, наклон оси текстуры изменялся в пределах  $\alpha \approx 0-12^\circ$ . Размер и разориентация ( $L$  и  $\sigma$ ) кристаллитов пленок AlN составляли 10–50 нм и 1–5°, соответственно, и не зависели от концентрации кристаллической фазы AlN. Вид зависимостей, представленных на рис. 6, аналогичны при использовании магнетронов различной формы и размеров.

Параметры процесса выращивания пленок AlN, такие как  $T$ ,  $C_{\text{N}_2}$  и  $P$  существенно влияют на концентрацию и строение кристаллической фазы (рис. 7,а и 7,б, пленки толщиной 3 мкм выращены на подложках из плавленного кварца при  $H = 90$  мм, подложки помещали напротив центра мишени). Содержание  $\text{N}_2$  в газовой смеси ( $C_{\text{N}_2}$ ) и его парциальное давление не влияли на тип текстуры. Высокая текстурированность характерна для пленок AlN, полученных при  $C_{\text{N}_2} > 50$  об.%. Наименьшая разориентация кристаллитов

(2,6–2,7°) наблюдалась при  $C_{N_2} = 60\text{--}70$  об.%. В области  $C_{N_2} < 60$  об.% и  $> 70$  об.% имело место увеличение  $\sigma$  до величин 5,4–9,1°. При  $C_{N_2} = 50$  об.% концентрация кристаллической фазы пленок AlN составляла ~3%, а пленки, полученные при  $C_{N_2} < 50$  об.%, были рентгеноаморфны и содержали Al. Образование Al существенно изменяет прозрачность и электрические свойства пленок AlN.

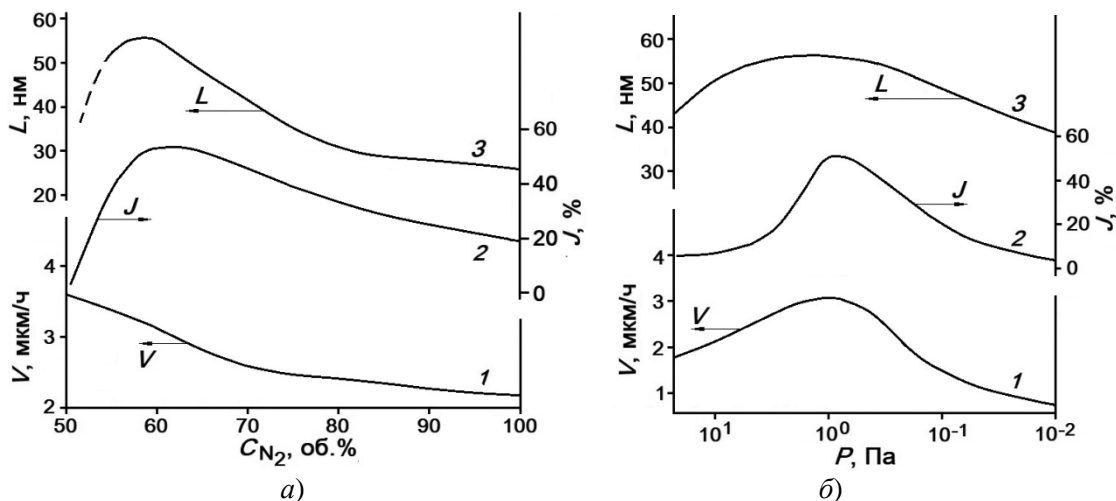


Рис. 7. Зависимости скорости роста ( $V$ ), концентрации кристаллической фазы ( $J$ ) и размера кристаллитов ( $L$ ) пленок AlN от: а) содержания в газовой смеси азота ( $C_{N_2}$ ); б) давления азота ( $P$ ).

Пленки AlN, сформированные при давления газовой смеси  $P > 10$  Па и  $P < 10^{-2}$  Па при  $C_{N_2} = 60$  об.%, имели малую концентрацию кристаллической фазы (3,6 % при  $P = 13$  Па и 4,5 % при  $P = 1,3 \cdot 10^{-2}$  Па) (рис. 7, б). Размер и разориентация кристаллитов от давления не зависели и составляли 39–55 нм и 1,3–3,0°, соответственно.

На подложках из  $Al_2O_3(01\bar{1}2)$  при температурах ~500–800 К рост пленок AlN происходил одновременно по нетангенциальному  $Al_2O_3(01\bar{1}2)/AlN(0001)$  и эпитаксиальному  $Al_2O_3(01\bar{1}2)/AlN(11\bar{2}0)$  механизмам. Указанное объясняет температурную зависимость  $L$  и  $\sigma$  с осями роста  $\langle 0001 \rangle$  и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (наблюдали соответствующее изменение интенсивности дифракционных максимумов 0002 и  $11\bar{2}0$ ) (рис. 8, а), а также  $J$  и интенсивность дифракционных максимумов, приведенную к толщине пленок ( $I_{0002}/h$ ) (рис. 8, б). Зависимость  $I_{0002}/h(T)$  имеет минимум в интервале температур ~550–650 К, при котором преобладает эпитаксиальный рост. Максимальные значения  $\sigma$  и минимальные значения  $L$ , пленок, кристаллиты которых ориентированы по  $\langle 0001 \rangle$ , приходятся на температуру, близкую к 570 К, и наоборот, для кристаллитов с осью  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  этой температуре соответствуют максимальное значение  $L$  и минимальное значение  $\sigma$ . При температурах 370–450 К происходил только нетангенциальный рост.

У пленок AlN, выращенных на подложках из  $Al_2O_3(01\bar{1}2)$ , переход к тангенциальному росту происходил при различных толщинах (при 470 К механизм роста меняется при толщине пленки ~4,5 мкм; при 570 К – ~7 мкм; при 670 К – ~2,5 мкм). Изменение направления ориентирования кристаллитов от  $\langle 0001 \rangle$  до  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  при различных условиях синтеза наблюдали также при получении пленок AlN вакуумным испарением в работе [26].

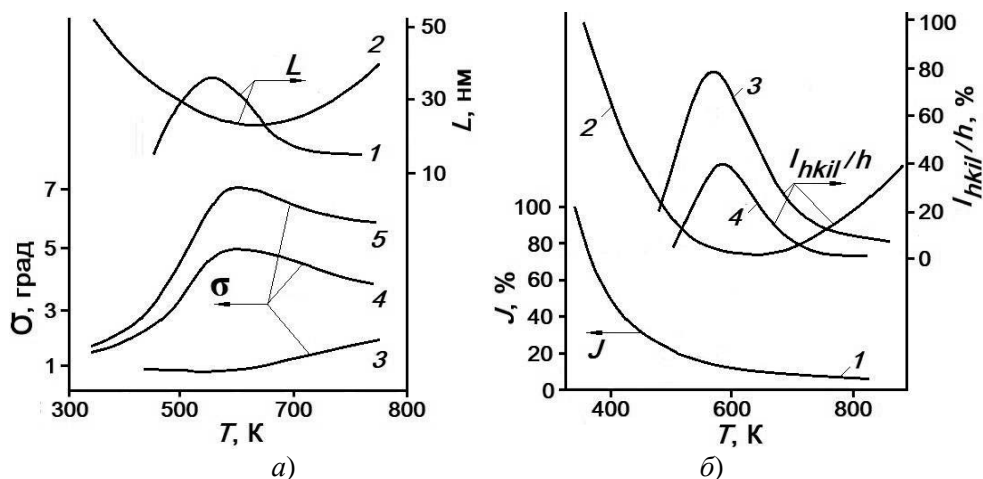


Рис. 8. Температурные зависимости для пленок AlN, выращенных на подложках  $Al_2O_3(01\bar{1}2)$ : а) величин  $L$  (в направлении  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (1) и  $\langle 0001 \rangle$  (2)) и  $\sigma$  относительно кристаллографических направлений  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (3) и  $\langle 0001 \rangle$  (4, 5;  $h = 2$  (4) и 6 мкм (5)) от температуры; б) относительной концентрации кристаллитов (1) и интенсивности дифракционных максимумов 0002 (2) и  $11\bar{2}0$  (3, 4;  $h = 3$  мкм (3) и 6 мкм (4)) от температуры

## ВЫВОДЫ

Представлены результаты исследования состава и строения наноструктурированных тонких пленок AlN, полученных на подложках различных материалов реактивным ВЧ-магнетронным распылением. Пленки AlN, синтезируемые в неравновесных условиях, характерных для магнетронного распыления, состояли из аморфной и кристаллической фаз. Получены пленки с различной концентрацией кристаллической фазы (0–90 об.%) и текстурированности. Было установлено, что для каждого материала подложки для получения пленки AlN с высокой концентрацией ориентированной по  $\langle 0001 \rangle$  кристаллической фазы, требовались разные условия выращивания. Применение отжига для улучшения упорядоченности кристаллической фазы пленок AlN неоднозначно, так как вызывает образование микротрещин и включений Zn по границам кристаллической фазы. При применении подложек из аморфных или поликристаллических материалов, кристаллизация происходит по нетангенциальному механизму. При температурах 500–800 K на монокристаллических подложках из сапфира происходил эпитаксиальный рост пленок AlN.

Показаны спектры КРС пленок AlN с различным содержанием и строением кристаллической фазы. Спектры КРС и рентгенограммы пленок AlN сравнивались для определения влияния текстуры кристаллитов на КРС. Было установлено, что концентрация и ориентирование кристаллитов у пленок AlN оказывают большое влияние на вид КРС. Ухудшение текстурированности по  $\langle 0001 \rangle$  (уменьшение концентрации кристаллической фазы, увеличение разориентации кристаллитов) и появление других дифракционных максимумов на рентгенограммах приводило к уменьшению интенсивности и уширению полосы при  $\Delta\nu 653 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС.

*Работа поддержана РФФИ (гранты 18-07-00282 А и 18-29-02076 мк).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yasar E., Hrkac V., Zamponi C., Piorra A., Kienle L., Quandt E. Low temperature aluminum nitride thin films for sensory applications // AIP Advances. 2016. 6(7). 075115

2. Iqbal A., Mohd-Yasin F. Reactive Sputtering of Aluminum Nitride (002) Thin Films for Piezoelectric Applications: A Review // *Sensors*. 2018. 18 (6): 1797.
3. Spitsyn B.V., Blaut-Blachev A.N., Bouilov L.L., Zhirnov V.V., Bormatova L.V., Givargizov E.I., Belyanin A.F., Pashchenko P.V. Field emitters based on Si tips with AlN coating // *Diamond and Related Materials*. 1998. № 7. № 2–5. P. 692–694.
4. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Багдасарян А.С. Наноструктурированные углеродные материалы в эмиссионной электронике // *Российский технологический журнал*. 2017. Т. 5. № 3(17). С. 22–40.
5. Belyanin A.F., Nalimov S.A., Luchnikov A.P., Bagdasaryan A.S. Properties of planar structures based on polycluster films of diamond and AlN // В сборнике: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 6. Сер. "6th International Conference: Modern Technologies for Non-Destructive Testing" 2018. С. 012041.
6. Besleaga C., Dumitru V., Trinca L.M., Popa A-C., Negrila C-C., Kołodziejczyk L., Luculescu C-R., Ionescu G-C., Ripeanu R-G., Vladescu A., Stan G.E. Mechanical, corrosion and biological properties of room-temperature sputtered aluminum nitride films with dissimilar nanostructure // *Nanomaterials*. 2017. 7, 394; doi:10.3390/nano7110394
7. Bo L., Xiao C., Hualin C., Ali Mohammad M., Xiangguang T., Luqi T., Yi Y., Tianling R. Surface acoustic wave devices for sensor applications // *Journal of semiconductors*. 2016. V. 37, № 2 DOI: 10.1088/1674-4926/37/2/021001
8. Wang C.C., Chiu M.C., Shiao M.H., Shieua F.S. Characterization of AlN thin films prepared by unbalanced magnetron sputtering // *Journal of The Electrochemical Society*. 2004. V. 151 № 10. P. 252–256.
9. Kumari N., Singh A.K., Barhai P.K. Study of Properties of AlN Thin films deposited by reactive magnetron sputtering // *International journal of thin films science and technology*. 2014. V. 3. № 2. P. 43–49. Doi.org/10.12785/ijtfst/030203
10. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Налимов С.А., Павлюкова Е.Р. Наноструктурированные пьезоэлектрические пленки AlN, полученные реактивным ВЧ-магнетронным распылением // *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*. 2019. № 11. С. 9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/nov19/15/text.pdf>. DOI 10.30898/1684-1719.2019.11.15
11. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Налимов С.А. Пьезоэлектрические пленки AlN, выращенные реактивным ВЧ-магнетронным распылением // *Наукоемкие технологии*. 2019. Т. 20. № 7. С. 25–34.
12. Самойлович М.И., Белянин А.Ф. Наноструктурированные пленки AlN: получение, строение и применение в электронной технике // *Инженерная физика*. 2006. № 5. С. 51–56.
13. Matsunami N., Venkatachalam S., Tazawa M., Kakiuchida H., Sataka M. Ion beam characterization of RF-sputter deposited AlN films on Si(111) // *Nuclear instruments and methods in physics research. Section B: Beam interactions with materials and atoms*. 2008. V. 266. № 8. P. 1522–1526.
14. Pat S., Kokkokoglu M. Characterization of deposited AlN films at various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering // *Optoelectronics and advanced materials rapid communications*. 2010. V. 4. № 6. P. 855–858.
15. Shih W.-C., Zoh Z.-X. Fabrication of AlN films by magnetron sputtering for surface acoustic wave applications // *Ferroelectrics*. 2014. V. 459. № 1. P. 52–62.
16. Khan S., Mehmood M., Shahid M., Alam M., Mahmood A., Shah A., Aziz U., Raza Q., Ahmed I. Texture of the nano-crystalline AlN thin films and the growth conditions in DC magnetron sputtering // *Progress in natural science*. 2015. V. 25. № 4. P. 282–290.
17. Chen L.-X., Liu H., Liu S., Li C.-M., An K., Hua C.-Y., Liu J.-L., Wei J.-J., Hei L.-F., Lv F.-X., Wang Y.-C. Growth of high quality AlN films on CVD diamond by RF reactive magnetron sputtering // *Applied surface science*. 2018. V. 431. P. 152–159.

18. Ma D.L., Liu H.Y., Deng Q.Y., Huang N., Leng Y.X., Yang W.M., Silins K. Optimal target sputtering mode for aluminum nitride thin films deposition by high power pulsed magnetron sputtering // *Vacuum*. 2019. V. 160. P. 410–417.

19. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Налимов С.А., Павлюкова Е.Р. Наноструктурированные пьезоэлектрические пленки AlN, полученные реактивным ВЧ-магнетронным распылением // *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*. 2019. № 11. С. 9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/nov19/15/text.pdf>. DOI 10.30898/1684-1719.2019.11.15

20. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С. Слоистая структура на основе пленок поликластерного алмаза и AlN для устройств на поверхностных акустических волнах // *Успехи современной радиоэлектроники*. 2017. № 3. С. 30–38.

21. Broas M., Sippola P., Sajavaara T., Vuorinen V., Perros A.P., Lipsanen H., Paulasto-Kröckel M. Structural and chemical analysis of annealed plasma-enhanced atomic layer deposition aluminum nitride films // *Journal of vacuum science & technology A*. 34, 041506 (2016)

22. Oliveira C., Otani C., Maciel H.S., Massi M., Noda L.K., Temperini M.L.A. Raman active E<sub>2</sub> modes in aluminum nitride films // *Journal of materials science: materials in electronics*. 2001. V. 12. P. 259–262.

23. Liu L., Liu B., Edgara J.H., Rajasingam S., Kuball M. Raman characterization and stress analysis of AlN grown on SiC by sublimation // *Journal of applied physics*. 2002. V. 92. № 9. P. 5183–5188.

24. Kar J.P., Bose G., Tuli S. Influence of rapid thermal annealing on morphological and electrical properties of RF sputtered AlN films // *Materials science in semiconductor processing*. 2005. V. 8. № 6. P. 646–651.

25. Lughì V., Clarke D.R. Defect and stress characterization of AlN films by Raman spectroscopy // *Applied physics letters*. 2006. V. 89. № 24. Article ID 241911.

26. Wang J., Chen D., Xu Y., Liu Q., Zhang L. Influence of the crystal texture on Raman spectroscopy of the AlN films prepared by pulsed laser deposition // *Journal of spectroscopy*. 2013. V. 2013. Article ID 103602.

## ЭФФЕКТИВНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПЫЛЕНИЯ ТИТАНА, НИКЕЛЯ, МОЛИБДЕНА И СТАЛИ 12Х18Н10Т ИОНАМИ АРГОНА

## EFFECTIVE SPUTTERING YIELDS OF TITANIUM, MOLYBDENUM AND STAINLESS STEEL AISI 321 INDUCED BY ARGON IONS

Д.В.Духопельников,  
В.А.Рязанов, (ORCID: 0000-0002-0032-6380)  
Д.К.Алексеев,  
Я.Д.Деев,  
О.В.Дулиенко, / rzn@bmstu.ru

D.V. Dukhopelnikov, V.A.Riazanov, (ORCID: 0000-0002-0032-6380)  
D.K.Alekseev, Y.D.Deev, O.V.Dulienko,

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

*Для расчета времени работы катода магнетронной распылительной системы необходимо знать коэффициент распыления материала катода. В работе представлены эффективные коэффициенты распыления металлов ионами аргона в диапазоне энергий ионов от 300 до 450 эВ.*

*When designing magnetron sputtering systems (MSS), it is necessary to know the cathode resource. It is determined by the cathode's material sputtering yield. Effective sputtering yields of the materials induced by argon ions were obtained. There is a large amount of data on sputtering yields. However, many of them are not obtained for the ion energies that occur in the MSS. The average energy of argon ions was in the range from 300 to 450 eV and was determined as 80% of the discharge voltage. The effective sputtering yields were determined by the cathode MSS mass difference before and after sputtering.*

Ключевые слова: *эффективный коэффициент распыления, магнетронная распылительная система, конструкционный материал, ионный поток*

Keywords: *effective sputtering yield, magnetron sputtering system, structural material, ion flow*

### ВВЕДЕНИЕ

Магнетронные распылительные системы (МРС) активно применяются в различных отраслях промышленности: оптической [1–3], электронной [1, 4–6], машиностроительной [7–9] и других [10 – 12]. Кроме того МРС используют и в качестве устройства, моделирующего воздействие ионных потоков различных газов на конструкционные материалы [11 - 13]. Независимо от цели применения МРС, элементом, определяющим ресурс её работы, является катод-мишень. Разрушение катода происходит за счет распыления ионами рабочего газа, ускоренными в разрядном промежутке. Так как возможность дальнейшего использования катода определяется минимально допустимой толщиной в зоне максимальной выработки, то при проектировании МРС важно знать профиль распыления катода и коэффициент распыления материала катода ионами рабочего газа.

Существует большое количество данных по коэффициентам распыления различных материалов [14 - 19]. Однако далеко не все, в том числе и часто используемые металлы, исследованы в диапазоне энергий ионов, которые встречаются в магнетронных распылительных системах. Представленная работа посвящена определению эффективных



коэффициентов распыления титана, никеля, молибдена и стали 12X18H10T в диапазоне энергий ионов от 300 до 450 эВ.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Во многих работах, посвященных коэффициентам распыления, в основном рассматривается воздействие на монокристаллические материалы моноэнергетических пучков ионов в глубоком вакууме. В МРС поток ионов, бомбардирующих катод, не является моноэнергетичным, а катоды изготавливаются из поликристаллических материалов.

В работах [11, 12, 16, 19] вводится понятие эффективного коэффициента распыления. Эффективный коэффициент распыления  $S_{\text{эф}}$  может быть определен как средний коэффициент распыления при энергии ионов, равной средней энергии ионов в разряде МРС  $\langle E_i \rangle$ .

$$S_{\text{эф}} = \int_0^{\infty} S(E_i) \cdot f(E_i) \cdot dE_i, \quad \langle E_i \rangle = \int_0^{\infty} f(E_i) E_i dE_i \quad (1)$$

где  $S(E_i)$  – коэффициент распыления при заданной энергии ионов  $E_i$ ,  $f(E_i)$  – функция распределения ионов по энергиям.

Средняя энергия ионов определялась как величина, пропорциональная напряжению разряда  $U_p$  [16]:

$$\langle E_i \rangle = 0,8 eU_p \quad (2)$$

В представленной работе эффективный коэффициент распыления определялся по разнице масс катода до и после распыления  $M_1$  и  $M_2$  соответственно:

$$S_{\text{эф}} = \frac{e \cdot (M_1 - M_2)}{m_p \cdot M_a \cdot I \cdot t} \quad (3)$$

где  $m_p$  – масса протона,  $M_a$  – атомная масса материала мишени,  $I$  – ток разряда,  $t$  – время распыления,  $e$  – заряд электрона. Массы катодов определялись с помощью весов *Sartorius CPA225D* с точностью до  $1 \cdot 10^{-5}$  г.

Относительная атомная масса стали 12X18H10T определялась как сумма массовых долей элементов, входящих в состав сплава:

$$M_a = \sum_i M_i n_i, \quad (4)$$

где  $M_i$  – относительная атомная масса  $i$ -ого элемента сплава,  $n_i$  – массовая доля  $i$ -ого элемента сплава. Согласно выражению (4) расчетная относительная атомная масса стали 12X18H10T составила 54,2 а.е.м. Состав сплава контролировался рентгенофлуоресцентным анализатором *Bruker SI Titan*.

Исследование проводилось на экспериментальном стенде с цилиндрической вертикальной вакуумной камерой диаметром 500 мм и высотой 500 мм. В качестве магнетронной распылительной системы использовалась система МРС-50 с диаметром катода 50 мм и толщиной 4 мм.

Питание разряда осуществлялось источником питания *MKS Instruments RPG-50E*, работающим в режиме стабилизации тока. Напряжение разряда поддерживалось на заданном уровне изменением давления аргона. Давление аргона в вакуумной камере менялось в диапазоне от  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $3 \cdot 10^{-1}$  Па. Ток разряда менялся в диапазоне от 0,2 до 1,2 А. Определение эффективных коэффициентов распыления металлов проводилось при напряжениях разряда от 350 до 630 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены полученные эффективные коэффициенты распыления исследуемых материалов ионами аргона со средней энергией от 300 до 450 эВ. Также для каждого материала представлены результаты работ других авторов. На рисунке 1г для сравнения представлены результаты распыления железа ионами аргона [8, 9], так как

данных по стали 12X18H10T найдено не было, а железо составляет приблизительно 67% массы от общего состава сплава.

Как видно, зависимости эффективных коэффициентов распыления титана, никеля и стали ионами аргона носят возрастающий характер. Для титана и никеля полученные данные хорошо согласуются с работами других авторов. При этом значения эффективных коэффициентов завышены, особенно для молибдена.

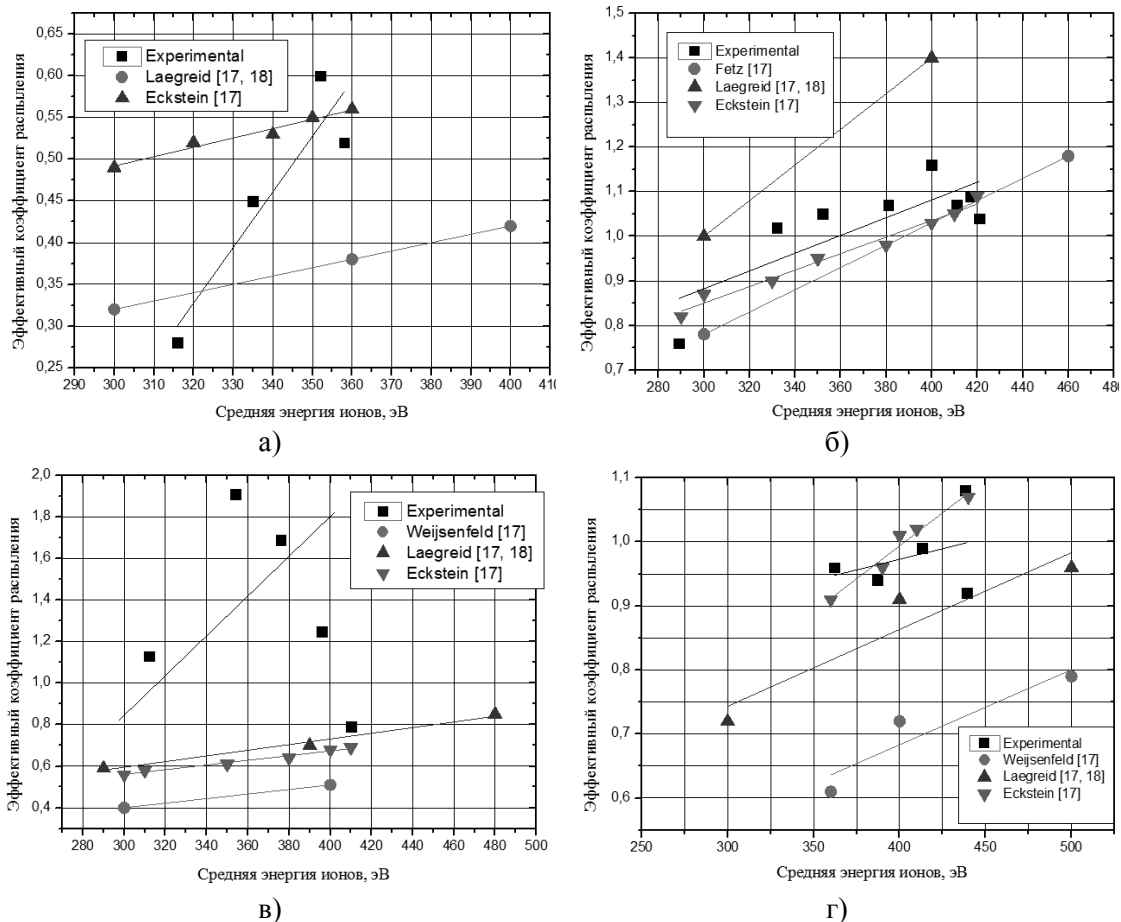


Рис. 1. Эффективные коэффициенты распыления а) титана, б) никеля, в) молибдена и г) стали 12X18H10T.

При больших плотностях тока в разрядном промежутке увеличивается доля атомов металла катода. Таким образом в МРС с ростом тока разряда увеличивается роль самораспыления. Так как коэффициенты распыления ионами металла, из которого изготовлен катода, больше [17], чем коэффициенты распыления ионами газа, то и полученные эффективные коэффициенты распыления завышены, по сравнению с результатами других авторов.

Кроме того, при работе на катоде, изготовленного из порошкового молибдена, наблюдался локальный перегрев катода и вылет с поверхности отдельных частиц порошка молибдена. Также хотелось бы отметить, что при работе на аргоне количество вылетающих частиц порошка было значительно больше, чем во время исследований, представленных в работе [16].

## ВЫВОДЫ

Эффективные коэффициенты распыления ионами аргона в диапазоне энергий ионов от 300 до 450 эВ для титана лежат в диапазоне от 0,3 до 0,7, для никеля – от 0,7 до 1,3, для молибдена – от 0,8 до 2, а для стали 12X18H10T – от 0,9 до 1,1.

Для титана и никеля эффективные коэффициенты распыления больше в 1,1 – 1,7 раза, чем коэффициенты распыления, полученные при воздействии моноэнергетичным пучком.

Было выдвинуто предположение, что завышение эффективных коэффициентов распыления металлов вызвано увеличением роли процесса самораспыления с увеличением тока разряда.

#### **ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00522 мол\_а.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Духопельников Д.В., Кириллов Д.В., Воробьев Е.В., Ивахненко С.Г., Бульчев В.С., Рязанов В.А., Афонин О.И. Решения МГТУ им. Н.Э. Баумана и компании «НПП «УВН» для тонкопленочной технологии оптической и электронной промышленности. Материалы XII Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология». Москва, Новелла, 2017.
2. Vergohl M, Werner O, Bruns S. New developments in magnetron sputter processes for precision optics. Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE). Vol. 7101. Bellingham, WA: SPIE- Int. Soc. Optical Engineering (2008). p. 71010B. DOI: 10.1117/12.797190
3. Gledhill, S.; Steyer, K.; Weiss, C.; Hildebrandt, C. HiPIMS and DC Magnetron Sputter-Coated Silver Films for High-Temperature Durable Reflectors. Coatings 2019, 9, 593. DOI: 10.3390/coatings9100593.
4. Cemin F, Lundin D, Cammilleri D, Maroutian T, Lecoer P, Minea T. Low electrical resistivity in thin and ultrathin copper layers grown by high power impulse magnetron sputtering. J Vacuum Sci Technol A (2016) 34:051506. DOI: 10.1116/1.4959555
5. Mayes ELH, Murdoch BJ, Bilek MMM, McKenzie DR, McCulloch DG, Partridge JG. Co-deposition of band-gap tuned Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O using high impulse power- and dc-magnetron sputtering. J Phys D Appl Phys. (2015) 48:135301. DOI: 10.1088/0022-3727/48/13/135301
6. Meskinis S, Gudaitis R, Vasiliauskas A, Ciegis A, Slapikas K, Tamulevicius T, et al. Piezoresistive properties of diamond like carbon films containing copper. Diamond Relat Mater. (2015) 60:20–25. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.10.007
7. Ehiasarian AP, Hovsepian PE, Hultman L, Helmersson U. Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique. Thin Solid Films (2004) 457:270–7. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.11.113
8. Ehiasarian AP, Munz WD, Hultman L, Helmersson U, Petrov I. High power pulsed magnetron sputtered CrN<sub>x</sub> films. Surf Coat Technol. (2003) 163:267–72. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00479-6
9. Hovsepian PE, Ehiasarian AP, Braun R, Walker J, Du H. Novel CrAlYN/CrN nanoscale multilayer PVD coatings produced by the combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering technique for environmental protection of gamma-TiAl alloys. Surf Coat Technol. (2010) 204:2702–8. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.021
10. Kment S, Hubicka Z, Krysa J, Olejnicek J, Cada M, Gregora I, et al. High-power pulsed plasma deposition of hematite photoanode for PEC water splitting. Catal Today (2014) 230:8–14. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.045
11. D.V. Dukhopelnikov et. al., Effective sputtering yields of alloys chromel and kopel with argon ions in magnetron sputtering system. 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1313 (2019) 012015 DOI:10.1088/1742-6596/1313/1/012015

12. Duhopelnikov D.V., Ryazanov V.A., Shilov S.O. Titanium, titanium nitride, copper and molybdenum persistence under exposure to ion flow nitrogen-oxygen mixture. AIP Conference Proceedings 2171, 170030 (2019), DOI: 10.1063/1.5133341
13. Sharapov V.M., Zimin A.M., Krivitsky S.E., et al. // J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. V. 9. Iss. 4. P. 673-678. DOI: 10.1134/S1027451015040187
14. Almen O., Bruce G. «Sputtering experiments in the high energy region» // Nuclear Instruments and Methods. – 1961. №11. – с. 279-289
15. Л. Пранявичюс, Ю. Дудонис «Модификация свойств твердых тел ионными пучками». – Вильноск Моклас, 1980. – 242 с., ил.
16. Dukhopelnikov D.V., Riazanov V.A., Vorob'ev E.V., et. al. // Effective sputtering yields of titanium, titanium nitride and molybdenum induced by nitrogen ions and ions of nitrogen-jxygen mixtures. J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2016. - V. 10. - Iss. 6. - P. 1202-1207. DOI: 10.1134/S1027451016050712
17. Behrisch R., Eckstein W. «Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies», 2007. – 509 с.
18. Laegreid N., Wehner G. «Sputtering Yields of Metals for Ar+ and Ne+ Ions with Energies from 50 to 600 eV» // Journal of Applied Physics. – 1961. - №32. – с. 365-369.
19. D. Depla «On the effective sputter yield during magnetron sputter deposition» // Journal of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2014. - №328. – с. 65-69. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.03.001

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА С ФИКСИРОВАННЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

### DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL MODEL FOR THE FORMATION OF THIN FILMS OF ZINC OXIDE WITH A GIVEN DIELECTRIC CONSTANT

Д.Е.Шашин, Н.И.Сушенцов, С.А.Степанов, А.Г.Козырев / dima\_shashin@rambler.ru

D.E.Shashin, N.I.Sushentsov, S.A. Stepanov, A.G. Kozyrev

Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола

*В данной статье разработана математическая модель, связывающая технологические параметры магнетронного распыления с комплексной диэлектрической проницаемостью тонких пленок оксида цинка. Показаны вычислительные процедуры, для расчета коэффициентов уравнения регрессии. Описано оборудование для получения тонких пленок оксида цинка, методом реактивного магнетронного распыления.*

*In this article the mathematical model connecting technological parameters of magnetron sputtering with complex permittivity of thin films of zinc oxide is developed. The computational procedures for calculating the coefficients of the regression equation are shown. The equipment for the production of thin films of zinc oxide by the method of reactive magnetron sputtering is described.*

Ключевые слова: *математическая модель; магнетронное распыление; тонкие пленки; оксид цинка; диэлектрическая проницаемость; уравнение регрессии.*

Keywords: *mathematical mode, magnetron sputtering, thin film, zinc oxide, dielectric permeability, regression equation.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды металлов относятся к полупроводникам с широкой запрещенной зоной и находят широкое применение при изготовлении информационно-измерительных приборов, фотоэлектрических датчиков, приемников излучения [2,3]. Оксид цинка (ZnO) является наилучшей заменой дорогостоящим пленкам оксида индия – олова ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ). Экспериментальные работы многих отечественных и зарубежных научных коллективов [1-3] показали, что оксид цинка, обладает более высокими оптическими свойствами, по сравнению с оксидом индий – олова, и является перспективным оптическим тонкопленочным материалом. Целью работы является построение математической модели, связывающей технологические параметры изготовления с комплексной диэлектрической проницаемостью тонких пленок оксида цинка. Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Получить серию образцов тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления при различных условиях напыления.
2. Определить диэлектрическую проницаемость полученных пленок.
3. Составить математическое выражение, связывающее технологические параметры получения с комплексной диэлектрической проницаемостью тонких пленок оксида цинка.
4. Проверить полученное выражение на адекватность.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА

Напыление серии образцов тонких пленок оксида цинка проводилось на установке вакуумного напыления УВН-71ПЗ, модернизированной под магнетронное распыление. До рабочего значения вакуума, установка откачивалась механическим (2НВР-5ДМ) и диффузионным паромасляным (Н-2Т) насосами. Газовая смесь ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) подавалась в зону распыления. Для получения образцов тонких пленок оксида цинка использовали аргон и кислород чистотой 99%.

В качестве изменяемых факторов выбирались три основных параметра: рабочее давление газов, концентрация кислорода в рабочей смеси и время распыления. Значения других параметров поддерживались и измерялись с необходимой точностью: мощность магнетронного разряда –  $0,38 \pm 0,02$  кВт, расстояние от подложки до мишени –  $100 \pm 0,5$  мм, температура подложки –  $100 \pm 2$  °С.

Спектры пропускания тонких пленок оксида цинка были получены на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 190-1100 нм, с шагом 1 нм. Оксид цинка напылялся на кварцевое оптическое стекло марки ВК толщиной 1,5 мм, с поглощением в интервалах длин волн 170-250 нм. Показатель преломления и коэффициент поглощения определяли из спектра пропускания конвертным методом, достаточно полно описанным в [4,5]. Данный метод целесообразно применять при высоком пропускании пленки и подложки оптического излучения, толщина подложки, при этом, должна быть гораздо больше, чем толщина пленки. Указанные ограничения выполняются при проведении данного эксперимента. Конвертные кривые  $T_{\max}(\lambda)$  и  $T_{\min}(\lambda)$  являются основой конвертного метода. Они строятся с помощью параболической или линейной интерполяции, полученных в ходе исследования на спектрофотометре точек, которые находятся на максимумах и минимумах интерференционных волн [2-6].

Из значений показателя преломления и коэффициента пропускания, для каждой пленки была определена величина диэлектрической проницаемости. Показатель преломления  $n(\lambda)$  и коэффициент поглощения  $k(\lambda)$  входят в действительную (1) и мнимую (2) части комплексной диэлектрической проницаемости (3) [6]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (1)$$

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

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2. \quad (3)$$

## ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Математическая модель технологического процесса – это математическая зависимость выходного показателя изделия ( $Y$ ) от технологических параметров, его определяющих ( $X = (X_1, X_2, \dots, X_k)$ ) [7]. Расчетные процедуры и их алгоритм, для разработки математической модели, взяты из [7].

Зависимость выходного показателя изделия ( $Y$ ) от технологических параметров, его определяющих ( $X = (X_1, X_2, \dots, X_k)$ ), описывается уравнением регрессии:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^k b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2, \quad (4)$$

где  $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}$  – оценки коэффициентов уравнения регрессии;  
 $k$  – число входных параметров.

Методики расчета математических моделей и примеры их применения достаточно полно рассмотрены в [9,10].

Реализация плана эксперимента, содержащего конечное число опытов, позволяет получить только выборочные оценки для коэффициентов уравнения. Их точность и надежность зависят от свойств выборки и нуждаются в проверке. Значения переменных в уравнении регрессии представляются в нормированном виде и имеют значения +1 и -1. Для построения моделей второго порядка, которые наиболее подходят для описания процессов формирования пленочных покрытий, в работе [7] обосновывается применение планов

Бокса  $B_n$  и Коно  $Ko_{23}$ , в которых эксперименты проводятся в определенной последовательности в точках  $+1, -1, 0, -\alpha, \alpha$ , здесь  $\pm\alpha$  – звездные точки, то есть диапазон варьирования факторов разбивается на четыре участка, соответственно  $+\alpha$  обозначает максимальное значение фактора,  $-\alpha$  – минимальное значение фактора,  $+1, 0, -1$  – точки внутри диапазона варьирования. Значение  $\alpha$  рассчитывается по формуле [7]:

$$\alpha = 2^{\frac{k}{4}} \quad (5)$$

где  $k$  – число входных параметров, для  $k = 3, \alpha = 1,682$ .

Расчет коэффициентов уравнения регрессии и коэффициентов дисперсии проводился по следующим формулам [7]:

$$\left\{ \begin{array}{l} b_0 = \frac{A}{N} \left[ 2\lambda_1^2(k+2) \sum_{u=1}^N Y_u - 2\lambda_1\lambda_2 \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N X_{iu}^2 Y_u \right]; \\ b_i = \frac{\lambda_2}{N} \sum_{u=1}^N X_{iu} Y_u (i=1, k); \\ b_{ij} = \frac{\lambda_2^2}{N\lambda_1} \sum_{u=1}^N X_{iu} X_{ju} Y_u (i \neq j = 1, k); \\ b_{ii} = \frac{A}{N} \left\{ \lambda_1^2 [(k+2)\lambda_1 - k] \sum_{u=1}^N X_{iu}^2 Y_u + \right. \\ \left. + \lambda_2^2 (1 - \lambda_1) \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N X_{iu}^2 Y_u - \lambda_1\lambda_2 \sum_{u=1}^N Y_u \right\} \end{array} \right\}, \quad (6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma^2(b_0) = 2 \frac{A}{N} \lambda_1^2 (k+2) \sigma^2(Y); \\ \sigma^2(b_i) = \frac{\lambda_2}{N} \sigma^2(Y); \\ \sigma^2(b_{ij}) = \frac{\lambda_2^2}{N\lambda_1} \sigma^2(Y); \\ \sigma^2(b_{ii}) = \frac{A}{N} [(k+1)\lambda_1 - (k-1)] \lambda_2^2 \sigma^2(Y) \end{array} \right\}, \quad (7)$$

где  $\lambda_1 = \frac{2^{k-p} N}{(2^{k-p} + 2\alpha^2)^2}; \lambda_2 = \frac{N}{2^{k-p} + 2\alpha^2}; A = \frac{1}{2\lambda_1 [(k+2)\lambda_1 - k]}.$

Значения диэлектрической проницаемости, технологические параметры напыления, а также соответствующие им условные значения, согласно плану эксперимента, занесены в Таблицу 1. Центр плана: давление (параметр  $X_1$ ) – 1 Па, содержание кислорода (параметр  $X_2$ ) – 50 %, время напыления (параметр  $X_3$ ) – 300 секунд. Откликом модели ( $Y$ ) является диэлектрическая проницаемость ( $Y$ ). Параметры варьировались в пределах  $\pm 0,2$  Па,  $\pm 10$  %,  $\pm 60$  с соответственно, другие контролируемые параметры не изменялись и поддерживались с заданной точностью (мощность, подводимая к магнетрону –  $0,425 \pm 0,05$  кВт, температура подложки –  $100 \pm 2$  °C).

Таблица 1.

Матрица и результаты эксперимента.

| №  | X <sub>1</sub> |        | X <sub>2</sub> |      | X <sub>3</sub> |       | Y     |
|----|----------------|--------|----------------|------|----------------|-------|-------|
| 1  | -1             | 0,8 Па | -1             | 40 % | -1             | 240 с | 3,151 |
| 2  | +1             | 1,2 Па | -1             | 40 % | -1             | 240 с | 4,193 |
| 3  | -1             | 0,8 Па | +1             | 60 % | -1             | 240 с | 3,652 |
| 4  | +1             | 1,2 Па | +1             | 60 % | -1             | 240 с | 4,69  |
| 5  | -1             | 0,8 Па | -1             | 40 % | +1             | 360 с | 3,154 |
| 6  | +1             | 1,2 Па | -1             | 40 % | +1             | 360 с | 4,193 |
| 7  | -1             | 0,8 Па | +1             | 60 % | +1             | 360 с | 3,652 |
| 8  | +1             | 1,2 Па | +1             | 60 % | +1             | 360 с | 4,691 |
| 9  | +1,682         | 1,3 Па | 0              | 50%  | 0              | 300 с | 4,804 |
| 10 | -1,682         | 0,7 Па | 0              | 50 % | 0              | 300 с | 3,054 |
| 11 | 0              | 1 Па   | +1,682         | 67 % | 0              | 300 с | 4,344 |
| 12 | 0              | 1 Па   | -1,682         | 33 % | 0              | 300 с | 3,502 |
| 13 | 0              | 1 Па   | 0              | 50 % | +1,682         | 401 с | 3,924 |
| 14 | 0              | 1 Па   | 0              | 50 % | -1,682         | 199 с | 3,921 |
| 15 | 0              | 1 Па   | 0              | 50 % | 0              | 300 с | 3,922 |
| 16 | 0              | 1 Па   | 0              | 50 % | 0              | 300 с | 3,923 |
| 17 | 0              | 1 Па   | 0              | 50 % | 0              | 300 с | 3,925 |
| 18 | 0              | 1 Па   | 0              | 50 % | 0              | 300 с | 3,924 |
| 19 | 0              | 1 Па   | 0              | 50 % | 0              | 300 с | 3,922 |
| 20 | 0              | 1 Па   | 0              | 50 % | 0              | 300 с | 3,921 |

Результаты расчетов:

$b_0 = 3,923$ ;  $b_1 = 0,52$ ;  $b_2 = 0,25$ ;  $b_3 = 0,0006$ ;  $b_{12} = 0,0005$ ;  $b_{13} = 0$ ;  $b_{23} = 0$ ;  $b_{11} = 0,03$ ;  $b_{22} = 0,023$ ;  $b_{33} = 0,029$ .

Для определения оценки значимости коэффициентов регрессионного уравнения применяют критерий Стьюдента [7]:

$$|b_i| > \varepsilon = t\sigma(b), \quad (8)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента (при количестве степеней свободы  $f = N - 1$ );  $N$  – число экспериментов;  $\sigma(b)$  – ошибка в значении коэффициента [7].

При вычислении  $\sigma(b)$  используется формула [6]:

$$\sigma^2(b_i) = \frac{\sigma^2(Y_i)}{\sum_{u=1}^N X_{iu}^2}, \quad (9)$$

где  $\sigma^2(Y)$  – дисперсия воспроизводимости по параметру  $Y$ .

Дисперсия  $\sigma^2(Y)$  может быть определена с помощью эксперимента, или задаваться допустимыми значениями погрешности, в частности принимается  $\sigma^2(Y) = 0,05 \times b_0$  (5%-ная погрешность модели).

После определения  $\varepsilon$ , члены уравнения регрессии, значения которых  $|b_i| < \varepsilon$  отбрасываются. В итоге оставлены следующие коэффициенты регрессии:  $b_0 = 3,923$ ;  $b_1 = 0,52$ ;  $b_2 = 0,251$ ;  $b_{11} = 0,03$ .

После нахождения незначимых факторов, уравнение проверяется на адекватность [7]. В данном расчете для этого был использован критерий Фишера [7]:

$$F = \frac{\sigma_{ад}^2(Y)}{\sigma_{\text{ооc}}^2(Y)}, \quad (10)$$



где  $\sigma_{ад}^2(Y) = \frac{\sum_{u=1}^N (Y_u - Y'_u)^2}{f_1}$  – дисперсия адекватности;

$$\sigma_{вос}^2(Y) = \frac{\sum_{q=1}^n (Y_q - Y'_q)^2}{f_2}$$
 – дисперсия воспроизводимости;

$f_1, f_2$  – значение степеней свободы;

$Y$  – экспериментальное значение выходного параметра, рассчитанное по полученной математической модели;

$Y'$  – расчетное значение выходного параметра, рассчитанное из показателя преломления, по формулам (1, 2, 3);

$N$  – количество проведенных опытов, в данном случае равно 20;

$n$  – количество параллельных опытов.

Для проверки адекватности расчетные значения  $F$  сравнивают с табличными. Если  $F_{расч.} < F_{табл.}$ , то с вероятностью 95%, полученную математическую модель можно считать адекватной.

Проверка на адекватность показала, что разработанную математическую модель формирования тонких пленок оксида цинка с заданным значением комплексной диэлектрической проницаемости можно с вероятностью 0,95 считать адекватной ( $F_{расч.} = 2,368 < F_{табл.} = 2,7$ ).

Полученное регрессионное уравнение принимает следующий вид:

$$\varepsilon = 3,923 + 0,52P_{раб} + 0,03P_{раб}^2 + 0,251C_{кис}$$

## ВЫВОДЫ

1. Разработана математическая модель вида  $\varepsilon = 3,923 + 0,52P_{раб} + 0,03P_{раб}^2 + 0,251C_{кис}$ .

2. Показано, что параметр  $X_3 = t_n$  (время напыления) в исследуемом диапазоне не влияет на комплексную диэлектрическую проницаемость полученных тонких пленок оксида цинка. Варьирование значений других параметров  $X_1 = P_{раб}$  (рабочее давление) и  $X_2 = C_{кис}$  (содержание кислорода в рабочей смеси) позволяет выращивать тонкие пленки оксида цинка со значениями комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  от 3,2 до 4,8.

3. Полученное уравнение регрессии проверено на адекватность с помощью критерия Фишера. Расчет показал, что уравнение можно с вероятностью 0,95 считать адекватным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ghorannevis Z., Hosseinnejad M.T. Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO // Theoretical Applied Physics - 2015. Т. 21, №8. - P. 33-38.

2. Weiqiang S., Yuehui H., Yichuan C. Investigation of the Properties of Al-doped ZnO Thin Films with Sputtering Pressure Deposition by RF Magnetron Sputtering// Advances in Computer Science Research (ACSR) - 2017. vol. 76 - P. 1790-1792.

3. Зайцев С.В., Ващилин В.С. Влияние концентрации кислорода на микроструктуру, морфологию и оптические свойства пленок оксида цинка, формируемых методом магнетронного распыления // Вестник ИрГТУ. - 2017. Т. 21, №8. - С. 167-175.

4. Брус В.В., Ковалюк З.Д. Оптические свойства тонких пленок  $TiO_2-MnO_2$ , изготовленных по методу электронно-лучевого испарения // Журнал технической физики, - 2012. Т. 82, вып.8. - С. 110-113.

5. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon// Printed in Great Britain-1983. № 16 - P. 1215-1222.

6. Вольпян О.Д., Обод Ю.А., Яковлев П.П. Получение оптических пленок оксида цинка магнетронным распылением на постоянном и переменном токе // Прикладная физика. 2010. № 3. - С. 24-30.

7. Гусейнов Ф.Г., Мамедяров О.С. Планирование эксперимента в задачах электроэнергетики. М.: Энергоатомиздат, - 1988. - 150 С.

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО НАНЕСЕНИЯ

### STRUCTURE PROPERTIES INVESTIGATION OF BARIUM HEXAFERRITE THIN FILMS SPUTTERED BY ION-SOURCE METHOD

Р.И.Шакирзянов<sup>1</sup> / halfrac@mail.ru

А.Ю.Миронович<sup>1</sup>, В.Г.Костишин<sup>1</sup>, В.А.Тимофеев<sup>1</sup>, С.В.Панин<sup>2</sup>

R.I.Shakirzyanov, A.Y.Mironovich, V.G.Kosthyshin, V.A.Timofeev, S.V. Panin

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

<sup>2</sup>ООО «Квартон», Москва

*Методом ионно-лучевого нанесения с последующим отжигом получены тонкие магнитные пленки гексаферрита бария  $BaFe_{12}O_{19}$  на подложках из Si,  $Al_2O_3$ , стекла. Актуальность исследования связана с изучением свойств поликристаллических ферритов в тонкопленочном состоянии, разработки новых технологий получения материалов для электроники, радио- и СВЧ-техники. В работе показано, что используемый метод ионно-лучевого нанесения позволяет получать тонкие магнитные пленки сложного состава с хорошим соотношением стехиометрии системы массопереноса материала мишень-подложка. Структуру и состав полученных пленок исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопией и сканирующей зондовой микроскопией. Выявлено, что текстура нанесенных пленок в большой степени зависит от природы поверхности подложки. Дальнейший подбор параметров процесса нанесения, пост-отжига, а также варьирование подложек и буферных слоев позволит создавать текстурированные, анизотропные пленки гексаферритов.*

*Thin magnetic films of barium hexaferrite  $BaFe_{12}O_{19}$  on Si,  $Al_2O_3$  and glass substrates were obtained by ion-beam deposition followed by annealing in air. The relevance of the study is associated with the investigation of the polycrystalline ferrites properties in the thin-film state, the development of new technologies for the production of materials for electronics, radio and microwave technology. It was shown that the ion-beam deposition method allows to obtain thin magnetic films of complex composition with a good stoichiometry ratio. The structure and composition of the obtained films were studied by x-ray phase analysis, scanning electron microscopy and scanning probe microscopy. It was revealed that the texture of the deposited films strongly depends on the nature of the surface of the substrate. Further selection of the deposition parameters, post-annealing, and variation of the substrates, buffer layers will allow to produce textured, anisotropic hexaferrite films.*

*Тонкие пленки, магнитные материалы, гексаферрит бария, ионно-лучевое нанесение*  
*Thin films, magnetic materials, barium hexaferrite, ion beam deposition*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Магнитные окислы железа – ферриты, хорошо изучены и применяются во многих областях науки и техники ещё с 50-ых годов XX века. Высокая химическая стабильность, высокое сопротивление и отличные магнитные свойства – основные качества ферритов, которые обуславливают их широкое применение [1]. С точки зрения магнитных свойств, окислы железа относятся к ферримагнетикам, в которых общий магнитный момент состоит из антипараллельно ориентированных магнитных моментов подрешеток элементарной ячейки. Существуют несколько типов ферритов, различающихся по кристаллографической структуре: ферриты-шпинели, ферриты-гранаты, гексаферриты, ортоферриты.

Гексаферриты Ва типа М (химическая формула  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , сокр. ВаМ) имеют структуру минерала магнетоплюмбита (с параметрами элементарной ячейки  $a=5,8844 \text{ \AA}$ ,  $c=23,0632 \text{ \AA}$ ). Его структуру можно описать как срастание кубических и гексагональных блоков, образованных плотно упакованными слоями кислорода [2]. Достоинства гексаферрита бария это высокое поле анизотропии ( $H_a$ )  $\sim 17 \text{ кЭ}$  (константа анизотропии  $K_1 = 3.3 \cdot 10^6 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-3}$ ), намагниченность насыщения  $4500 \text{ Гс}$  ( $M_s$ ) или  $70 \text{ А м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$  для поликристаллов ( $\sigma_s$ ), относительно высокая температура Кюри  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , коэрцитивная сила ( $H_c$ ) до  $255 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$  [3]. Одним из основных методов синтеза магнитных ферритов с гексагональной структурой являются керамический метод [1], позволяющий получать ферритовые поликристаллические изделия с хорошими механическими, химическими и электромагнитными характеристиками. Недостаток этого метода – плохая воспроизводимость состава от партии к партии, которая приводит к большому разбросу параметров конечных свойств продукта.

Физические и кристаллографические свойства гексаферритов хорошо изучены на объемных материалах, но, начиная с 80-ых годов XX века, активно ведутся исследования по пленкам ферритов этого типа [4-6]. Свойства гексаферритов в тонкопленочном состоянии могут отличаться от объемных ферритов хотя бы потому, что возрастает доля поверхностных атомов с оборванными связями. По этой причине исследования ферритов в тонкопленочном виде до сих пор актуальны. С другой стороны, актуальность исследований также связана с тем, что существует потребность в экономически эффективных технологиях получения качественных магнитных пленок, которые могут найти применение в магнитной записи, радиоэлектронике, СВЧ-технике.

Данная статья посвящена тонким пленкам гексаферрита бария, полученным на разных подложках методом ионно-лучевого нанесения: стекло, монокристаллический кремний (ориентация (100)), монокристаллический сапфир (ориентация (110) и (001)). В литературе мало данных по синтезу пленок вышеуказанного состава именно ионно-лучевым методом и это обстоятельство вызывает дополнительный интерес к проведению исследований. Метод ионно-лучевого нанесения, выбранный для синтеза пленок, позволяет распылять любые материалы: диэлектрики, проводники, полупроводники, магнитные материалы; работать со смесями реактивных газов (кислород, азот); имеет высокую равномерность нанесения до  $\sim 1 \%$  отклонения толщины. Стоит отметить, что материал мишени является диэлектриком и магнетиком (удельное сопротивление поликристаллических гексаферритов  $\sim 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), поэтому магнетронное распыление на постоянном токе не подходит для создания тонких пленок ВаМ. Так как с использованием ВЧ-, РЧ- магнетрона иногда сопряжены трудности по согласованию генератора и нагрузки, применение ионного источника на постоянном токе является дополнительным преимуществом выбранного метода.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Для напыления тонких пленок использовалась вакуумная установка УВН-71-ПЗ, в вакуумную камеру которой был установлен ионный источник кольцевого типа. В качестве рабочего газа был использован Ag (рабочее давление  $5\text{-}6 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ ), который подавался после достижения остаточного давления  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . Катод компенсатор и ионный источник

питались от высоковольтного блока БП-94, на котором выставлялись следующие значения напряжения разряда, тока разряда:  $U = 2$  кВ,  $I = 80-100$  мА. В процессе распыления использовалась стехиометрическая мишень гексаферрита бария, полученная по стандартной керамической технологии, а также медный охладитель мишени. Расстояние от мишени до подложки варьировалось от 30 до 100 мм, что позволяло менять скорость роста пленки в пределах 2-15 нм/мин. Эксперименты проводились как с подогревом подложек с помощью резистивного нагревателя, так и при комнатной температуре. Полученные пленки отжигали в муфельной печи в течение 1 часа при 900 °С (скорость нагрева 300 °/час), а также в вакуумной печи при 600, 700, 800 °С. Толщины пленок измерены на контактном профилометре DekTak 150. Дифрактограммы для рентгенофазового анализа (РФА) получали на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE. Снимки атомно-силовой микроскопии (АСМ) и магнито-силовой микроскопии (МСМ) (топография поверхности и магнитная картина) получали на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Prima. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) производилась на электронном микроскопе JEOL JSM-7800F. Для регистрации магнитных петель гистерезиса применялся модернизированный вибрационный магнитометр ВМ-07.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Пленки ВаМ после процесса ионно-лучевого распыления мишени получались аморфными, что было установлено по рентгенофазовому анализу. По этой причине требовался последующий отжиг образцов для образования кристаллической фазы гексаферрита бария. Данные по отжигу образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Экспериментальные образцы.  $T_{отж}$  – температура отжига,  $h$  – толщина пленки,  
 $t_{отж}$  – время отжига

| № | Подложка                         | Ориентация подложки |  | $T_{отж}$ °С / тип печи | $h$ , нм | $t_{отж}$ , мин |
|---|----------------------------------|---------------------|--|-------------------------|----------|-----------------|
| 1 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | (110)               |  | 600 / Вакуумная печь    | 1000     | 30              |
| 2 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | (110)               |  | 700 / Вакуумная печь    | 1000     | 30              |
| 3 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | (110)               |  | 800 / Вакуумная печь    | 1000     | 30              |
| 4 | Стекло                           | -                   |  | 800 / Муфельная печь    | 250      | 180             |
| 5 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | (110)               |  | 900 / Муфельная печь    | 1000     | 60              |
| 6 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * | (001)               |  | 900 / Муфельная печь    | 500      | 60              |
| 7 | Si                               | (100)               |  | 800 / Муфельная печь    | 2000     | 180             |

\*- подложка при напылении подогревалась до 250 °С, пленка наносилась послойно по 125 нм

Рентгенофазовый анализ образцов 1, 2, 3 показал, что после отжига в вакуумной печи образуется исключительно фаза магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Также стоит отметить, что изучение поверхности вышеуказанных образцов даже в оптическом микроскопе с увеличением 200х показало, что при отжиге в пленках образуются протяженные разломы, трещины и вздутия. Дифрактограммы образцов, отожженных в муфельной печи в воздушной атмосфере,

приведены на рис. 1. В данном случае основной фазой является гексаферрит бария с долей фазы гемматита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Поверхность этих образцов изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. В случае образцов 5, 6, подложками для которых являлся сапфир  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обнаружена зернистая структура с поперечными размерами зерен от  $\sim 130$  нм до  $\sim 600$  нм (рис. 2). При получении пленки ВаМ на подложке Si (образец 7) после отжига также образуются протяженные разломы, которые были выявлены с помощью оптического микроскопа. Топография поверхности и магнитная картина образца 6 приведена на рис. 3. Результаты магнитометрии, измеренные при приложении магнитного поля перпендикулярно к плоскости образца (образец 6) и параллельно (образец 7), показаны на рис. 4. Сводные данные по параметрам петли гистерезиса приведены в таблице 2.

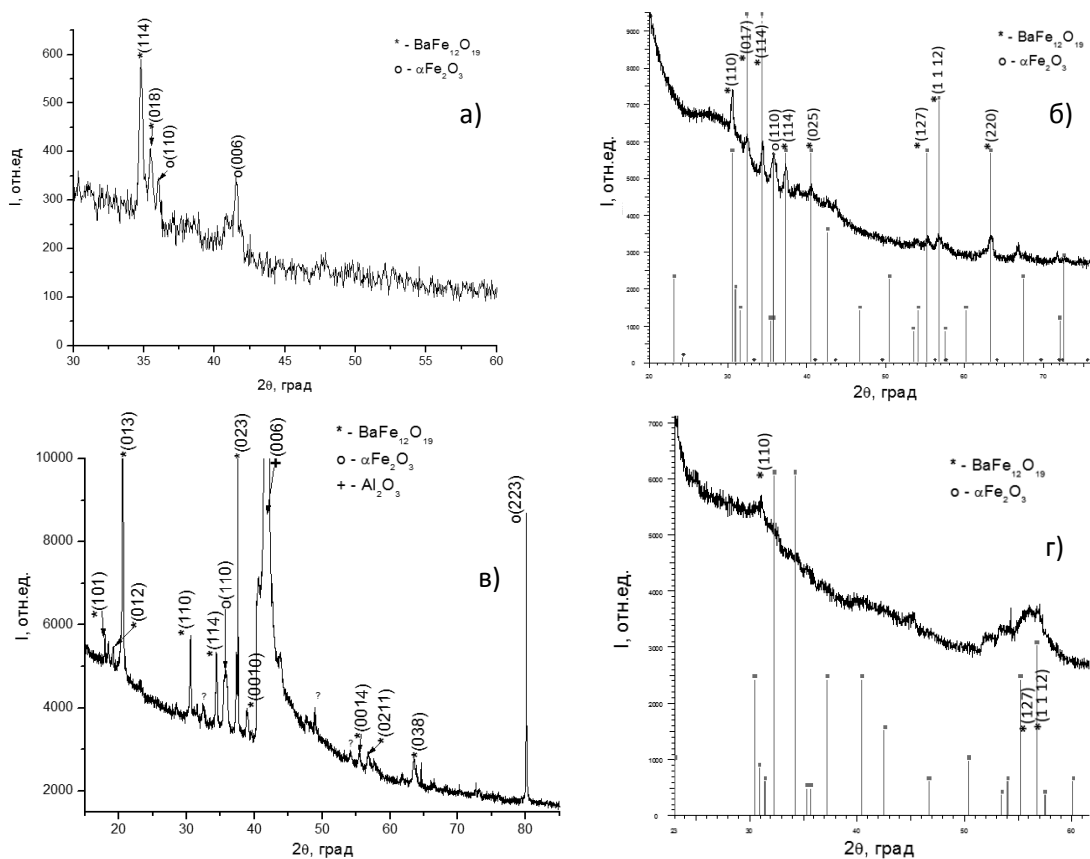


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 4 – а), 5 – б), 6 – в), 7 – г).

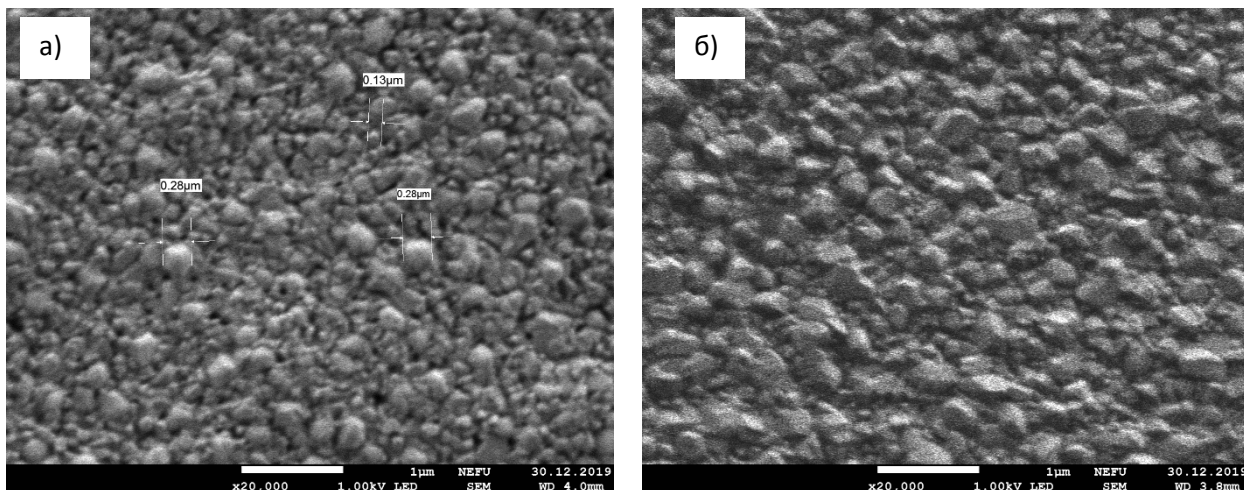


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия образцов 5 – а), 6 – б).

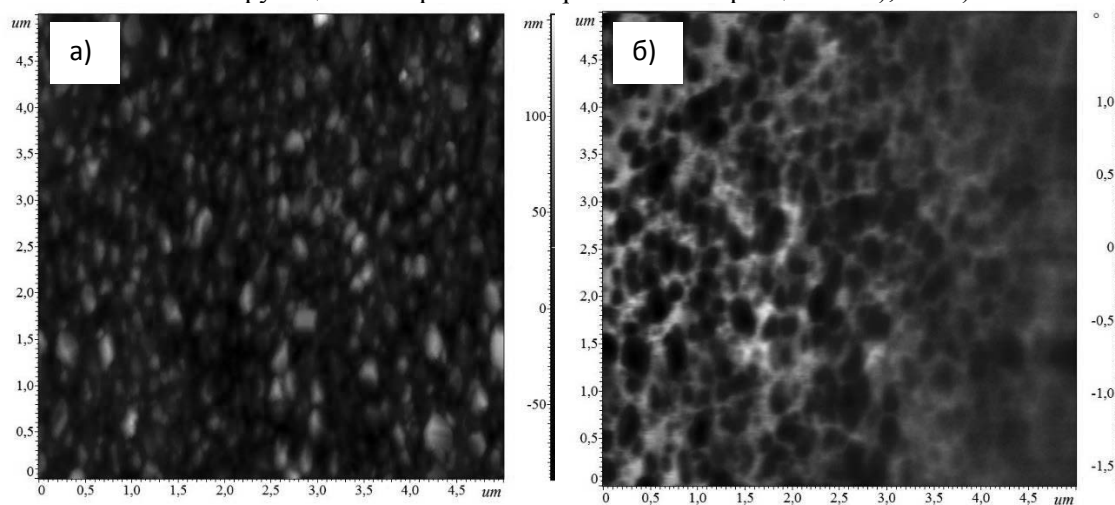


Рис. 3. Микрофотографии сканирующей зондовой микроскопии: а) – топография поверхности, б) – магнитная картина.

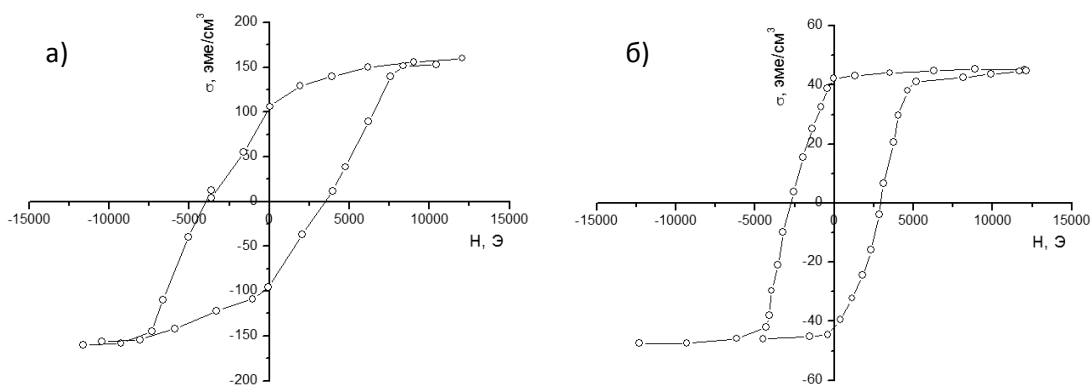


Рис. 4. Магнитные петли гистерезиса образцов 6 – а) (внешнее поле приложено перпендикулярно плоскости пленки), 7 – б) (поле приложено вдоль плоскости пленки).

Таблица 2.

Параметры петель гистерезиса.  $\sigma_s$  – намагниченность насыщения,  $\sigma_r$  – остаточная намагниченность,  $H_c$  – коэрцитивная сила,  $S = \sigma_r/\sigma_s$  – коэффициент прямоугольности

| Образец | $\sigma_s$ , эме/см <sup>3</sup> | $\sigma_r$ , эме/см <sup>3</sup> | $H_c$ , Э | S    |
|---------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|------|
| 6       | 160                              | 106                              | 3560      | 0,66 |
| 7       | 45                               | 41,8                             | 2933      | 0,93 |

## ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по образцам, полученным при пост-отжиге в вакууме, могут свидетельствовать о том, что в процессе отжига возникают дефекты (кислородные вакансии), которые приводят к трещинам и разломам. Дефицит ионов кислорода в пленках также может являться причиной того, что фаза гексаферрита бария не образуется даже при температурах 800 °С. Отжиг в воздухе при той же температуре на стеклянных подложках приводит к образованию фазы ВаМ, а также  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Большая интенсивность рефлекса (114) в этом случае может говорить о наличии в пленке текстуры. Действительно, в работе [7] получали текстурированные пленки ВаМ (толщина ~ 300 нм, ось <c> перпендикулярна плоскости подложки) на аморфном SiO<sub>2</sub> слое, который получали термическим окислением кремния. В случае стеклянной подложки ось <c> находится под наклоном к плоскости подложки, что может возникать из-за механических напряжений в пленке, которые могли возникнуть при размягчении стекла во время отжига.

В случае образцов 5 и 6 (подложка сапфир), образование текстурированной пленки гексаферрита бария могло возникнуть из-за подобию элементарных ячеек (ВаМ – гексагональная, R<sub>3</sub>mmc, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – тригональная, R-3c) и относительно малго несоответствия параметров решетки (по параметру a ~ 18%). Однако в нашем случае получить текстурированную пленку не удалось: как видно из рис. 1б и рис. 1в присутствуют рефлексы от большого количества разных плоскостей, что говорит о разориентированности зерен в пленке. Такой результат скорее всего связан с большой толщиной пленок, при которой зародышеобразование во время отжига происходит как на границе раздела пленка-подложка (ориентированные зародыши), так и в объеме пленки (случайная ориентация зародышей). Снимки СЭМ образцов 5 и 6 приведены на рис. 2. В случае послойного напыления и подогрева подложки средний размер зерен оказался больше в 2 раза, что можно связать более плотной исходной пленкой, которая возникает из-за большей подвижности адатомов. Снимки АСМ подтверждают отсутствие текстуры в пленках, так как на магнитной картине МСМ (рис. 3 б) не обнаружено лабиринтной доменной структуры, например, как в работе [8]. Лабиринтная доменная структура в магнитных пленках возникает при ориентации оси легкого намагничивания (в случае гексаферрита бария ось <c>) перпендикулярно плоскости подложки, что в случае образца 6 не наблюдается. Стоит также добавить, что исследование свойств послойно нанесенных пленок ВаМ может быть полезным при создании толстых пленок, которые требуются для таких СВЧ-приборов как циркулятор [6].

В случае пленки ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, нанесенной на монокристалл Si, дифрактограммы РФА показывают уширенные рефлексы, которые связаны с мелкодисперсной структурой пленки. Возможно, что наличие уширенных рефлексов (маленький размер зерен) связано с трещинами и разломами, которые возникают в пленке при отжиге из-за механических напряжений, вызванных различием коэффициентов теплового расширения ВаМ и Si.

Результаты магнитометрии образцов 6 и 7 представлены на рис. 4. Параметры петель магнитного гистерезиса, выписанные в табл. 2, показывают, что полученные пленки имеют большие значения коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности, характерные для гексаферритов типа М. Малые значения намагниченности насыщения можно связать с наличием фазы гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и диффузии Al, Si в пленку. В случае образца 7 понижать намагниченность могут и механические напряжения.

Результаты проведенного исследования указывают на то, что для нанесения текстурированных магнитных пленок ВаМ требуется корректировка параметров процесса нанесения (состав рабочего газа, температура подложки), пост-отжига, а также использование буферных слоев, которые могут снизить механические напряжения и исключить диффузию на границе раздела пленка/подложка.

## **ВЫВОДЫ**

Получены тонкие магнитные поликристаллические пленки гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  методом ионно-лучевого нанесения с последующим отжигом на подложках из Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , стекла. Нанесенные пленки имеют научный интерес для исследования поликристаллических ферритов в тонкопленочном виде, а также создании новых технологий для синтеза материалов электроники, радио- и СВЧ-техники. Показано, что в отличие отжига на воздухе, отжиг в вакууме не приводит к образованию фазы гексаферрита бария. Методами РФА, СЭМ и АСМ установлено, что полученные пленки не текстурированные, имеют изотропные магнитные свойства. Проведенные исследования показали, что для наведения анизотропии и текстуры требуется корректировка параметров синтеза (отжига, температуры подложки, состава рабочего газа).

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Л.М. Легюк, В.Г. Костишин, А.В. Гончар. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники.- М.: МИСиС.2005. – 352 с.
2. V. Adelsköld // Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 1938, vol. 12A, pp. 1–9.
3. J. Smit, HPJ Wijn // In: Ferrites, Philips Technical Library, Eindhoven; 1959.
4. A.I. Stognij, V.V.Tokarev and Yu.N.Mitin. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1992, Vol. 236, p. 331.
5. A. Morisako, T. Naka, K. Ito, A. Takizawa, M. Matsumota, Y.K. Hong // JMMM, 2002, V. 242–245, p. 304–310.
6. V. G.Harris, A. Geiler, Y. Chen, et al. // JMMM, 2009, V. 32, p. 2035–2047.
7. E. Lacroix, P. Gerard, G. Marest, and M. Dupuy // J. Appl. Phys., 1991, V.69, p. 4770.
8. S.M. Masoudpanah, S.A.Seyyed Ebrahimi, C.K.Ong // JMMM, 2012, V. 324, p. 2894–2898.



## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОТКАЧКИ ИМПУЛЬСНЫХ МАГНЕТРОНОВ МАЛОЙ МОЩНОСТИ

## THE SERIAL REACTIONS THEORY APPLICATIONS FOR DESCRIPTION VACUUM PUMPING TECHNOLOGY OF THE LOW-POWER PULSED MAGNETRON

И.Ф.Ханбеков<sup>1,2</sup> / ivan.khan@ya.ru, В.С.Петров<sup>1</sup>, И.П.Ли<sup>1</sup>, А.А.Полунина<sup>1</sup> / alisapolunina@mail.ru

I.F.Khanbekov, V.S.Petrov, I.P.Li, A.A.Polunina

<sup>1</sup>АО «Плутон», г. Москва

<sup>2</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

*Проведенное измерение температурной зависимости парциального давления термодесорбционного молекулярного водорода при откачке нагреваемого со скоростью 10 град/мин образца монокристаллического кварца выявило две группы зависимостей. Первая группа – давление поверхностного термодесорбционного молекулярного водорода, вторая группа - давление объемного диффузионного термодесорбционного молекулярного водорода. Первая и вторая группы характеризуют ряд последовательных реакций, совокупность которых является экспериментальным сопровождением технологии откачки корпуса магнетрона.*

*The article describes the measurement of the temperature dependence of the partial pressure of thermodesorption molecular hydrogen during vacuum pumping of a single-crystal quartz sample heated at a speed of 10 deg/min. It revealed two groups of dependencies. The first group is the pressure of surface thermodesorption molecular hydrogen, the second group is the pressure of bulk diffusive thermodesorption molecular hydrogen. The first and second groups characterize a series of sequential reactions, the totality of which is an experimental accompaniment to the technology of vacuum pumping the magnetron housing.*

Ключевые слова: магнетрон, вакуумная откачка, масс-спектрометр, поверхностная термодесорбция, объемная диффузионная термодесорбция, последовательные реакции, металло-кислородные тетраэдры, кварц.

Keywords: magnetron, vacuum pumping, mass spectrometer, surface thermal desorption, bulk diffusion thermal desorption, sequential reactions, metal-oxygen tetrahedra, quartz.

Две детали внутренней арматуры магнетрона – окно вывода энергии и радиопоглощающая пластина синтезированы на основе структурных единиц, представляющих собой металло-кислородные тетраэдры. По условиям синтеза промежутки между металло-кислородными тетраэдрами заполняются атомами и молекулами атмосферных газов, как на поверхности, так и в объеме (рис. 1, 2). Окна вывода энергии и радиопоглощающие элементы изготавливаются по керамической технологии из шихты состава: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Сквозная пористость не препятствует применению этих материалов в качестве вакуум-плотных в связи с относительно высоким гидравлическим сопротивлением газовому потоку. Тем не менее, эти материалы характеризуются наибольшей газонасыщенностью по сравнению с любыми металлическими сплавами.

Все детали внутренней арматуры при откачке с термическим возбуждением корпуса вносят свой вклад в общую газовую нагрузку для средств откачки. Оценить вклад каждой детали в формирование газовой нагрузки можно контролируя температурную зависимость давления остаточных газов при ее индивидуальной откачке в модельном объеме.

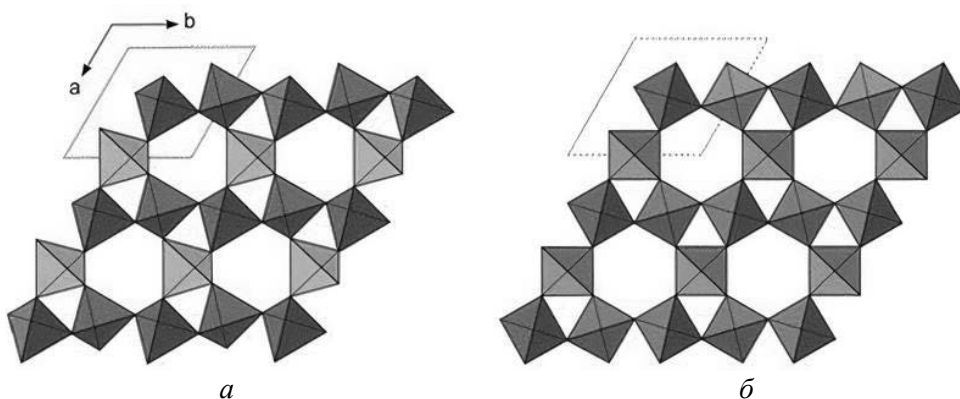


Рис. 1. Структура кварца в проекции на (0001): а – структура тригонального  $\alpha$ -кварца, б – структура гексагонального  $\beta$ -кварца.

Обеспечение необходимого уровня электрофизических характеристик и достаточной долговечности работы отпаянного импульсного магнетрона зависит от реализации условия практически бесстолкновительного пролета электронов в пространстве взаимодействия. Это условие определяется минимально достижимым давлением остаточных газов на весь срок работы прибора. По экономическим и технологическим факторам для выпуска серийной продукции пригодны существующие современные средства откачки, которые обеспечивают минимальное давление остаточных газов в момент отпайки  $P = 10^{-6}$  Па.

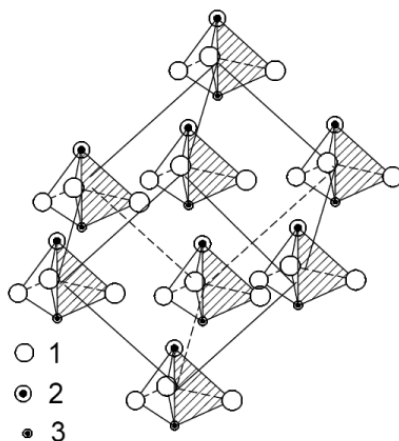


Рис. 2. Структурная схема радиопрозрачного и радиопоглощающего элементов, элементарной ячейки корунда: 1 – атом кислорода; 2 – атом Al в корунде  $Al_2O_3$  или Fe в ильмените  $(Ti,Fe)_2O_3$ ; 3 – атом Al(Cr,Fe) в корунде или Ti в ильмените [1].

Откачка воздуха из корпуса импульсного магнетрона состоит из ряда последовательных реакций, состоящих из нескольких стадий, следующих друг за другом:

- откачка свободного воздуха из объема корпуса магнетрона,
- перевод адсорбированных слоев газовых молекул в десорбционный газ,
- откачка десорбционного газа,

- перевод газовых атомов из твердого раствора в объеме деталей внутренней арматуры на поверхность по диффузионному механизму,
- адсорбция диффузионных газовых атомов на поверхности,
- агрегатирование адсорбированных атомов в молекулы,
- перевод адсорбированных слоев газовых молекул в десорбционно-диффузионный газ,
- откачка десорбционно-диффузионного газа.

Последовательные реакции характеризуются промежуточными стадиями, если продукт предыдущей стадии служит исходным веществом последующей. Теория последовательных реакций содержит описание механизма окончания предыдущей реакции и начало последующей реакции, которая заключается в наличии промежуточного этапа – индукционного периода. Период индукции – время резкого снижения количества производимого продукта предыдущей реакции и, одновременно, время «подготовки» следующей реакции.

Десорбционные и диффузионные процессы при комнатной температуре протекают относительно медленно и для активного удаления из деталей адсорбированных и растворённых газов, его корпус нагревают. Учитывая номенклатуру применяемых материалов и способы создания неразъемных соединений при сборке, максимально безопасной температурой в настоящее время принято считать 550°C.

Последовательность десорбционных реакций при откачке следует из рассмотрения гипотетической схемы Ю.Г.Птушинского [2] (рис. 3), которая принята за основу при экспериментальном определении температурной зависимости парциального давления молекулярного водорода на образце монокристаллического кварца.

Монокристаллический образец синтетического кварца выращен гидротермальным методом. Природный кварц использован в качестве питательной среды, затравки изготовлены из синтетического кварца, вырезанного с определённой кристаллографической ориентацией.

В вакуумной электронике кварц применяется только до 573°C ( $\alpha$ -кварц), это температура  $\alpha - \beta$  фазового превращения. В  $\alpha$ -фазе каждый атом кремния окружён тетраэдрически расположенными вокруг него атомами кислорода. Таким образом, в основе всех силикатов находятся кислородные тетраэдры, которые различно сочетаются друг с другом в разных температурных интервалах, образуя промежуточные фазы.

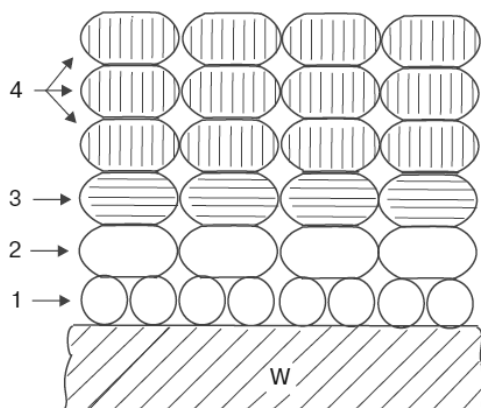


Рис. 3. Модель адсорбционного слоя кислорода при  $T_s \sim 5K$  на поверхности вольфрама: 1 – атомарная хемосорбция; 2 – молекулярная хемосорбция; 3 – физическая адсорбция; 4 – конденсационные слои.

В интервале температур существования  $\alpha$ -фазы по десорбционным измерениям нами обнаружены фазовые превращения второго рода – образование  $s$  и  $t$  несоразмерных фаз, теоретически предсказанных Д.Г.Санниковым [3]. На способ обнаружения

промежуточных фаз в кварце по измерению парциального давления десорбционного водорода при откачке нами получен Патент РФ [4].

Различные сочетания кремний – кислородных тетраэдров при температурах фазовых превращений модулируют диффузионные потоки атомов водорода на поверхность образца, фиксируя различные участки прямолинейной зависимости  $\ln P = f(T^{-1})$ . Это является основой для идентификации промежуточных фаз при нагревании.

Можно предположить, что схема адсорбционных слоев газовых атомов и молекул на поверхности вольфрама (рис. 3) условно принята такой же для поверхности монокристаллического кварца. Если учесть, что адсорбционные слои состоят из разных атомов и молекул воздушной атмосферы, схема значительно усложнится. Однако в этой усложненной схеме останется разделение слоев на атомно-адсорбционные, химически и физически адсорбированные молекулярные слои, конденсированные молекулярные слои.

На первом этапе поверхностные адсорбционные слои будут переходить в свободный газ по мере повышения температуры. При нагревании в неизотермическом режиме исследуемых материалов в режиме вакуумной откачки очередность перехода определяется энергией связи между молекулярными слоями и энергией связи атомарного слоя с поверхностью вплоть до момента полной очистки поверхности.

На втором этапе будет происходить диффузия газовых атомов в направлении к поверхности, выход атомов на поверхность, которая в динамическом режиме по диффузионному закону будет заполняться адсорбирующимися атомами. Переход адсорбирующихся атомов в свободный газ наиболее вероятен в молекулярном состоянии. Молекулярная форма адсорбирующихся на поверхности атомов образуется в результате латеральных взаимодействий между ними.

При диффузионно стимулированной адсорбции повышается концентрация газовых частиц на поверхности, образуются газовые слои в соответствии со схемой Рис 3. Характер образования слоев газовых частиц и переход их в свободный газ несет информацию об изменении структурных особенностей объема образца при нагревании. Это термическое расширение и фазовые превращения.

Для экспериментальной проверки правильности теоретической схемы адсорбционных слоев рис. 3 проведено определение температурной зависимости давления газа термодесорбционного молекулярного водорода на образце монокристаллического кварца. Измерение проводили на времяпролетном масс-спектрометре ИТА-200 в неизотермическом режиме при нагревании со скоростью 10 град/мин.

На рис. 4 представлена последовательность реакций термодесорбции с поверхности (1, 2, 3) и термодиффузионной десорбции из объема (3, 4, 5, 6, 7, 8).

При откачке, в условиях нагрева монокристаллического кварца, первыми удаляются молекулярные слои 4, 3, 2, а затем атомарный слой 1, указанные на рис.3. Поверхность образца полностью очищается в точке 3 (рис. 4), затем только происходит диффузионная термодесорбция водорода из объема.

Все участки рис. 4 с положительным наклоном характеризуют атомарную десорбцию, участки с отрицательным наклоном характеризуют молекулярную десорбцию. Точки 3-4-5, 5-6-7 определяют объемные фазовые превращения второго рода  $s$  и  $t$  несоразмерных фаз [4] в  $\alpha$ -фазе кварца. Точка 7 определяет температуру размытого  $\alpha$ - $\beta$  фазового перехода [5].

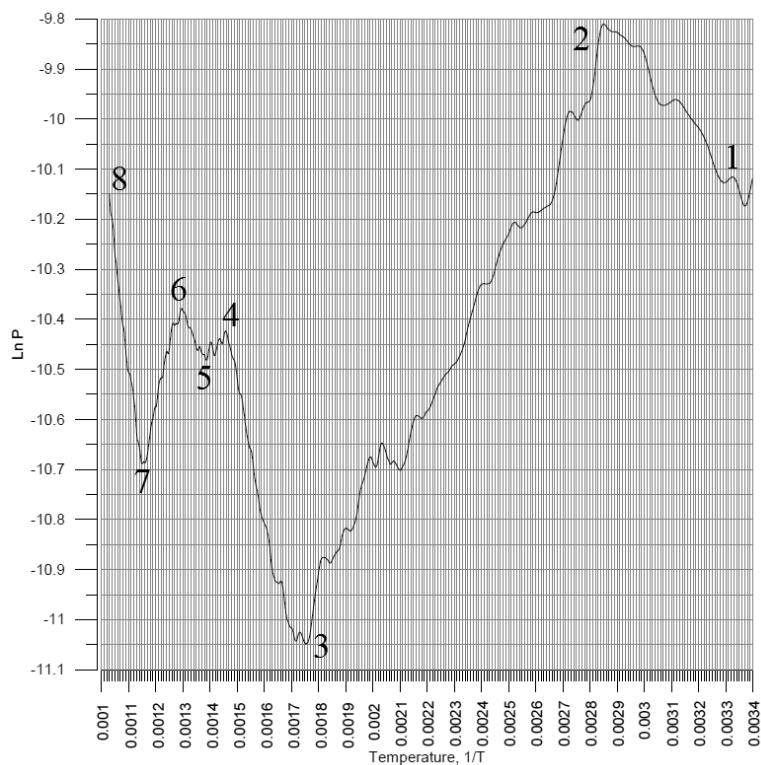


Рис. 4. Температурная зависимость изменения парциального давления молекулярного водорода над поверхностью образца монокристаллического кварца, определенная на времяпролетном масс-спектрометре для участка нагрева от 20°C до 700°C, где 1 – (20°C,  $3,7 \cdot 10^{-5}$  Па), 2 – (85°C,  $5,5 \cdot 10^{-5}$  Па), 3 – (289°C,  $1,6 \cdot 10^{-5}$  Па), 4 – (407°C,  $3,4 \cdot 10^{-5}$  Па), 5 – (442°C,  $3,38 \cdot 10^{-5}$  Па), 6 – (495°C,  $3,5 \cdot 10^{-5}$  Па), 7 – (573°C,  $3 \cdot 10^{-5}$  Па, (объемный  $\alpha$ - $\beta$  фазовый переход), 8 – окончание измерений.

## ВЫВОДЫ

При непрерывной регистрации давления остаточных газов при откачке магнетронов, применение теории последовательных реакций позволит определить интервал временной зависимости поверхностной десорбции газовых атомов и молекул и, отдельно, интервал временной зависимости объемной десорбции. Эта информация дает возможность обосновано выбрать оптимальную скорость нагрева корпуса магнетрона на неизотермической стадии нагрева и длительность изотермического участка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Голдин Б.А., Рябков Ю.И., Секушин Н.А., Назарова Л.Ю. Проблемы радиопрозрачности и радиопоглощения керамических и композиционных материалов со структурой корунда (сравнительный анализ). Известия Коми научного центра УРО РАН. Вып.3. Сыктывкар, 2010. с.66 – 68.
2. Птушинский Ю.Г. Низкотемпературная адсорбция газов на поверхности металлов. Физика низких температур, 2004, т. 30, № 1, с. 3 – 37.
3. Санников Д.Г. Теоретическая последовательность  $s$  и  $t$  – несоизмерных фаз в кварце. Физика твердого тела, 2008, том 50, вып 3.– с. 490 – 492.
4. Петров В.С., Смирнов И.С., Яковлев О.И. и др. Способ идентификации промежуточных фаз в монокристаллах силикатов. Патент РФ на изобретение № 2470288.

5. Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Соболев Г.А. Размытый фазовый переход в поверхностном слое кварца при изменении температуры // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, вып. 10.– с.1987–1992.

## **ВОЗРОЖДЕНИЕ КАТОДНО-ВАКУУМНОГО НАПРАВЛЕНИЯ АО «ПЛУТОН»**

### **REVIVAL OF THE CATHODE-VACUUM DIRECTION OF JSC «PLUTON»**

**И.П.Ли / i.li@pluton.msk.ru, Н.Е.Леденцова**

**I.P.Li, N.E.Ledentsova**

АО «Плутон», г. Москва

*В статье рассмотрены основные достижения и перспективы развития Технического центра «Базовые технологии ЭВП» АО «Плутон».*

*The article discusses the main achievements and prospects for the development of the technical center «Basic technologies of EVP» of JSC «Pluton».*

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Статья посвящена 90 – летнему юбилею АО «Плутон»**

Экономический коллапс, охвативший страну в 90-х годах XX столетия, привёл к разорению или перепрофилированию ряда предприятий, занятых в сфере производства электровакуумных приборов, а недофинансирование научно-технологических работ и эпизодичность госзаказов привели к катастрофическому снижению научно-технического потенциала предприятий, в той или иной степени сохранивших своё профильное направление. Безусловно, эти последствия незамедлительно отразились и на функционировании специализированных технологических служб АО «Плутон», в частности, подразделений, связанных с катодно-вакуумной техникой и технологиями (потеря ведущих специалистов, отсутствие финансирования для закупки приборов, оборудования, сырья и полуфабрикатов, всеобщая депрессия и пр.).

Однако, в нулевых годах XXI века приборы СВЧ ЭВП вновь стали востребованными, а задачи по созданию современных приборов с более высокими тактико-техническими характеристиками, - актуальными и жизненно необходимыми. Для решения этих задач необходимо было в кратчайшие сроки возродить катодно-вакуумное направление и, более того, воссоздать его на более высоком научно-техническом уровне. К этому времени в АО «Плутон» сохранилось лишь небольшое число сотрудников в той или иной степени связанных с производством стандартных типов эффективных катодов. Для разработки и выпуска более современных типов приборов, отличавшихся совершенно новыми эксплуатационными параметрами, достигнутого уровня в области катодной техники было явно не достаточно. В связи с этим в 2008 году руководством предприятия было принято решение о создании специального катодного подразделения. В 2009 году это решение было реализовано созданием отдела разработки катодов (ОРК), на тот момент состоявшим из 3 человек. Естественно, отдел с подобным составом, в принципе, не мог решить назревшие за два десятилетия проблемы. Поэтому для реализации задач по созданию высокоэффективных катодов, необходимо было в кратчайшее сроки усилить отдел выпускниками ВУЗов, вернуть на работу хоть часть специалистов-катодников,

оснаститься самым необходимым для работы комплексом технологического и исследовательского оборудования и многое другое.

На подбор выпускников ВУЗов, их переподготовку, на поиск наставников по направлениям, на восстановление утраченных связей с внешними организациями и пр., понадобилось более 3-4 лет. К 2014 году отдел состоял уже из 12 человек, а в 2015 году, после разработки и внедрения в серийное производство ряда инновационных технологий, ОРК был преобразован в Технический Центр «Базовые технологии ЭВП».

В настоящее время ТЦ «Базовые технологии ЭВП» является уникальным, и, пожалуй, единственным в РФ подразделением (рис. 1), состоящим из 26 специалистов, среди которых 1 доктор физико-математических наук, 6 кандидатов наук и 14 молодых специалистов.

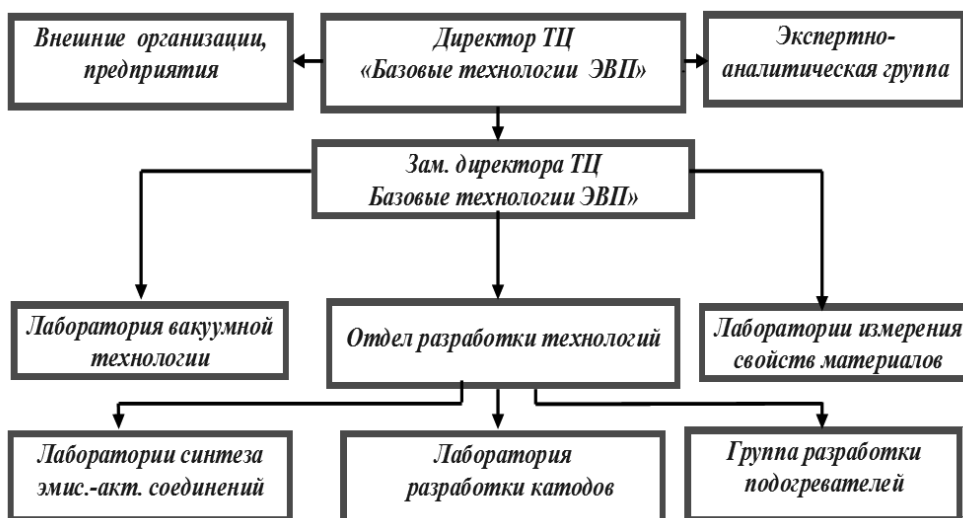


Рис. 1. Структура ТЦ «Базовые технологии ЭВП».

На рис. 2 приведены основные задачи, поставленные перед сотрудниками подразделения, на рис. 3 - направления исследований, а на рис. 4 - схема взаимодействия с внешними организациями и предприятиями.



Рис. 2. Задачи ТЦ «Базовые технологии ЭВП».

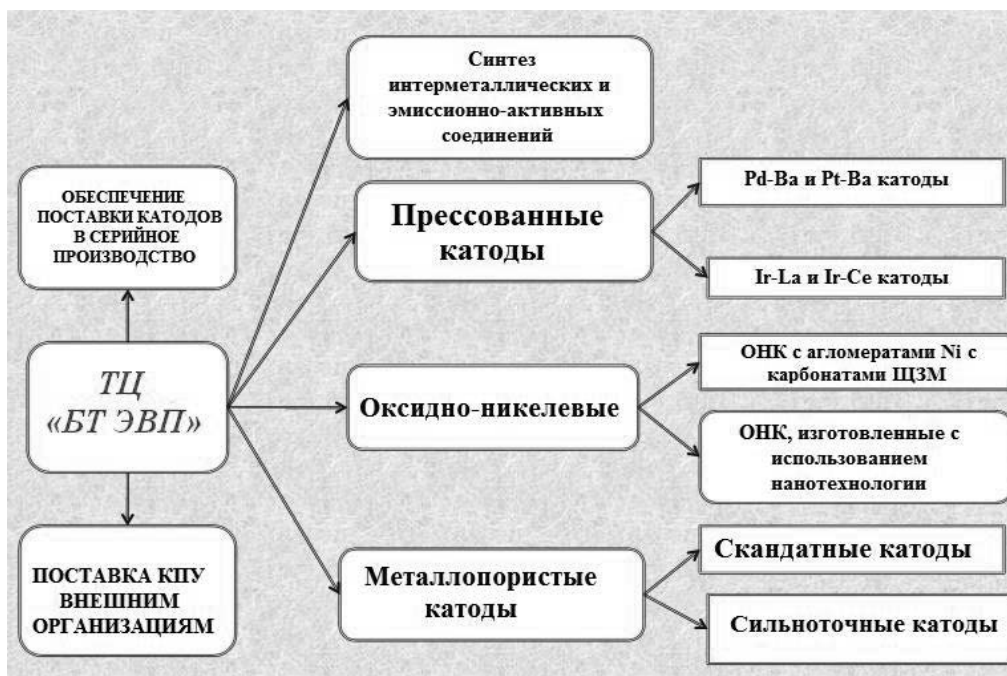


Рис. 3. Направления исследований ТЦ «Базовые технологии ЭВП».

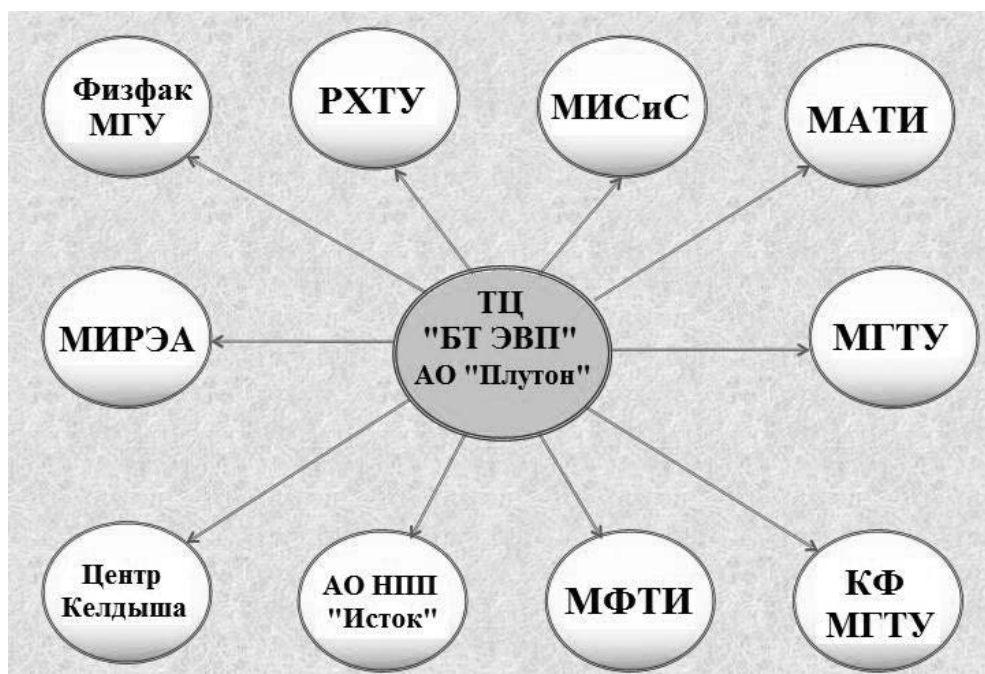


Рис. 4. Взаимодействие ТЦ «Базовые технологии» с внешними предприятиями и организациями.

Сотрудниками подразделения за последние 10 лет были разработаны и реализованы принципиально новые прорывные технологии, которые позволили предприятию выйти на стабильный уровень производства ЭВП:

1. Создание и внедрение в серийное производство управляемой технологии изготовления прессованных палладий-бариевых катодов [1-9] позволило наладить стабильный выпуск магнетронов с безнакальным запуском. Внедрение разработанной технологии в серийное производство позволило существенно снизить (примерно в 4-5 раз)



длительность тренировки в генераторном режиме, повысить выход годных приборов с 45 – 50 % до 70 – 80 % и увеличить КИМ по палладию с  $15^{\pm 5}$  % до  $50^{\pm 5}$  %.

2. Одним из важнейших условий при выпуске приборов СВЧ с оксидными катодами является наличие в производстве качественного, особо чистого тройного карбоната бария-стронция-кальция. В результате ликвидации в 90-х годах завода «Эмитрон», обеспечивавшим тройным карбонатом потребности всех предприятий МЭП в СССР, и отсутствии на рынке более или менее серьёзного изготовителя этой важнейшей продукции, наметился острейший дефицит в тройном карбонате бария-стронция-кальция. К 2020 году эта проблема была успешно решена сотрудниками ТЦ «Базовые технологии ЭВП», силами которых была разработана и внедрена в серийное производство технология синтеза тройного карбоната марки КТА-1-6 [10-11]. В настоящее время ведутся исследования в области создания тройного карбоната бария-стронция-кальция с игольчатой структурой кристаллитов и тройного карбоната, содержащего частицы нанопорошка никеля [12-15]. Также сотрудниками подразделения ведутся работы по внедрению в серийное производство управляемой технологии изготовления пресованных оксидно-никелевых агломерированных катодов [16-18], обладающих высокой тепло- и электропроводностью и стабильными термоэлектронными и вторично-эмиссионными свойствами.

3. На основе результатов исследований, выполненных в последние годы в ТЦ «Базовые технологии ЭВП», в настоящее время ведутся работы по созданию цепочки мощных магнетронов с безнакальным запуском и катодов О-типа с малым, не более 1 с, временем готовности.

4. Достаточно большой интерес представляют также результаты исследований в области откачки ЭВП с использованием акустических ультразвуковых волн непосредственно в процессе их обезгаживания [4]. Данный способ позволяет, наряду с достижением стабильно-высокого вакуумного состояния в приборах, вдвое сократить длительность откачки ЭВП.

Следует также отметить, что сотрудниками ТЦ «Базовые технологии ЭВП» за последние годы опубликовано порядка 200 научных статей, получено 10 патентов на изобретения.

## **ВЫВОДЫ**

Создание в АО «Плутон» специализированного подразделения ТЦ «Базовые технологии ЭВП» позволило в оптимально короткие сроки решить целый спектр задач в области катодно-вакуумных технологий, практическая реализация которых позволила существенно улучшить тактико-технические характеристики выпускаемых предприятием приборов СВЧ диапазона длин волн и использовать эти наработки при проектировании совершенно новых типов ЭВП, востребованных как в народном хозяйстве, так и в оборонно-промышленном комплексе РФ. Таким образом, благодаря сформированной структуре удалось не только сохранить многолетние наработки, но и существенно приумножить потенциал предприятия в области катодно-вакуумных технологий.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Ли И.П., Дюбуа Б.Ч., Каширина Н.В., Комиссарчик С.В., Лифанов Н.Д., Зыбин М.Н. / Магнетрон с безнакальным катодом // Патент РФ № 2380784, приоритет с 24.10.2008г.
2. Ли И.П. Наноструктуры в палладий-бариевых катодах в СВЧ-приборах // Электроника: Наука. Технология. Бизнес. - 2018. - № 5 (00176). - с. 144-151.
3. Ли И.П. Магнетроны импульсного действия - всё дело в катоде // Электроника: Наука. Технология. Бизнес. - 2012. - № 5 (00119). - с. 84-87.

4. Ли И.П., Петров В.С., Васильевский В.В., Гайдар А.И., Прокофьева Т.В. Исследование процесса активации пресованного палладий-бариевого катода магнетрона с безнакальным запуском // Известия вузов. Электроника № 6(98) 2012. - с. 17-25.

5. Ли И.П., Петров В.С., Поляков В.С., Силаев А.Д., Харитонов Н.Е., Минин А.А., Гайдар А.И. Одновременное активирование автоэлектронного и вторично-эмиссионного катодов магнетрона с безнакальным запуском // Известия вузов. Электроника № 3(107) 2014. - с. 30-37.

6. Polivnikova O.V., Li I.P. Pressed metal-alloy palladium-barium cathode // 978-1-4673-5977-1/13/\$31.00 ©2013 IEEE.

7. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О. Нанокристаллитные фазы в палладий-бариевых катодах СВЧ-приборов // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2018. – Т. 23, № 5. – С. 14-21.

8. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О., Буш А.А., Лебединский Ю.Ю. Кристаллическая и электронная структура компонентов палладий-бариевых катодных материалов // Материалы XXV научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». – М.: «Новелла». – 2018. – С. 340-345.

9. Монография. Капустин В.И., Ли И.П. Теория, электронная структура и физикохимия материалов. М.: ИНФРА-М. – 2020. С 263– 309.

10. Приборы электровакуумные / карбонаты щелочноземельных металлов бария, стронция, кальция // ТУ 26.11.12-001-07629356-2018.

11. Ли И.П., Карсакова М.Б., Иванченко И.В., Провоторов М.В. / Размерные и морфологические характеристики осадков тройных карбонатов бария-стронция-кальция, как исходных катодных материалов, в процессах их синтеза в водных растворах // Вакуумная наука и техника: Материалы XXIV научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов. Крым, 2017. С. 303-311.

12. Ли И.П., Бажанов Ф.В., Калушин С.В., Леденцова Н.Е., Каширина Н.В. / Магнетрон с пресованным оксидно-никелевым катодом // Патент РФ № 2579006, приоритет изобретения 24 ноября 2014 г.

13. Капустин В.И., Ли И.П., Леденцова Н.Е., Турбина А.В. Электронная структура оксида бария в оксидно-никелевых катодах // INTERMATIC - 2015, часть 2 - С.22-26.

14. Харитонов Н.Е., Ли И.П., Каширина Н.В., Минин А.А. Исследование процессов пресования, спекания и химической обработки пресованных оксидно-никелевых катодов // Вакуумная наука и техника: Материалы XX научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов. М., 2013. С. 246-248.

15. Капустин В.И., Ли И.П., Леденцова Н.Е., Кожевникова Н.Е., Серпичев А.С. / Нанопорошок никеля как эффективный активатор оксидно-никелевых катодов // Материалы XXVII научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов. Крым 2020., С 251-255.

16. Ли И.П., Лифанов Н.Д., Петров В.С., Ханбеков И.Ф. и др. / Способ откачки ЭВП // Патент РФ № 2644553, приоритет изобретения 24.10.2018г.

17. Ханбеков И.Ф., Петров В.С., Ли И.П., Полунина А.А., Локтев Д.Н. Исследование процессов на поверхности и в объеме материалов магнетрона в условиях термического и термоакустического воздействия на его корпус при откачке воздушной атмосферы // Физика и химия обработки материалов. 2020, № 1, с. 1-7.

18. Ханбеков И.Ф., Ли И.П., Петров В.С., Михайлов В.П. / Применение акустически стимулированной термодесорбции в производстве электровакуумных СВЧ приборов // Материалы XII международной научно-технической конференции. М. 2017. 7174 С. Вакуумная техника, материалы и технология.

### СЕКЦИЯ 3 НАНОТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

**МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В ВАКУУМЕ**

**MORPHOLOGY AND CHEMICAL STRUCTURE OF THE ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE COATINGS DEPOSITED ONTO THE TRACK-ETCHED MEMBRANE SURFACE IN VACUUM**

**Л.И.Кравец<sup>1</sup>, (ORCID:0000-0001-8468-4259), В.А.Алтынов<sup>1</sup>, Р.В.Гайнутдинов<sup>2</sup>, Н.Е.Лизунов<sup>1</sup>, V.Satulu<sup>3</sup>, B.Mitu<sup>3</sup>, G.Dinescu<sup>3</sup>, / kravets@jinr.ru**

**L.I.Kravets, (ORCID:0000-0001-8468-4259), V.A.Altynov, R.V.Gainutdinov, N.E.Lizunov, V.Satulu, B.Mitu, G.Dinescu**

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Московская обл.

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва.

<sup>3</sup>National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania

*В работе проведено исследование морфологии и химической структуры наноразмерных покрытий, осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны с помощью метода высокочастотного магнетронного распыления сверхвысокомолекулярного полиэтилена в вакууме. Показано, что нанесение данных покрытий приводит к гидрофобизации и сглаживанию структурных неоднородностей поверхностного слоя исходной мембраны.*

*The morphology and chemical structure of nanoscale coatings deposited onto the poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane surface by means of radio frequency magnetron sputtering of ultra-high molecular weight polyethylene in vacuum have been investigated. It is shown that the application of the studied coatings leads to hydrophobization and smoothing of structural inhomogeneity of the surface layer of the initial membrane.*

Ключевые слова: *трековая мембрана, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, наноразмерные покрытия*

Key words: *track membrane, ultra-high molecular weight polyethylene, nanoscale coatings*

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время большой интерес представляет разработка методов создания двухслойных композиционных мембран (ДКМ), в которых один из слоев имеет высокопористую гидрофильную основу, а второй тонкий микропористый слой обладает гидрофобными свойствами. Мембраны подобного образца находят применение в процессах мембранной дистилляции для опреснения морской воды. Один из методов создания ДКМ заключается в осаждении на пористую подложку, в качестве которой могут быть применены полимерные мембраны, слоя полимера, синтезированного в плазме [1]. Использование плазмы имеет большие преимущества: позволяет регулировать толщину осажденного слоя полимера, обеспечивает его высокую адгезию, характеризуется малым временем проведения процесса и возможностью применения в качестве прекурсоров широкого круга органических и элементоорганических соединений. Применение этого

метода в случае полимеризации органических соединений, содержащих функциональные группы, позволило получить на поверхности мембран полимерные покрытия гидрофильной природы. Попытка использовать метод плазмохимической полимеризации с целью получения гидрофобного полимерного покрытия на поверхности мембран не приводит к положительным результатам. Проведенные исследования показали, что на поверхности осажденных покрытий при использовании в качестве прекурсоров, не содержащих функциональные группы, таких как ацетилен [2] и 1,1,1,2-тетрафторэтан [3], присутствуют кислородсодержащие, в том числе, карбоксильные функциональные группы, образование которых связано с окислением при выносе образцов на воздух, а также с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере. Именно с образованием кислородсодержащих групп в поверхностном слое осажденных полимеров связаны недостаточно высокие значения углов смачивания. В этой связи поиск новых методов синтеза двухслойных композиционных мембран, в составе которых один из слоев имеет гидрофобную природу, является весьма актуальным.

В данной работе с целью получения двухслойных композиционных мембран, содержащих гидрофобный слой, на одну из сторон пористой подложки, в качестве которой была использована полиэтилентерефталатная трековая мембрана (ПЭТФ ТМ) наносили тонкие покрытия путем высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления (МР) сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в вакууме.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В экспериментах использовали мембрану с эффективным диаметром пор 65 нм (плотность пор  $3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ ) толщиной 10,0 мкм, полученную по методике [4]. Покрытия из СВМПЭ на поверхность мембраны наносили осаждением из активной газовой фазы методом ВЧ магнетронного распыления полимера в вакууме. В качестве рабочего газа использовали аргон, скорость потока которого составляла 100 см<sup>3</sup>/мин. Остаточное давление воздуха в вакуумной камере до начала проведения процесса составляло  $\sim 10^{-4}$  мбар, рабочее давление аргона –  $6,8 \times 10^{-3}$  мбар. Процесс осаждения проводили при мощности разряда 50 Вт. Скорость нанесения покрытия составляла 50 нм/час. Схема установки и методика осаждения покрытия подробно описаны в [5].

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Количество полимера, осажденного на мембране, находили гравиметрически по привесу массы образца. Газопроницаемость (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления с помощью поплавкового расходомера. На основании полученных значений, используя формулу Кнудсена [6], рассчитывали эффективный диаметр пор (погрешность  $\pm 3\%$ ). Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения “НИТАСИ” SU-8020 (Japan). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Топографию поверхности мембран изучали с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT, Spectrum Instruments, Russia). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов HA\_FM (Tipsnano, Estonia). Поле сканирования составляло  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$  с разрешением  $512 \times 512$  точек на изображение. Для того чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, исследовали сканы меньшей площадью, не содержащие пор. Основным определяемым параметром являлась поверхностная шероховатость – среднеквадратичное отклонение профиля поверхности от базовой линии ( $R_{ms}$ ), рассчитанное по всем точкам скана. Спектры РФЭС получали с помощью прибора K-Alpha “Thermo Scientific” (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ( $AlK\alpha = 1486.6 \text{ эВ}$ ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s (284.6 эВ) [7]. Смачиваемость поверхности

мембран характеризовали значениями углов смачивания по деионизованной воде ( $\Theta$ ), измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (погрешность  $\pm 1^\circ$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ и мембран после нанесения покрытий различной толщины методом магнетронного распыления СВМПЭ в вакууме на ее поверхность представлены в таблице 1. Из приведенных данных следует, что осаждение слоя СВМПЭ вызывает прирост массы образца мембраны и уменьшение эффективного диаметра пор мембраны. Уменьшение эффективного диаметра пор ДКМ означает, что диаметр пор в осажденном слое полимера меньше диаметра пор в исходной мембране. Электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных мембран показывает, что для мембраны с осажденным слоем СВМПЭ толщиной 50 нм (рис. 1б) наблюдается незначительное уменьшение диаметра пор на поверхности. По мере увеличения толщины слоя СВМПЭ происходит более значительное уменьшение диаметра пор на поверхности мембран (рис. 1в, г). Из данных электронной микроскопии также следует, что диаметр пор на обратной стороне ДКМ остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждение полимера происходит лишь на стороне мембраны, подвергнутой модификации. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя СВМПЭ методом ВЧ МР приводит, таким образом, к формированию ДКМ, имеющих асимметричную форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его уменьшение. Этот результат коррелирует с данными, полученными нами при исследовании модифицирования ПЭТФ ТМ методом полимеризации в плазме [2, 3].

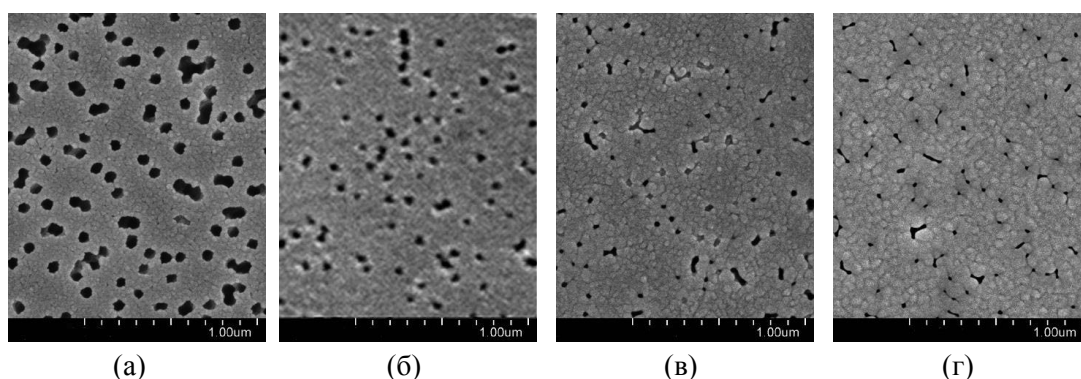


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с покрытием из СВМПЭ толщиной 50 (б), 75 (в) и 100 нм (г), осажденным ВЧ МР исходного полимера.

Исследование методом АСМ топографии поверхности ТМ с покрытием, осажденным из активной газовой фазы, полученной магнетронным распылением СВМПЭ (рис. 2), показывает, что осаждение пленки полимера на поверхности мембраны приводит к изменению ее шероховатости. Так, для исходной мембраны величина  $R_{ms}$ , рассчитанная по всем точкам скана площадью  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>, равна 23,2 нм (таблица 1). Относительно высокое значение этой величины обусловлено как наличием пор на поверхности мембраны, так и способом изготовления ТМ, включающим химическое травление [4]. Наличие пор оказывает более заметное влияние на величину шероховатости. На это указывает определение таких параметров, как средняя высота пика шероховатости  $R_{pm}$  и средняя глубина впадины шероховатости  $R_{vm}$  средней линии профиля поверхности. Величина  $R_{vm}$  для исходной мембраны составляет 129,5 нм, в то время как значение  $R_{pm}$  равно 25,8 нм. Чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, были обработаны сканы меньшей площадью, не содержащие пор. Для

исходной ТМ величина  $R_{ms}$  в этом случае составляет 5,4 нм, что значительно меньше, чем при выборе поля сканирования большей величины. Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытия из СВМПЭ приводит к сглаживанию неровностей. Величина  $R_{ms}$  модифицированных образцов мембран, рассчитанная по всем точкам скана площадью  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>, ниже по сравнению с исходной мембраной (таблица 1). Данный результат объясняется осаждением полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и перекрытием пор на поверхности модифицированных мембран. Уменьшение величины  $R_{ms}$  на поверхности без пор в процессе осаждения также свидетельствует о том, что покрытие СВМПЭ имеет более гладкую поверхность по сравнению с поверхностью исходной мембраной.

Таблица 1.

Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении покрытий из СВМПЭ различной толщины на ее поверхность.

| Параметры   | Исходная мембрана | Толщина осажденного слоя СВМПЭ, нм |      |      |
|---|-------------------|------------------------------------|------|------|
|   |                   | 50                                 | 75   | 100  |
| Увеличение массы образца, %   | —                 | 7,4                                | 10,0 | 11,7 |
| Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин см <sup>2</sup>                                  | 60                | 50                                 | 45   | 40   |
| Эффективный диаметр пор, нм   | 65                | 62                                 | 60   | 57   |
| Угол смачивания, град   | 65                | 78                                 | 82   | 94   |
| Поверхностная шероховатость $R_{ms}$ , нм (площадь сканирования $1 \times 1$ мкм <sup>2</sup> ) | 23,2              | 13,8                               | 8,0  | 5,2  |
| Поверхностная шероховатость $R_{ms}$ , нм (область без пор)                                     | 5,4               | 4,0                                | 2,8  | 3,5  |

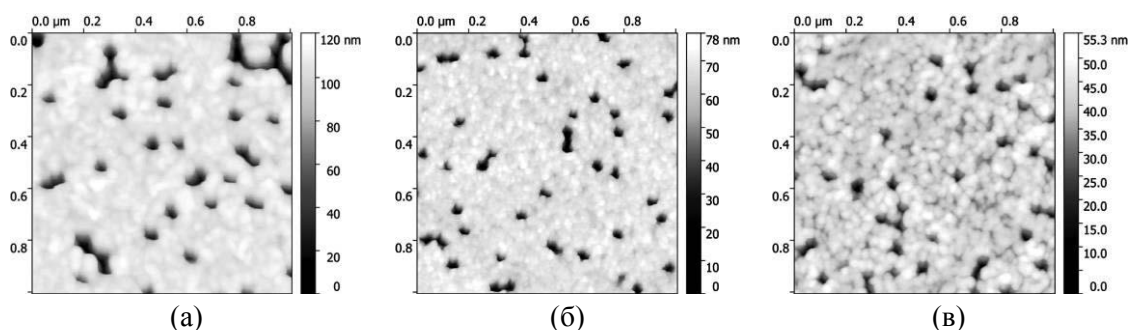


Рис. 2. АСМ изображения поверхности ПЭТФ ТМ после нанесения покрытия из СВМПЭ толщиной 50 (а), 75 (б) и 100 нм (в), полученным ВЧ МР исходного полимера.

Исследование поверхностных свойств композиционных мембран показывает, что осаждение покрытий из СВМПЭ на поверхности ПЭТФ ТМ приводит к гидрофобизации ее поверхностного слоя. Если исходная мембрана характеризуется величиной угла смачивания по воде ( $\Theta$ ), равной  $65^\circ$ , то для ПЭТФ ТМ с покрытием толщиной 50 нм значение  $\Theta$  составляет  $78^\circ$ . Для мембраны со слоем СВМПЭ толщиной 75 нм  $\Theta = 82^\circ$ . Увеличение толщины нанесенного слоя полимера до 100 нм приводит к повышению угла смачивания до  $94^\circ$ . Следует заметить, что значения краевых углов для данных покрытий ниже, чем для покрытий из СВМПЭ, полученных методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) [8]. Подобные изменения, скорее всего, обусловлены различием в химической структуре полимерных покрытий. Для получения информации о химической структуре ДКМ были проведены исследования методом РФЭС.

Таблица 2.

Данные РФЭС по элементному составу покрытий из СВМПЭ различной толщины, осажденных методом ВЧ МР исходного полимера.

| Толщина покрытия СВМПЭ, нм | Содержание атомов, ат. % |      | Соотношение атомов    |
|----------------------------|--------------------------|------|-----------------------|
|                            | C                        | O    | O/C                   |
| 50                         | 85,8                     | 14,2 | $1,65 \times 10^{-1}$ |
| 75                         | 88,9                     | 11,1 | $1,25 \times 10^{-1}$ |
| 100                        | 84,9                     | 15,1 | $1,80 \times 10^{-1}$ |

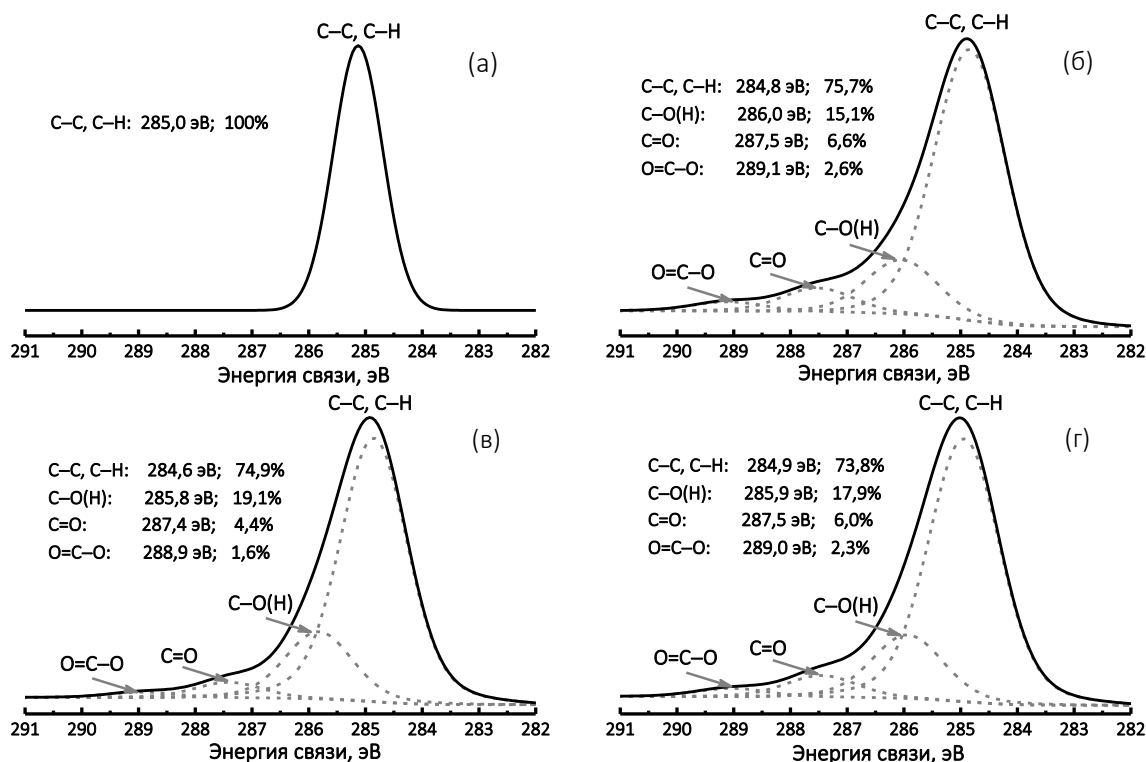


Рис. 3. Спектры РФЭС атомов C1s исходного СВМПЭ (а) и покрытий из СВМПЭ толщиной 50 (б), 75 (в) и 100 нм (г) осажденных методом ВЧ МР.

Анализ спектра поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ показало присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, концентрация которых составляет 74,5% и 25,5%, соответственно [8]. Разложение линии спектра C1s ПЭТФ ТМ на компоненты позволило сделать заключение, что он имеет сложный характер. Наиболее интенсивный компонент с максимумом энергии связи при 284,6 эВ, относительный вклад которого составляет 66,0%, соответствует углероду в составе связей С–С и С–Н. Компоненты с максимумами энергий связи при 286,3 и 288,7 эВ отвечают углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп: С–О(Н) с концентрацией 18,3% и О=С–О, концентрация которых составляет 15,7%. Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое исходной ПЭТФ ТМ определяет гидрофильность ее поверхности.

Таблица 3.

Распределение атомов углерода по химическому состоянию в спектрах C1s для покрытий из СВМПЭ различной толщины.

| Толщина покрытия СВМПЭ, нм | Относительное содержание, % |        |     |       |
|----------------------------|-----------------------------|--------|-----|-------|
|                            | C–C, C–H                    | C–O(H) | C=O | O=C–O |
| 50                         | 75,7                        | 15,1   | 6,6 | 2,6   |
| 75                         | 74,9                        | 19,1   | 4,4 | 1,6   |
| 100                        | 73,8                        | 17,9   | 6,0 | 2,3   |

Исследование методом РФЭС химической структуры покрытий из СВМПЭ, осажденных методом ВЧ МР, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода (таблица 2). Детальный анализ спектров атомов C1s покрытий из СВМПЭ свидетельствует о некотором различии электронной структуры и химического состояния углерода в сравнении с исходным полимером. В спектре исходного полимера (рис. 3а), присутствует один интенсивный пик с максимумом энергии связи 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей C–C и C–H. В спектрах покрытий, полученных методом ВЧ МР данного полимера, присутствуют четыре компонента: интенсивный с максимумом энергии связи 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей C–C и C–H, и компоненты меньшей интенсивности: с максимумом энергии связи 286,0 эВ, который соответствует углероду в составе связей C–O; с максимумом энергии связи 287,5 эВ, соответствующий углероду в составе функциональных групп C=O, и с максимумом энергии связи 289,1 эВ, который соответствует углероду в составе групп O=C–O (рис. 3б-г). Эти данные свидетельствуют о появлении на поверхности слоя СВМПЭ кислородсодержащих групп. Отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода в осажденных покрытиях в среднем составляет  $1,6 \times 10^{-1}$ , что в два раза меньше, чем на поверхности исходной ПЭТФ ТМ, для которой это отношение составляет  $3,4 \times 10^{-1}$ . Это означает, что концентрация ионогенных функциональных групп, в частности кислородсодержащих групп, на поверхности покрытий из СВМПЭ ниже в сравнении с исходной мембраной. Концентрация кислородсодержащих групп, соответствующих различным химическим состояниям углерода в покрытиях из СВМПЭ различной толщины, как показывают экспериментальные данные, колеблется незначительно (таблица 3).

## **ВЫВОДЫ**

Таким образом, нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий из СВМПЭ методом ВЧ МР приводит к образованию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная трековая мембрана, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Угол смачивания по воде для этого слоя составляет 65°. Другой нанесенный слой имеет более гидрофобную природу. Угол смачивания его поверхности, в зависимости от толщины, изменяется от 78° до 94°. Данный слой содержит значительную концентрацию кислородсодержащих функциональных групп. Именно поэтому значения краевых углов его поверхностного слоя недостаточно высоки. Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами исследования полимерных покрытий из СВМПЭ, осажденных методом электронно-лучевого диспергирования [8], показывает, что полимеры, полученные методом ЭЛД, по химическому составу более близки к исходному полимеру. Для них наблюдается более высокая концентрация химических связей C–C и C–H и значительно меньшие концентрации кислородсодержащих групп по сравнению с полимерами, осажденными методом магнетронного распыления.



*Работа выполнена в соответствии с двусторонним договором о проведении совместных научно-исследовательских работ (протокол № 4648-5-17/21) между ОИЯИ (Дубна, Россия) и NILPRP (Bucharest, Romania).*

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Кравец Л.И., Гильман А.Б., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Формирование ‘diode-like’ композитных мембран методом полимеризации в плазме. // Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 5–21.
2. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Алтынов В.А., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Получение двухслойных композитных наномембран с асимметрией проводимости. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 499–510.
3. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Горячева Т.А., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Структура и электрохимические свойства трековых мембран, модифицированных в плазме тетрафторэтана. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. № 2. С. 126–138.
4. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // Adv. Natur. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2011. Vol. 2. № 013002.
5. Satulu V., Mitu B., Pandele A.M., Voicu S.I., Kravets L., Dinescu G. Composite polyethylene terephthalate track membranes with thin teflon-like layers: preparation and surface properties. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 476. P. 452–459.
6. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999, 514 с.
7. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley & Sons, 1992. 295 p.
8. Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A., Gainutdinov R.V., Altynov V.A., Lizunov N.E. Deposition of double-layer coatings for preparing composite membranes with superhydrophobic properties. // High Temp. Mater. Proc. 2019. Vol. 23. № 1. P. 77–96.

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ ТРЕКОВОЙ  
МЕМБРАНЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ  
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА ЕЕ ПОВЕРХНОСТЬ**

**HYDROPHOBIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) TRACK-  
ETCHED MEMBRANE BY ELECTRON-BEAM DEPOSITION OF  
POLYTETRAFLUOROETHYLENE ON ITS SURFACE**

Л.И.Кравец<sup>1</sup>, (ORCID:0000-0001-8468-4259), М.А.Ярмоленко<sup>2</sup>, А.А.Рогачев<sup>2</sup>,  
Р.В.Гайнутдинов<sup>3</sup>, Н.Е.Лизунов<sup>1</sup>, / kravets@jinr.ru

L.I.Kravets, (ORCID:0000-0001-8468-4259), M.A.Yarmolenko, A.A.Rogachev,  
R.V.Gainutdinov, N.E.Lizunov

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Московская обл.

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, г. Гомель, Белоруссия

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

*Рассмотрен способ формирования полимерных покрытий на поверхности трековой мембраны из полиэтилентерефталата путем электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена в вакууме. Установлено, что применение данного метода модифицирования приводит к существенной гидрофобизации поверхностного слоя мембраны, степень которой зависит от толщины покрытия. Показано, что мембраны разработанного образца могут быть использованы в процессах опреснения соленых вод методом мембранной дистилляции.*

*Method for the formation of polymer coatings on the poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane surface by electron-beam deposition of polytetrafluoroethylene in vacuum is considered. It is found that the use of this modification method leads to significant hydrophobization of the membrane surface layer, the degree of which depends on the coating thickness. It is shown that the membranes of the developed sample can be used in the process of desalination of salt water by the method of membrane distillation.*

Ключевые слова: полимерные покрытия, трековая мембрана, полиэтилентерефталат, электронно-лучевое диспергирование

Key words: polymer coatings, track membrane, poly(ethylene terephthalate, electron-beam deposition

## **ВВЕДЕНИЕ**

Проблема получения пригодной для питья пресной воды в новом тысячелетии становится глобальной проблемой человечества. Растущий дефицит пресной воды может быть скомпенсирован опреснением (снижением концентрации растворённых солей) морских вод. Наиболее перспективным методом обессоливания воды в настоящее время является метод мембранной дистилляции (МД) [1, 2], так как он обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами разделения (дистилляция, электродиализ, обратный осмос и др.), в том числе высокой селективностью разделения, отсутствием избыточного давления в аппарате, возможностью использования низкопотенциальной теплоты и нетрадиционных источников энергии, возможностью разделения растворов термоллабильных веществ, экологичностью. Для проведения этого процесса применяют разделительные мембранные модули. Известно несколько вариантов

конфигураций разделительных модулей для реализации процесса мембранной дистилляции, из которых конфигурация модуля с воздушным зазором является наиболее оптимальной, поскольку имеющийся воздушный зазор обеспечивает значительное снижение теплотерь по сравнению с другими модулями благодаря наличию конденсирующей перегородки и большей разности температур между горячей и охлажденной поверхностями, а также обеспечивает более высокую тепловую энергию для испарения воды [3].

Основным параметром мембран, применяемых для МД является гидрофобность материала, из которого они изготовлены. В публикациях последних лет показано, что наряду с традиционно применяемыми для МД гидрофобными мембранами из полипропилена, поливинилиденфторида и политетрафторэтилена, перспективно использование двухслойных композиционных мембран (ДКМ), в которых один из слоев, как правило более толстый, имеет гидрофильную высокопористую основу, а второй тонкий микропористый слой обладает гидрофобными свойствами [4, 5]. Использование тонкого гидрофобного слоя в сочетании с толстым гидрофильным подслоем позволяет увеличить поток конденсата через мембрану за счет снижения сопротивления массообмену. Существуют различные методы нанесения полимерных покрытий на поверхность изделий. Однако, наибольший интерес представляет метод формирования покрытий из активной газовой фазы, получаемой диспергированием полимеров под воздействием лазерного излучения, плазмы ВЧ-разряда или пучка ускоренных электронов [6]. Указанные методы являются высоко технологичными и позволяют регулировать структуру и состав осаждаемых слоев.

В данной работе проведено исследование морфологии поверхности и смачиваемости наноразмерных покрытий из политетрафторэтилена (ПТФЭ), осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) исходного полимера в вакууме. Для определения эффективности композиционных мембран разработанного образца использован процесс обессоливания водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции с воздушным зазором.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 250 нм, полученную на основе полимерной пленки Лавсан (Россия) с номинальной толщиной 10,0 мкм. Для получения мембраны исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне положительно заряженными ионами криптона с энергией  $\sim 3$  МэВ/нуклон. Флюенс ионов составлял  $2 \times 10^8$  см<sup>-2</sup>. Химическое травление облученной пленки проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л. Покрытия из ПТФЭ на поверхность мембраны наносили осаждением из активной газовой фазы, получаемой ЭЛД полимера в вакууме. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую формировать пучки с энергией 0,8–1,6 кэВ. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло  $4 \times 10^{-3}$  Па, температура поверхности подложки  $\sim 300$  К. Мишенью для нанесения покрытий служил порошок политетрафторэтилена, плотность которого составляла 2,15 г/см<sup>3</sup> (Aldrich). Контроль толщины осаждаемых покрытий осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Схема установки и методика обработки подробно описаны в [7].

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Количество полимера, осажденного на мембране, находили гравиметрически по привесу массы образца. Газопроницаемость (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления с помощью поплавкового расходомера. На основании полученных значений, используя формулу Хагена-Пуазейля [8], рассчитывали эффективный диаметр пор (погрешность  $\pm 3\%$ ).

Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения “НИТАСН” SU-8020 (Japan). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями углов смачивания по воде, измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Germany) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (погрешность  $\pm 1^\circ$ ). Топографию поверхности мембран изучали с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT, Spectrum Instruments, Russia). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов HA\_FM (Tipsnano, Estonia). Поле сканирования составляло  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup> с разрешением  $512 \times 512$  точек на изображение. Для того чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, исследовали сканы меньшей площадью, не содержащие пор. Основным определяемым параметром являлась поверхностная шероховатость – среднеквадратичное отклонение профиля поверхности от базовой линии ( $R_{ms}$ ), рассчитанное по всем точкам скана.

Экспериментальные исследования по использованию модифицированных мембран для опреснения соленых вод проводили на лабораторной установке, которая содержала мембранно-дистилляционный модуль (МДМ) с воздушным зазором, устанавливаемый вертикально. Рабочая площадь мембраны составляла  $5 \times 10^{-3}$  м<sup>2</sup>. МДМ состоял из двух камер, разделенных мембраной и сплошной охлаждаемой перегородкой. Толщина воздушного зазора между мембраной и охлаждаемой перегородкой составляла 4 мм. По одной из камер проходил горячий поток (опресняемая вода), по другой двигался поток холодной воды. Горячий поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и водяным термостатом марки LOIP LT-100 (Россия), с помощью которого поддерживалась температура  $65^\circ\text{C}$ . Холодный поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и жидкостным криостатом марки LOIP FT-211-25 (Россия), с помощью которого поддерживалась температура  $10^\circ\text{C}$ . Температуру горячего и холодного потоков на входе и выходе МДМ контролировали электронными термометрами с ценой деления  $0,1^\circ\text{C}$ . Опресняемая вода, концентрация NaCl в которой составляла 15 г/л, и холодная вода термостатировались в специальных емкостях по принципу “водяной бани”. Перемещение горячего и холодного потоков осуществлялось насосами марки LOIP LS-301 (Россия). Скорость потока в камерах горячего раствора и холодной воды составляла  $600 \pm 5$  мл/мин. Расходы горячего и холодного потоков контролировали ротаметрами. Конденсат, образующийся на поверхности охлаждаемой перегородки, стекал самотеком через имеющейся в нижней части штуцер в стеклянный измерительный цилиндр. Использовался объемный метод измерения количества конденсата, получаемого за определенное время. Эффективность процесса МД оценивали коэффициентом солезадержания, который определяли из соотношения:

$$R = \frac{C_o - C_x}{C_o} \times 100\%$$

где  $C_o$  – концентрация NaCl в подающем растворе,  $C_x$  – концентрация NaCl в конденсате. Концентрацию соли в подающем растворе и конденсате определяли кондуктометрически с помощью прибора Starter 3100C (ОНАУС Co., China).

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Исследование процесса нанесения на поверхность ПЭТФ ТМ покрытия из ПТФЭ методом ЭЛД показывает, что с ростом толщины осажденного слоя полимера наблюдается уменьшение диаметра пор на поверхности образующихся композиционных мембран (рис. 1). Эффективный диаметр пор ДКМ при этом также уменьшается (табл. 1). Так, осаждение пленки полимера толщиной 100 нм вызывает уменьшение эффективного диаметра пор мембраны до 225 нм, диаметр пор на ее поверхности при этом равен 215 нм (рис. 1б). При

осаждении пленки ПТФЭ толщиной 300 и 500 нм поры на поверхности исходной мембраны закрываются слоем полимера (рис. 1в, г), что вызывает более существенное уменьшение эффективного диаметра пор образующихся в этом случае композиционных мембран (таблица 1). Уменьшение эффективного диаметра пор ДКМ означает, что диаметр пор в осажденном слое полимера меньше диаметра пор в исходной ПЭТФ ТМ. Из данных электронной микроскопии также следует, что диаметр пор на обратной стороне ДКМ остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждение полимера происходит лишь на стороне мембраны, подвергнутой модифицированию. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя ПТФЭ методом электронно-лучевого диспергирования приводит, таким образом, к формированию ДКМ, имеющих асимметричную форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его уменьшение. Этот результат коррелирует с данными, полученными нами при исследовании модифицирования ПЭТФ ТМ методом полимеризации в плазме [9].

Таблица 1.

Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении слоя ПТФЭ на ее поверхность.

| Параметры   | Исходная мембрана | Толщина осажденного покрытия из ПТФЭ, нм |      |      |
|---|-------------------|--|------|------|
|   |                   | 100                                      | 300  | 500  |
| Увеличение массы образца, %   | —                 | 4,2                                      | 10,2 | 13,7 |
| Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин см <sup>2</sup>                                  | 300               | 215                                      | 130  | 100  |
| Эффективный диаметр пор, нм   | 250               | 225                                      | 195  | 180  |
| Угол смачивания, град   | 65                | 130                                      | 152  | 155  |
| Поверхностная шероховатость $R_{ms}$ , нм (площадь сканирования $2 \times 2$ мкм <sup>2</sup> ) | 50,0              | 28,3                                     | 16,3 | 20,1 |
| Поверхностная шероховатость $R_{ms}$ , нм (область без пор)                                     | 5,5               | 10,2                                     | 14,2 | 17,2 |

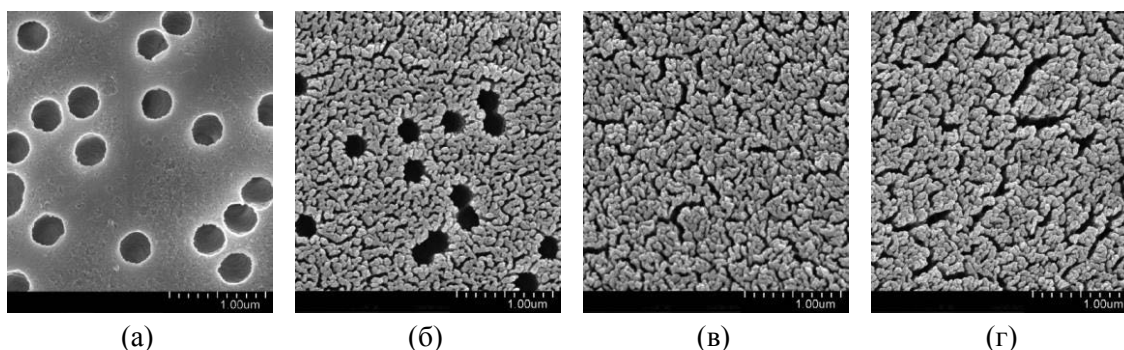


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с покрытием из ПТФЭ толщиной 100 (б), 300 (в) и 500 нм (г), осажденным ЭЛД исходного полимера.

Изучение топографии поверхности модифицированных мембран с помощью метода АСМ (рис. 2) показывает, что осаждение пленки полимера, полученным диспергированием ПТФЭ под действием электронного пучка, приводит к изменению ее поверхностной шероховатости. Так, для исходной мембраны величина  $R_{ms}$ , рассчитанная по всем точкам скана площадью  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>, составляет 50,0 нм. Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытия из ПТФЭ вследствие формирования полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и частичного перекрытия пор приводит к сглаживанию поверхностной неоднородности – величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности для модифицированных мембран уменьшается. Однако, при выборе меньшей

площади сканирования, не содержащей пор, величина  $R_{ms}$  выше, чем у исходной мембраны (табл. 1). Возрастание величины  $R_{ms}$  на поверхности без пор в процессе осаждения свидетельствует о том, что покрытие из ПТФЭ имеет более развитую поверхность по сравнению с поверхностью исходной ТМ и величина его шероховатости в значительной степени зависит от продолжительности процесса осаждения.

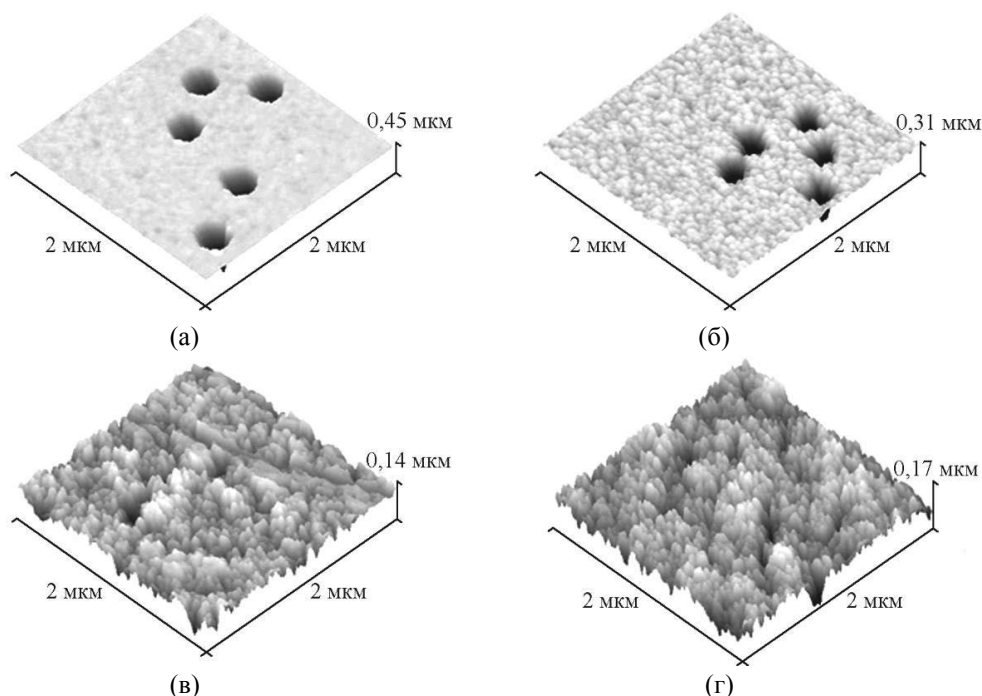


Рис. 2. АСМ изображения поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с покрытием из ПТФЭ толщиной 100 (б), 300 (в) и 500 нм (г), осажденным методом ЭЛД.

Рост шероховатости осажденного покрытия из ПТФЭ при возрастании его толщины обуславливает повышение угла смачивания ( $\Theta$ ) поверхностного слоя исходной мембраны. Так, если ПЭТФ ТМ характеризуется величиной  $\Theta$ , равной  $65^\circ$ , то для композиционной мембраны с толщиной осажденного покрытия из ПТФЭ 100 нм  $\Theta = 130^\circ$ . Значение  $R_{ms}$  на ее беспоровой поверхности составляет 10,2 нм. Осаждение слоя ПТФЭ толщиной 300 нм приводит к росту  $R_{ms}$  до 14,2 нм, что вызывает повышение  $\Theta$  до  $152^\circ$ , т.е. в этом случае мы наблюдаем формирование супергидрофобной поверхности. При осаждении покрытия из ПТФЭ толщиной 500 нм также происходит образование супергидрофобной поверхности, угол смачивания которой равен  $155^\circ$  при ее шероховатости 17,2 нм (табл. 1). Значительное повышение угла смачивания (более  $150^\circ$ ) объясняется ростом шероховатости поверхностного слоя осажденного слоя полимера, обладающего гидрофобными свойствами [10].

Для определения эффективности разделения солевого раствора модифицированными мембранами был использован метод мембранной дистилляции с воздушным зазором. На рис. 3 приведены данные по изменению производительности исследуемых мембран во времени. Можно видеть, в процессе эксплуатации для всех ДКМ на начальном этапе наблюдается возрастание потока конденсата до некоторого максимального значения, а затем происходит его постепенное уменьшение. При этом композиционная мембрана с толщиной осажденного слоя ПТФЭ, равным 100 нм, показала наибольшее максимальное значение потока конденсата –  $980 \text{ г/м}^2 \text{ час}$ . По мере увеличения толщины слоя ПТФЭ, осажденного на поверхности ПЭТФ ТМ, величина максимального потока конденсата уменьшается. Так, максимальный поток конденсата через мембрану с

толщиной слоя ПТФЭ, равным 300 нм, составляет 960 г/м<sup>2</sup> час, а для мембраны с толщиной осажденного слоя 500 нм эта величина равна 945 г/м<sup>2</sup> час. Из исследуемых ДКМ наибольшей газопроницаемостью обладает мембрана с толщиной осажденного слоя 100 нм, а наименьшей с толщиной слоя ПТФЭ, равным 500 нм. Это позволяет заключить, что эффективность работы мембран в процессе МД, в первую очередь, определяются величиной их газопроницаемости, т.е. пористостью.

Таблица 2.

Сравнение композиционных мембран по производительности и селективности разделения в процессе МД.

| Параметры   | Толщина осажденного покрытия из ПТФЭ, нм |       |       |
|---|--|-------|-------|
|   | 100                                      | 300   | 500   |
| Эффективный диаметр пор, нм                         | 225                                      | 195   | 180   |
| Диаметр пор на поверхности, нм                      | 215                                      | —     | —     |
| Максимальный поток конденсата, г/м <sup>2</sup> час | 980                                      | 960   | 945   |
| Удельная электропроводность конденсата, мкСм/см     | 6,0                                      | 5,3   | 5,8   |
| Концентрация соли в конденсате, мг/л                | 3,40                                     | 2,45  | 2,80  |
| Коэффициент солезадержания, %                       | 99,97                                    | 99,98 | 99,98 |

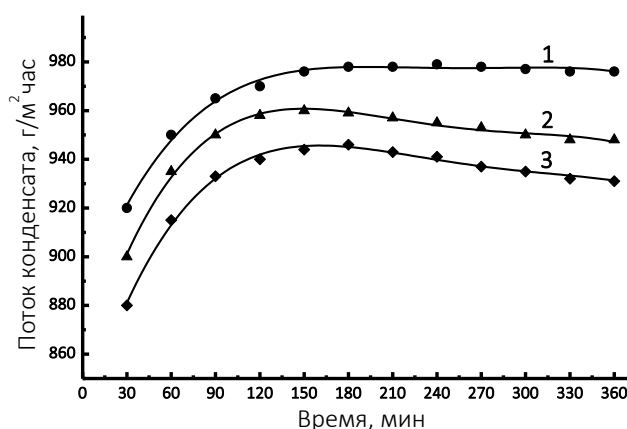


Рис. 3. Изменение потока конденсата во времени в процессе МД при использовании ПЭТФ ТМ со слоем осажденного ПТФЭ толщиной 100 (1), 300 (2) и 500 нм (3).

Интересно отметить, что для мембран с толщиной осажденного слоя полимера 300 и 500 нм наблюдается более резкое падение потока конденсата во времени по сравнению с мембраной, содержащей слой ПТФЭ толщиной 100 нм (рис. 3). Вместе с этим, для последней наблюдается лишь уменьшение диаметра пор на поверхности (рис. 1б). В то время, как для двух других ДКМ осаждение слоя ПТФЭ приводит к закрытию пор на их поверхности (рис. 1в, г), свидетельствующее о существенном уменьшении диаметра пор в осажденном слое полимера. Это сравнение показывает, что эффективность мембран в процессе МД определяется не только величиной их пористости, но и состоянием пор на поверхности ДКМ. Следует также отметить, что смачиваемость исследуемых мембран несколько отличалась друг от друга. Возможно, что эффективность мембран в процессе МД может также определяться величиной смачиваемости их поверхности. Причиной уменьшения потока конденсата во времени может также являться осаждение соли на рабочей поверхности мембраны.

Сравнение композиционных мембран по селективности разделения при опреснении водного раствора NaCl с концентрацией 15,0 г/л (удельная электропроводность 26,85 мСм/см) методом мембранной дистилляции приведено в

таблице 2. Можно видеть, исследованные ДКМ обеспечивают высокую селективность разделения. В результате проведения МД содержание соли в воде снижается в среднем более, чем в 5000 раз. Значение коэффициента соледержания в исследованном режиме составляет 99,97–99,98%. Получаемый в результате МД дистиллят соответствует требованиям к питьевой воде и к технологической воде во многих производствах.

## **ВЫВОДЫ**

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующее заключение. Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытий из активной газовой фазы, получаемой методом электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ, приводит к существенной гидрофобизации поверхностного слоя мембраны, степень которой зависит от толщины покрытия. При осаждении полимерного слоя толщиной 100 нм происходит формирование покрытия, обладающего высокогидрофобными свойствами, угол смачивания поверхности которого составляет 130°. Возрастание толщины осажденного слоя до 500 нм за счет существенного увеличения поверхностной шероховатости приводит к формированию покрытия, обладающего супергидрофобными свойствами, для которого угол смачивания составляет 155°. Мембраны разработанного образца обеспечивают высокую селективность разделения при опреснении водного раствора NaCl методом мембранной дистилляции и могут быть использованы для опреснения морских вод.

*Работа выполнена в соответствии с двусторонним договором о проведении совместных научно-исследовательских работ (протокол № 4783-5-18/21) между ОИЯИ (Дубна, Россия) и ГГУ им. Ф. Скорины (Гомель, Беларусь).*

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Брык М.Т., Нигматуллин Р.Р. Мембранная дистилляция. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1114–1129.
2. Alklaibi A.M., Lior N. Membrane-distillation desalination: status and potential. // Desalination. 2004. Vol. 171. P. 111–131.
3. Woo Yu.Ch., Tijing L.D., Park M.J., Yao M., Choi J.-S., Lee S., Kim S.-H., An K.-J., Shon H.K. Electrospun dual-layer nonwoven membrane for desalination by air gap membrane distillation. // Desalination. 2017. Vol. 404. P. 187–198.
4. Qtaishat M., Khayet M., Matsuura, T. Guidelines for preparation of higher flux hydrophobic/hydrophilic composite membranes for membrane distillation. // J. Membr. Sci. 2009. Vol. 329. P. 193–200.
5. Yan H., Lu X., Wu Ch., Sun X., Tang W. Fabrication of a super-hydrophobic polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane using a particle coating process. // J. Membr. Sci. 2017. Vol. 533. P. 130–140.
6. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В., Джанг Сянь Хун. Микро- и нанокпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы. Под ред. А.В. Рогачева. Москва: Радиотехника. 2016, 424 с.
7. Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A., Gainutdinov R.V., Altynov V.A., Lizunov N.E. Deposition of double-layer coatings for preparing composite membranes with superhydrophobic properties. // High Temp. Mater. Proc. 2019. Vol. 23. № 1. P. 77–96.
8. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999, 514 с.
9. Кравец Л.И., Гильман А.Б., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Формирование ‘diode-like’ композитных мембран методом полимеризации в плазме. // Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 5–21.
10. Quere D. Wetting and roughness. // Ann. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71-99.



## ПРИМЕНЕНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ

### ANALYSIS OF THE POSSIBILITIES OF USING ION-PLASMA TECHNOLOGIES IN MAXILLOFACIAL SURGERY

А.В.Демьянова<sup>1</sup> / nastazzy@mail.ru  
Д.А.Лепешко<sup>2</sup> / niivt@niivt.ru  
Е.А.Митрофанов<sup>2</sup> / E.Mitrofanov@niivt.ru  
С.Б.Симакин<sup>2</sup> / S.Simakin@niivt.ru  
А.М.Сипкин<sup>1</sup> / aleksipkin@bk.ru

A.V.Demyanova, D.A.Lepeshko, E.A.Mitrofanov, S.B.Simakin, A.M.Sipkin

<sup>1</sup>ГБУЗ МО «МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского», г. Москва

<sup>2</sup>АО «НИИВТ им. С.А. Векшинского», г. Москва

*Представлены примеры применения вакуумных ионно-плазменных технологий, в частности, осаждения из пучка ионов (ionbeamdeposition) при изготовлении инновационных медицинских изделий для челюстно-лицевой хирургии. Накостные минипластины и винты, используемые при остеосинтезе, изготавливаются из металлов, например, титана и/или нержавеющей стали, содержащих токсичные легирующие добавки. Большинство сплавов содержат металлы, оказывающие токсическое воздействие на организм человека. Применение одновременно изделий из сплавов с отличающейся электропроводностью вызывает гальванизм. Полимерные материалы подвергаются биодеструкции и выделяют токсичные компоненты. Предлагается в качестве защиты от воздействия указанных факторов использовать сформированное в вакууме путем осаждения из пучка ионов покрытие из карбида кремния, успешно апробированное в инвазивной хирургии и стоматологии.*

*This paper concerns with published data review about properties of materials and coatings, which are applied for oral and maxillofacial miniplates manufacturing and coating. Such products are known to be widely used for osteosynthesis in oral and maxillofacial surgery because of its considerable advantages over other forms of fixation. Most of alloys contain toxic metals. Polymers are subjects to biodegradation and they evolve toxic components. Simultaneous application of materials, which possess different conductivity, results on galvanic effects. It has been supposed to use deposited in vacuum by means of ion beam deposition silicon carbide (SiC) coating to decrease negative influence of toxic elements to a man. This coating has been applied successfully in invasive surgery and dentistry.*

Ключевые слова: обзор, карбид кремния, покрытие на костных минипластинах, титановые минипластины, челюстно-лицевая хирургия.

Key words: review, silicon carbide, coating for miniplates, miniplates made of titanium, oral and maxillofacial surgery.

## ВВЕДЕНИЕ

Челюстно-лицевой травматизм по данным различных авторов составляет 6-16% всех травм. По данным [1] количество повреждений костей лица за последние 30 лет увеличилось более, чем в 2 раза. Наряду с ростом повреждений лицевой части черепа существенно изменилась его структура за счет увеличения множественных переломов, взаимосвязанных между собой. Также прослеживается тенденция к увеличению числа

пострадавших с повреждениями средней зоны лица, орбиты, назо-орбитально-этмоидального комплекса и т.д. [1].

Наибольший удельный вес составляют перелом нижней челюсти, на долю которой приходится 81%, переломы скулового комплекса – 12%, верхней челюсти и костей носа – 8%.

Также следует отметить, что среди пациентов, находящихся на стационарном лечении в отделениях стоматологического профиля, общее число травм челюстно-лицевой области (ЧЛО) составляет порядка 40% и не имеет тенденции к снижению. [2]. Из всех пациентов с травмами челюстно-лицевой области в отделении челюстно-лицевой хирургии (ЧЛХ) Одинцовской Районной больницы №2 за 2018 год оперативному вмешательству в объеме остеосинтеза костей лицевого скелета подверглось порядка 78%, причем около 40% из них имели отягощенный анамнез.

В настоящее время наиболее частым оперативным вмешательством при переломах костей челюстно-лицевой области является остеосинтез минипластинами и винтами из титановых сплавов. Данный тип операций позволяет обеспечить жесткую фиксацию отломков на необходимый срок и их полное обездвиживание. Пример модели нижней челюсти с минипластинами представлен на рис. 1.

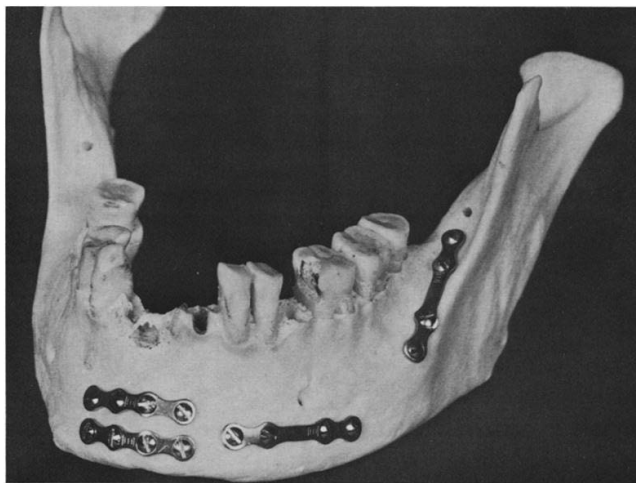


Рис. 1. Модель нижней челюсти с наиболее часто встречающимися зонами установки костных минипластин для фиксации отломков костей при переломах.[3]

Медицинские изделия, подвергающиеся механическим нагрузкам, в том числе костные пластины, обычно изготавливают из титановых сплавов. Титановые сплавы 6AL4V и 6AL4V ELI представляют собой сплавы титана с легирующими добавками 6% алюминия и 4% ванадия. Из них изготавливают пластины, спицы, штифты, применяемые для остеосинтеза, так как медицинские изделия из них позволяют выдерживать большие нагрузки. [4]

По мнению ряда авторов титановые сплавы являются наилучшими из нерезорбируемых аллопластических материалов для кранио-фациальной реконструкции. Медицинские изделия из этих сплавов рентген-контрастны и легко стерилизуются. Пример рентгенограммы костей челюсти с минипластиной и винтами представлен на рис. 2.

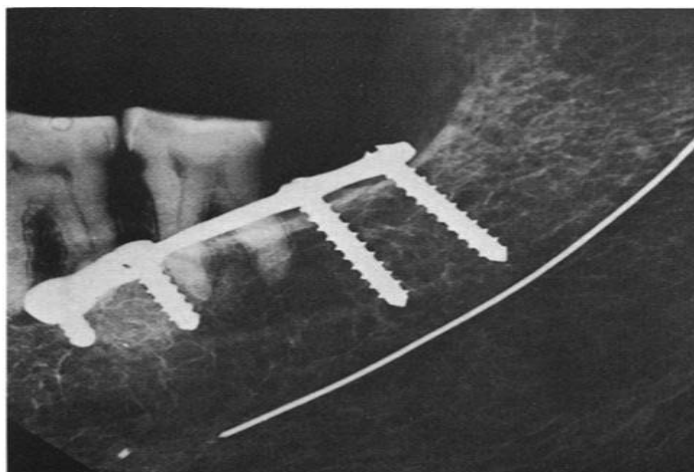


Рис. 2. Рентгенограмма костей челюсти с накостной минипластиной и винтами из металлического сплава. [3]

К недостаткам этих материалов можно отнести риск экстрезии и развития инфекции.

При длительном контакте с биологически активными средами живого организма изделия медицинского назначения из металлов частично разрушаются и часть химических веществ, входящих в их состав, мигрирует в окружающие ткани человека. [5]

Избыточное содержание ионов металлов в организме производит токсический эффект. Токсичность объясняется связыванием «металлических ядов» в организме с функциональными группами жизненно важных веществ, что нарушает нормальное функционирование клеток тканей. [6, 7]

Наибольшей способностью проникать в клетку обладают водорастворимые соединения. Например, такой водорастворимый ион металла, как хромат-ион  $(CrO_4)^{2-}$ , способен легко проникать в клетки с использованием  $(SO_4)^{2-}$  - транспортной системы. Жирорастворимые соединения металлов, такие как карбонил никеля  $Ni(CO)_4$ , легко входят в клетку и вследствие этого очень токсичны. [5]

Также следует выделить такое нежелательное явление, как развитие металлоза и гальванических эффектов у лиц, у которых существует сочетание разных марок стали и/или титана в пластине и крепежных элементах. [7]

Также существует ряд металлов, наличие которых в организме оказывает неблагоприятное влияние на скорость заживления ран. Учитывая это, исключены в сплавах сочетания хрома с кобальтом, титана с ванадием, никеля в высоком процентном отношении с любыми металлами и других. [7, 8, 9]

Подверженность пластин и крепежных элементов коррозии напрямую влияет на рН-среды, что может привести к развитию гнойно-воспалительных осложнений после оперативного вмешательства. [10, 11]

Все эти факторы способствуют развитию гнойно-воспалительных осложнений в послеоперационном периоде. Так, например, наиболее распространенным видом осложнений воспалительного генеза является хронический травматический остеомиелит нижней челюсти, который составляет от 26 до 37 % от общего числа осложнений при операциях ЧЛО.

Для предупреждения влияния местных факторов на развитие вторичного инфицирования, а также для предупреждения попадания наночастиц титана в организм человека, предупреждения его неблагоприятного влияния, произведен поиск биологически активных и инертных пленочных покрытий для повышения биосовместимости медицинских изделий из металлических сплавов.

Одним из возможных вариантов решения этой проблемы может стать применение биоинертного биорезистентного покрытия из карбида кремния «Панцирь», формируемого в вакууме из пучка ускоренных ионов на поверхности титановых минипластин и винтов. [12] Покрытия из карбида кремния обладают высокой химической инертностью, однородностью, износостойкостью, механической прочностью. Также данный тип покрытий обладает высокой биосовместимостью, хорошей барьерной функцией и низкой адгезией микроорганизмов к поверхности покрытия. [13]

## **О ПОКРЫТИИ**

Имеются данные, что соединение SiC при комнатной температуре не реагирует ни с одним известным материалом. [14] Карбид кремния обладает отличными трибологическими свойствами. Эти особенности делают SiC перспективным биоматериалом, который может быть использован в широком спектре применений.

SiC состоит из атомов кремния и углерода с короткой длиной связей, формирующих тетраэдрическую структуру, что делает SiC химически и механически стабильным. [15, 16]

С развитием нанотехнологий наблюдается усиление интереса к наноструктурам, содержащим элементы IV группы по ряду причин. Одной из причин является то, что элементы IV группы являются более безопасными для человека и окружающей среды по сравнению с соединениями и структурами, содержащими цитотоксические атомы тяжелых металлов. [17] Еще одним преимуществом наноструктур, содержащих элементы IV группы, является тот факт, что они могут быть легко получены в водорастворимой форме и могут образовывать химические связи с различными типами лигандов, особенно с биомолекулами [18], что делает SiC перспективным материалом для применения в различных сферах медицины и биологии.

Исследования показали, что нанесение покрытий в вакууме из пучка ускоренных ионов (ion beam deposition) является оптимальным методом нанесения нанопокровов из SiC на металлические минипластины и винты, поскольку позволяет обеспечить высокую плотность покрытия и отсутствие пор, а также высокую адгезию покрытия к материалу образца. Кроме того, метод позволяет регулировать:

- температуру поверхности обрабатываемого образца;
- энергию бомбардирующих ионов;
- заряд пучка;
- угол воздействия ионов;
- состав и свойства покрытия.

Направленность воздействия ускоренных ионов позволяет обрабатывать структуры на поверхности образцов с субмикронной (менее 0,1 мкм) разрешающей способностью, что обеспечивает обработку стенок узких и глубоких отверстий в минипластинах.

Формируемое покрытие из SiC является диэлектриком.

Клеточная совместимость покрытия SiC в сравнении с титановой поверхностью оценивалась на остеобластах альвеолярной костной ткани и десневых фибробластах. Оценка прикрепления, деления и содержания клеточных белков, а также активность внутриклеточной щелочной фосфатазы и строение цитоскелета показали значительно лучшую биосовместимость SiC. [19]

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности покрытия из карбида кремния («Панцирь») для нанесения на металлические минипластины и винты при лечении переломов костей челюстно-лицевой области.

На сегодняшний день применение покрытий из карбида кремния уже доказало свою эффективность. Так, например, апробированы стенты для пищевода из никелида титана, на поверхность которых было нанесено покрытие из карбида кремния (рис.3). Они применялись при лечении сужения пищевода. Покрытие повышает коррозионную

стойкость материала и препятствует выделению токсичных компонентов в организм пациента.

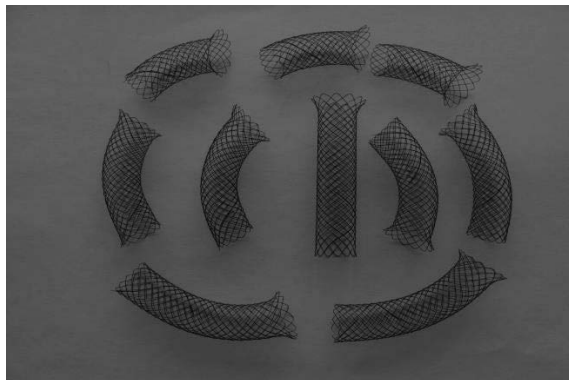


Рис. 3. Стенты для пищевода из никелида титана с покрытием из карбида кремния.

На рис.4 представлен кави-фильтр, применяемый в инвазивной хирургии в качестве ловушки для тромбов. На поверхность металла нанесено покрытие из карбида кремния, что улучшает возможности медицинского изделия, в частности, уменьшает адгезию компонентов крови к поверхности, препятствует выходу в кровь из материала фильтра токсичных компонентов.

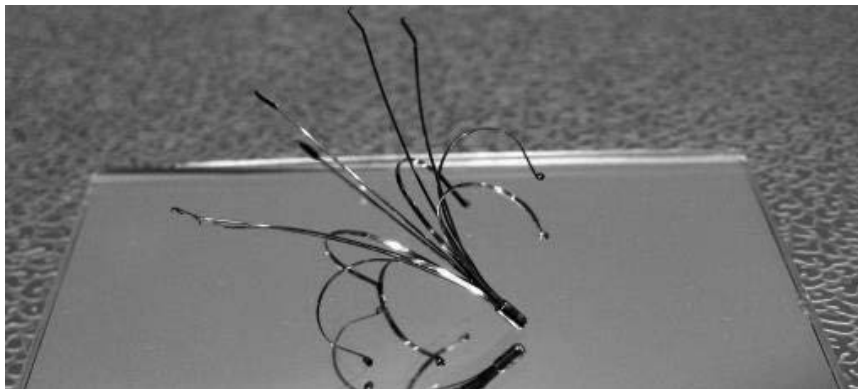


Рис. 4. Кави-фильтр для тромбов с покрытием из карбида кремния.

В настоящее время выполнено более 20 операций в объёме остеосинтеза лицевых костей при различных типах переломов, в том числе по фиксации отломков костей при наличии остеомиелита челюстей. На рис. 5 представлен пример рентгенограммы челюстей с участками переломов и фиксирующими на костных пластинами.

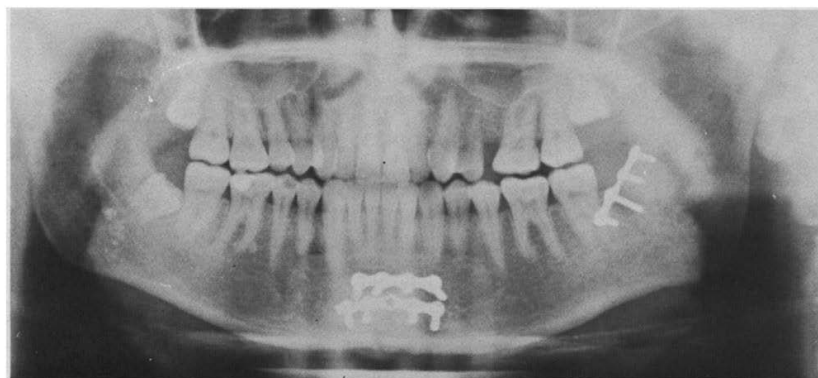


Рис. 5. Рентгенограмма челюстей, где на участках переломов установлены на костные пластины из металлического сплава. [3]

Контроль осуществлялся через 6 месяцев с момента операции. Осложнений в раннем и позднем послеоперационных периодах в виде инфекционно-воспалительных осложнений на сегодняшний день не выявлено.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности покрытия из карбида кремния («Панцирь») для нанесения на металлические минипластины и винты при лечении переломов костей челюстно-лицевой области. Регистрационное удостоверение Росздравнадзора позволяет лечить людей медицинскими изделиями с покрытием из карбида кремния на всей территории Российской Федерации. [20]

## **ВЫВОДЫ**

Применение пленочных покрытий из карбида кремния, сформированных в вакууме из пучка ускоренных ионов, позволяет:

- предотвратить попадание в ткани человека токсичных компонентов металлических сплавов и полимеров;
- уменьшить биодеструкцию материалов конструктивных элементов;
- снизить биообрастание поверхностей изделий;
- получить хорошую адгезию покрытия к поверхностям материалов конструктивных элементов;
- уменьшить адгезию микроорганизмов к поверхностям конструктивных элементов устройства для фиксации перелома кости;
- снизить риск развития вторичных гнойно-воспалительных осложнений;
- предотвратить гальванические эффекты при контакте конструктивных элементов из электропроводящих материалов с отличающейся электропроводностью.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Абдулкеримов Т.Х., Костина И.Н. Динамика структуры челюстно-лицевой травмы за 10 лет. В сборнике: Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения. Материалы III Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов, III Форума медицинских и фармацевтических ВУЗов России "За качественное образование". Екатеринбург, 2018; 17-21. [Abdulkerimov T.H., Kostina I.N. Dynamics of structure of oral and maxillofacial trauma during 10 years. In collection of scientific articles: Actual questions of modern medical science and public health service. Materials of the III International scientific-practical conference of young scientists and students, II Forum of medical and pharmaceutical universities of Russia "For quality education". Yekaterinburg, 2018; 17-21.]

2. Бабкина Т.М., Демидова Е.А. Современные подходы к диагностике травм челюстно-лицевой области. «Світ медицини та біології», 2013;4;7-11. [Babkina T.M., Demidova E.A. Modern approaches in oral and maxillofacial trauma diagnostics. "Light of medicine and biology". 2013;4;7-11.]

3. J.I Cawood . Small plate osteosynthesis of mandibular fractures. British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, 23 (1985) 77-91.

4. Трофимов В. В., Федчишин О. В., Клименов В. А. Титан, сплавы титана и их применение в стоматологии // Сиб. мед. журн. (Иркутск). 2009. №7. [Trofimov V.V., Fedchishin O.V., Klimenov V.A. Titanium, titanium alloys and their use in dentistry // Siberian Medical Journal (Irkutsk). 2009. No7.]

5. Клинико-функциональное обоснование использования внутрикостных фиксаторов, покрытых композиционными материалами, для остеосинтеза переломов нижней челюсти. Казанский медицинский журнал. 2014; 95(2); 219-223. [Clinical-functional reasoning of intrabone fixtures coated with compositional materials application for osteosynthesis of mandibular bone fractures. Kazan medical journal. 2014; 95(2); 219-223.]

6. Мамытова А.Б., Ургуналиев Б.К., Молдалиев Э.К.. Травматология челюстно-лицевой области. Бишкек: Изд-во КРСУ, 2014.

7. [Mamitova A.B., Urgunaliyev B.K., Moldaliyev E.K. Traumatology of oral and maxillofacial region. Bishkek, 2014.]

8. Зайцева А.Г. Диагностика и лечение гальванизма в полости рта. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата медицинских наук. Санкт-Петербург, 2005 г. [Zaitseva A.G. Diagnostics and therapy of galvanism in mouth cavity. Extended abstract of dissertation. Saint Petersburg, 2005.]

9. Вагапова В. Ш., Мухаметов У. Ф., Рыбалко Д. Ю. Сравнительная характеристика результатов применения имплантатов из титановых сплавов различной модификации в травматологии и ортопедии // Медицинский вестник Башкортостана. 2012. №5. [Vagarova V. Sh., Mukhametov U. F., Rybalko D. Yu. Comparative characteristics of the results of using implants made of titanium alloys of various modifications in traumatology and orthopedics // Medical Bulletin of Bashkortostan. 2012. No5.] Petrovskaya T.S., Shakhov V.P., Vereshchagin V.I., Ignatov V.P. Biomaterialy i implantaty dlya travmatologii i ortopedii [Biomaterials and implants for traumatology and orthopedics]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2011. 307 p. (in Russian).

10. Попов Владимир Петрович Влияние экзогенных и эндогенных факторов на темпы консолидации переломов длинных трубчатых костей при накостном остеосинтезе // Бюллетень сибирской медицины, 2015, №1. Influence of exogenous and endogenous factors on the rate of consolidation of fractures of long tubular bones during bone osteosynthesis // Bulletin of Siberian medicine. 2015. No1]

11. Юмашев А.В., Кристаль Е.А., Кудерова И.Г., Михайлова М.В. – Непереносимость ортопедических конструкций, явления гальванизма // Журнал научных статей Здоровье и образование в XXI веке. – 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 26. [Yumashev A.V., Kristal E.A., Kuderova I.G., Mikhailova M.V. - Intolerance to orthopedic constructions, the phenomena of galvanism // Journal of scientific articles Health and education in the XXI century. - 2012. - T. 14. - No. 2. - p. 26.]

12. X. Li, Micro/nanoscale mechanical and tribological characterization of SiC for orthopedic applications, J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater. 72(2) ( 2005).. 353-361

13. Калинин А.Л., Митрофанов Е.А., Симакин С.Б. Способ формирования тонкопленочного защитного покрытия на базисах съёмных зубных протезов, obtураторах и компонентах челюстно-лицевых протезов. Патент РФ №2540227С2, 2013. [Kalinin A.L., Mitrofanov E. A., Simakin S.B. Method of thin film protective coating formation on removable dental prosthesis bases, obturators and components of oral and maxillofacial prostheses. Patent RU №2540227С2; 2013.]

14. Воронов И.А., Митрофанов Е.А., Калинин А.Л., Симакин С.Б., Диденко Л.В., Автандилов Г.А. Разработка нового покрытия из карбида кремния для защиты зубных протезов от биодеструкции. Российский стоматологический журнал. 2014;1;4-8.

15. [Voronov I.A., Mitrofanov E. A., Kalinin A.L., Simakin S.B., Didenko L.V., Avtandilov G.A. Development of new coating from silicon carbide to protect dental prostheses from biodegradation. Journal of Russian dentistry. 2014;1;4-8.]

16. U.Kedjarune, N.Charoenworraluk, S. Koontongkaew. Release of methyl methacrylate from heat-cured and autopolymerized resins: cytotoxicity testing related to residual monomer, Aust. Dent. J. - 44(1) (1999).. 25-30.

17. H. Guo,. PECVD SiC as a chemical resistant material in MEMS, Proceedings of the 1st IEEE international conference on nano/ micro engineered and molecular systems. - Zhuhai, China, (2006). 805-808

18. I. Yonenaga, Thermo-mechanical stability of wide-bandgap semiconductors: high temperature hardness of SiC, AlN, GaN, ZnO and ZnSe , Phys. B. Condens. Matter., (308-310), (2001) 1150-1152

19. U Resch-Genger, . Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels, Nat. Methods., 5(9) ( 2008),. 763-775.

20. M. Stutzmann, Direct biofunctionalization of semiconductors: a survey, Phys. Status Solidi. 203(14) ( 2006). 3424-3437

21. Naji, M.F. Harmand, Cytocompatibility of two coating materials, amorphous alumina and silicon carbide, using human differentiated cell cultures, Biomaterials, 12 ( 7). (1991). 690-694.

22. Регистрационное удостоверение на медицинское изделие от 25 октября 2017 года №РЗН 2017/6407. Медицинское изделие: Материал стоматологический-покрытие из карбида кремния для защиты базисов «Панцирь» по ТУ 9391-001-07604422-2015.

23. [Certificate of state registration of medical product.25.10.2017. №РЗН 2017/6407. Medical product: Stomatological material: Silicon carbide coating to protect denture bases “Armor” in accordance to Technical Specification 9391-001-07604422-2015.]

## ТОЛЩИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО В ПЛАЗМЕ СЛОЯ ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

### THE THICKNESS OF THE PLASMA MODIFIED LAYER OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILM

М.С.Пискарев<sup>1</sup> / mikhailpiskarev@gmail.com

Е.А.Скрылева<sup>2</sup>, Б.Р.Сенатулин<sup>2</sup>, А.Б.Гильман<sup>1</sup>, А.А.Кузнецов<sup>1</sup>

M.S.Piskarev, E.A.Skrileva, B.R.Senatulin, A.B.Gilman, A.A.Kuznetsov

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*С использованием сочетания метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии и прецизионного травления поверхности кластерами ионов аргона с помощью аргоновой пушки проведено экспериментальное определение толщины модифицированного в плазме слоя пленки полиэтилентерефталата. Установлено, что толщина модифицированного слоя пленок составляет  $\leq 20$  нм.*

*The experimental definition of the thickness of the plasma modified layer of the poly(ethylene terephthalate) film was carried out using a combination of the X-ray photoelectron spectroscopy method and precision etching of the surface with argon ion clusters with an argon gun,. It was found that the thickness of the modified film layer was  $\leq 20$  nm.*

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из наиболее эффективных, технологичных и экологически чистых методов модифицирования контактных и адгезионных свойств поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы [1–3]. Для обработки в плазме характерно изменение адгезионных и контактных свойств поверхности полимера в очень тонком слое, который, как принято считать, составляет от нескольких нанометров до 1–2 мкм [4], объемные характеристики, такие, например, как прочность, при этом не изменяются. Следует отметить, что знание параметра глубины обработки,



безусловно, важно при создании и изучении композиционных материалов. В научной литературе известно лишь несколько работ, посвященных экспериментальному определению глубины воздействия плазмы на поверхность полимеров [5–7]. Так, для пленки политетрафторэтилена, обработанного в разряде постоянного тока в атмосфере воздуха, толщина модифицированного слоя составляла 40–50 нм [5], а для пленки полиэтилентерефталата после воздействия ВЧ-плазмы аргона толщина модифицированного слоя была в пределах 3–8 нм [6]. В случае обработки пленки полипропилена в ВЧ-плазме аргона с индуктивным зажиганием толщина модифицированного слоя составляла от 2 до 25 нм [7].

По-видимому, толщина модифицированного в плазме слоя полимера должна зависеть от ряда параметров – вида разряда, условий модифицирования, а также от природы полимера. В данном исследовании нами проведено определение толщины модифицированного в разряде постоянного тока слоя пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с использованием современных методик – метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в сочетании с прецизионным травлением поверхности кластерами ионов аргона с помощью аргоновой пушки.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Объектом исследования служила промышленная двухосноориентированная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E («Superfilm», Турция) толщиной 40 мкм. Перед использованием образцы обезжиривали этиловым спиртом, сушили при комнатных условиях и хранили в эксикаторе. Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, подробно описанным нами в [8]. Ранее было показано, что оптимальными условиями обработки образцов ПЭТФ, обеспечивающими максимальную адгезию пленки, являются давление рабочего газа воздуха в реакционной камере ~20 Па, ток разряда 50 мА и время обработки 50 с. В процессе модифицирования пленки помещали на аноде и катоде [9]. Аналогичные условия были использованы для образцов пленки ПЭТФ при определении толщины модифицированного слоя полимера.

Спектры РФЭС регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500Versa Probe II с монохроматическим излучением  $AlK\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  эВ) мощностью 50 Вт, нейтрализация зарядов – двойная (с помощью электронной и ионной пушки), диаметр области анализа – 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров C1s и O1s – по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца, калибровку шкалы энергии связи (Е), проводили по Au4f – 84.0 эВ и Cu2p3 – 932.6 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по Е пика спектра C1s – СН ароматических углеводородов 284.7 эВ, погрешность определения энергий связи  $\pm 0.1$  эВ. Для послойного травления использовали кластерную аргоновую пушку  $Ar_{2500+}$  (КАП). Для определения скорости травления ПЭТФ кластерами аргона процесс осуществляли в течение 120 мин при 10 кэВ и токе 28 нА на растре  $3 \times 3$  мм<sup>2</sup>. Образовавшийся кратер измеряли с помощью профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor, США). На основании полученных данных была рассчитана средняя скорость травления ПЭТФ, которая составляла – 9.6 нм/мин. В дальнейшем для определения толщины модифицированного слоя использовали указанный выше режим травления и время – 30 с, 1 мин, 2 мин и 5 мин. Глубину обработки в плазме определяли по восстановлению концентраций элементов и соотношений пиков в спектрах высокого разрешения C1s и O1s до значений, характерных для исходной пленки.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Данные по концентрациям элементов на поверхности для исходной и модифицированных в разряде постоянного тока пленок ПЭТФ приведены в Таблице.

Таблица

Данные метода РФЭС для исходной и модифицированной в разряде постоянного тока на катоде и аноде пленок ПЭТФ

| Образец                        | Атомные концентрации, % |      |     |     | O/C   |
|--------------------------------|-------------------------|------|-----|-----|-------|
|                                | C                       | O    | N   | Al  |       |
| Исходный                       | 72.6                    | 27.4 | –   | –   | 0.38  |
| Исходный, КАП 5 мин            | 72.7                    | 27.3 | –   | –   | 0.375 |
| Обработка на аноде             | 74.2                    | 23.4 | 0.9 | 1.5 | 0.32  |
| Обработка на аноде, КАП 2 мин  | 73.4                    | 26.6 | –   | –   | 0.37  |
| Обработка на катоде            | 68.4                    | 25.0 | 2.7 | 3.9 | 0.36  |
| Обработка на катоде, КАП 2 мин | 73.2                    | 26.7 | –   | –   | 0.36  |

Было установлено, что на исходной поверхности ПЭТФ в спектре C1s можно выделить 3 пика с энергиями 284.7 эВ (1 – C-C, C-H), 286.2 эВ (2 – C-O) и 288.7 эВ (3 – O-C=O) и отношением 65/19/16 %, соответственно. В спектре O1s присутствуют два пика с энергиями 531.7 эВ (1 – C=O) и 533.7 эВ (2 – C-O) и отношением 42/58%. Отношение пиков 1, 2 и 3 спектра C1s после травления составляет 66/18/16%, пиков 1 и 2 спектра O1s – 38/62%.

Для пленки, обработанной на аноде, отношение пиков 1, 2 и 3 спектра C1s после травления составляло 74/19/7%, пиков 1 и 2 спектра O1s – 80/20%. Для пленки, модифицированной на катоде, отношение указанных выше пиков для C1s составляло 75/15/10% и для O1s – 69/31%. В результате послойного травления было установлено, что основные изменения химической структуры пленок ПЭТФ после обработки в разряде постоянного тока на аноде и катоде сосредоточены в слое толщиной ~5 нм.

Примеси азота и алюминия, появившиеся на поверхности пленки после обработки в плазме [9], расположены в слое толщиной 5 и 10 нм для образцов, модифицированных на аноде и катоде, соответственно. Полная толщина модифицированного слоя не превышает 20 нм. При травлении на данную глубину пленки, модифицированной на аноде, отношение пиков 1, 2 и 3 спектра C1s составляло 65/19/16%, пиков 1 и 2 спектра O1s – 38/62%; а на катоде - 66/18/16% и 38/62%, соответственно.

## **ВЫВОДЫ**

Таким образом, методом РФЭС в сочетании с прецизионным травлением поверхности кластерами ионов аргона специальной аргоновой пушки было установлено, что экспериментально определенная толщина модифицированного слоя пленок ПЭТФ, модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и на катоде, составляет  $\leq 20$  нм.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. U. Cvelbar, J. Walsh, M. Černák at al. White paper on the future of plasma science and technology in plastics and textiles // Plasma Proc Polym: Special Issue – The Future of Plasma Science, 2019, V. 16, № 1, 1700228.
2. K-D. Weltmann, J.F. Kolb, M. Holub, D. Uhrlandt, M. Šimek, at all. The future for plasma science and technology // Plasma Proc Polym: Special Issue – The Future of Plasma Science, 2019, V. 16, № 1, 1800118.
3. Non-thermal plasma technology for polymeric materials : applications in composites, nanostructured materials, and biomedical fields / Eds. S. Thomas, M. Mozetič, U. Cvelbar, P. Špatenka, K.M. Praveen, 2019, Amsterdam: Elsevier, 494 p.
4. Энциклопедия низкотемпературной плазмы, Вводный том IV/ Под ред. В.Е. Фортова, 2000, М: Наука, С. 393.

5. M.Yu. Yablokov, I.V. Sokolov, O.S. Malinovskaya, A.B. Gilman, A.A. Kuznetsov, Determination of the thickness of the modified layer of a polytetrafluoroethylene film treated in a glow discharge // High Energy Chemistry, 2013, V. 47, №1, P. 32–33.
6. Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, T. Ikegami, Surface Analysis of Plasma-Treated Poly(ethylene terephthalate) Film // Polym. Eng. Sci., 1997, V. 31, № 17, P. 812–817.
7. C. Corbella, A. Pranda, S. Portal, T. De Los Arcos, et al. Validation of etching model of polypropylene layers exposed to argon plasmas // Plasma Proc. Polym., 2019, V. 16, № 6, 1900019.
8. T.S. Demina, M.G. Drozdova M.Y. Yablokov, A.I. A.N. Gaidar, A.B. Gilman, D.S. Zaytseva-Zotova, E.A. Markvicheva, T.A. Akopova, Zelenetskii, DC Discharge Plasma Modification of Chitosan Films: An Effect of Chitosan Chemical Structure // Plasma Proc. Polym., 2015, V. 12, № 8, P. 710–718.
9. M.S. Piskarev, A.B. Gilman, A.K. Gatin, A.I. Gaidar, T.S. Kurkin, A.A. Kuznetsov, The Effect of Modification by Direct-Current Discharge on the Surface Properties, Chemical Structure, and Morphology of Poly(ethylene terephthalate) Films // High Energy Chemistry, 2019, V. 57, № 1, P. 76–81.

## **РАЗРАБОТКА МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ**

### **DEVELOPMENT OF A MAGNETRON SPUTTERING SYSTEM**

**Л.Л.Колесник<sup>1,2</sup>** / l.kolesnik@m-i.ru

**Д.А.Сотников<sup>1</sup>, Д.О.Мезенцев<sup>1</sup>, В.В.Глушко<sup>1</sup>, Э.С.Якупов<sup>1</sup>,**

**L.L.Kolesnik, D.A.Sotnikov, D.O.Mezencev, V.V.Glushko, E.S.Yakupov**

<sup>1</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

<sup>2</sup>ООО «Электроракумные технологии», г. Москва,

*В ходе проведенного литературного анализа была спроектирована водоохлаждаемая магнетронная распылительная система с дюймовой мишенью, разработаны рабочие чертежи деталей, выполнены расчеты коэффициента распыления и скорости распыления мишени из золота.*

*In the course of the literature analysis, a water-cooled magnetron sputtering system with an inch target was designed, working drawings of the parts were developed, and the sputtering coefficient and the sputtering speed of the gold target were calculated.*

**Ключевые слова:** *магнетронная распылительная система, магнетрон, вакуумная установка, коэффициент распыления, скорость распыления.*

**Keywords:** *magnetron sputtering system, magnetron, vacuum installation, spray ratio, spraying speed.*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Первые магнетронные распылительные системы (МРС) появились в начале 70-х годов и сейчас нашли широкое применение в промышленности, о чём свидетельствует большое количество публикаций, посвящённых данной теме. Методы магнетронного распыления имеют большие перспективы промышленного применения благодаря высокой адгезии покрытий, возможности управления характеристиками плёнок за счёт изменения

потенциала смещения на подложке, давления, состава газовой среды и других параметров [1]. Данным методом покрытия получают без капельной фракции с высокими функциональными характеристиками, высокими скоростями.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Основными элементами МРС являются мишень, анод и магнитная система. Благодаря конфигурации магнитов, силовые линии замыкаются между полюсами магнитной системы. В местах между входом и выходом силовых линий магнитного поля поверхность мишени интенсивно распыляется, форма поверхности определяется конфигурацией магнитной системы [2].

При подаче постоянного напряжения между мишенью и анодом возникает неоднородное электрическое поле и зажигается аномальный тлеющий разряд. Магнитное поле, действуя на электрон, проводит к возникновению силы Лоренца, которая перпендикулярна направлению скорости. Благодаря суммарному воздействию электрического и магнитного полей, электрон двигается параллельно поверхности мишени по замкнутой траектории близкой к циклоиде [3].

Скорость роста пленки на подложке при данном методе высокая, вследствие высокой интенсивности бомбардировки мишени ионами рабочего газа. Ионизация рабочего газа происходит непосредственно вблизи поверхности мишени.

Методом обладает следующими достоинствами:

- Равномерность получаемых покрытий;
  - Скорость нанесения, за счет интенсивной бомбардировки мишени положительными ионами рабочего газа;
  - Высокая адгезия пленок;
  - Возможность получать покрытия сложного состава;
  - Сохранение соотношения основных компонентов при распылении сложных веществ;
  - Возможность изменения структуры и свойств пленок за счет потенциала смещения на подложке, давления и состава газовой среды, одновременного распыления нескольких мишеней и других способов;
  - Низкая пористость пленок даже при малых толщинах;
  - Стабильность процесса
- Недостатки метода:
- Наличие рабочего газа как источника загрязнений;
  - Образование диэлектрической пленки на катоде при работе в среде реактивного газа;
  - Низкий коэффициент использования материала [4,5,6].

По степени ионного воздействия на подложку МРС разделяют на сбалансированные и несбалансированные. МРС считается сбалансированной, если интенсивности магнитного потока, протекающего через поверхности внешних полюсов и поверхности внутренних полюсов, идентичны или сравнимы. Преимущественное усиление или ослабление одного из полюсов ведет к несбалансированности магнитного поля [7,8].

В схеме МРС с несбалансированным магнитным полем происходит ослабление поля, параллельного поверхности мишени, что вызывает некоторое снижение скорости распыления, зато позволяет значительно расширить плазму в направлении подложки [9,10].

## **РЕЗУЛЬТАТЫ**

Разработанная на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» магнетронная распылительная система необходима для нанесения пленок золота на

малогабаритной вакуумной установке «Малютка». Модель лабораторной установки представлена на рис. 1.

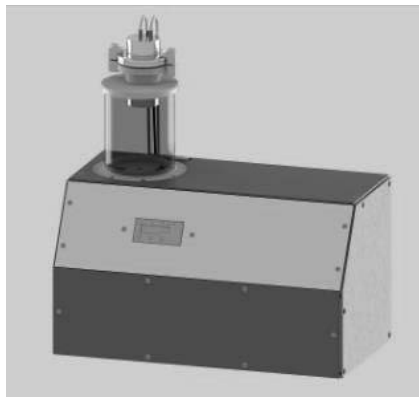


Рис. 1. Модель установки «Малютка».

Установка предназначена для формирования функциональных покрытий методом магнетронного распыления на подложках малых размеров. Малый размер подложек обусловлен параметрами держателя образца в сканирующем электронном микроскопе. Характеристики установки представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики лабораторной установки

|   |                         |
|---|-------------------------|
| Объем камеры, л                           | 1                       |
| Типоразмер фланцев                        | ISO 100                 |
| Диапазон давления                         | $10^{-3} \dots 10^5$    |
| Время откачки до давления $10^{-2}$ Па, с | 86                      |
| Размер подложек, мм                       | 10 x 10                 |
| Метод вакуумного нанесения                | Магнетронное распыление |
| Габаритные размеры, мм                    | 290 × 550 × 500         |

Верхний фланец установки является откидной крышкой для загрузки и выгрузки образцов. На фланце через редуцирующий патрубок ISO100 - ISO63 установлена магнетронная распылительная система (рис. 2).

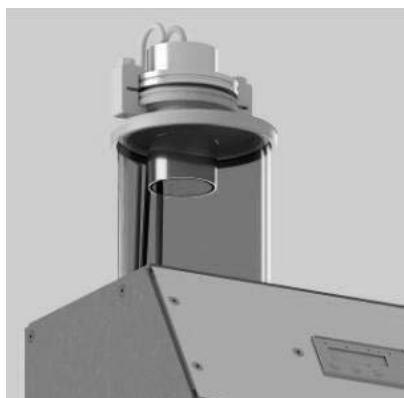


Рис. 2. Верхний фланец с МРС.

Модель МРС, выполненная в среде Inventor Professional 2020, представлена на рис.3.

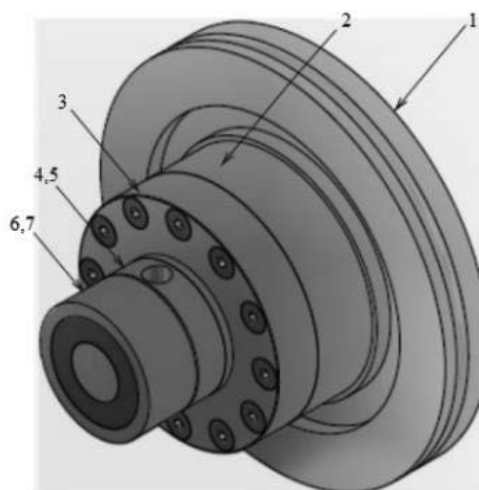


Рис. 3. Модель разработанной MPC. 1 – фланец; 2 – основание; 3 – диск; 4 – керамический диск; 5 – диск для крепления токоввода; 6 – магниты; 7 – медная втулка.

Для крепления магнетронной распылительной системы служит фланец ISO 63 (рис.4).



Рис. 4. Изображение фланца.

Во фланце выполнены проточки для установки центрирующего кольца ISO63-К с уплотнением и крепления струбцин (1). Также предусмотрены отверстия диаметром 13 мм для возможности установки фитингов водяного охлаждения (2). Для подачи питания на магнетронную распылительную систему реализовано центральное отверстие во фланце диаметром 6 мм (3). Крепление ответной части магнетрона к фланцу осуществляется с помощью винтового соединения с винтом М3 (4 шт.) (4).

На рис. 5 представлена деталь – основание, которая является ответной частью MPC. Основание крепится с помощью винтового соединения к фланцу ISO63. Материал детали сталь нержавеющая 12X18H10T. В основании сделаны проточки для уплотнительных колец KF40, 039-042-19 ВА, 008-011-19 по ГОСТ 9833-73 (1).

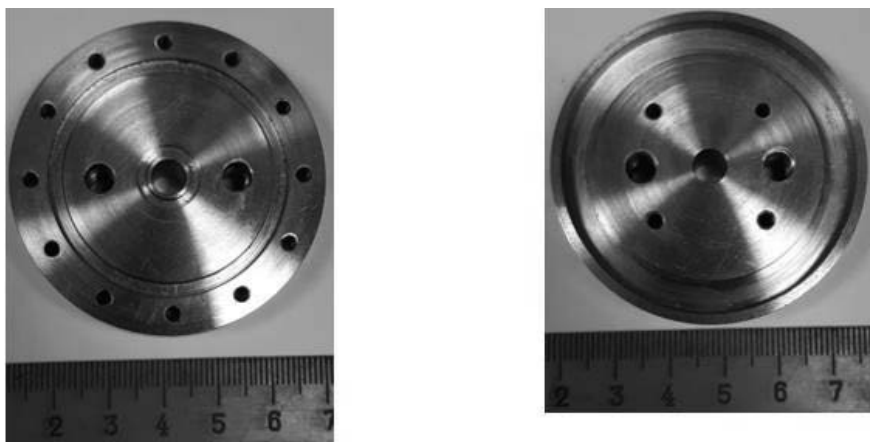


Рис. 5. Изображение основания.

Сквозные отверстия с резьбой М6 (3) необходимы для вкручивания фитингов М6 с уплотнительным резиновым кольцом, чтобы обеспечить водяное охлаждение МРС.

Отверстия в цилиндрической поверхности выполнены для исключения скопления атмосферы в полости, образующейся после соединения основания и медного диска (рис. 6).

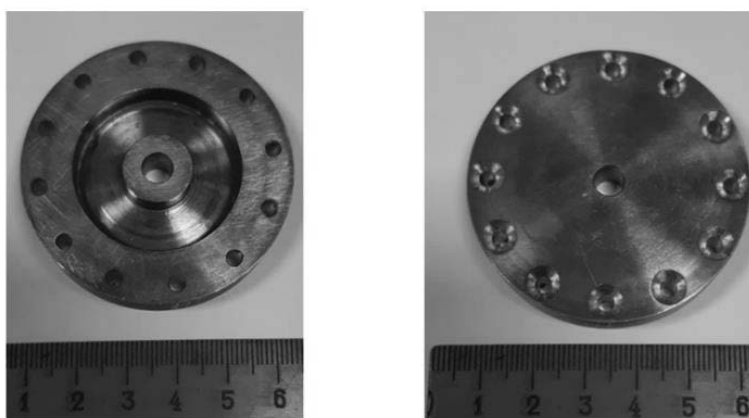


Рис. 6. Внешний вид медного диска.

Магнитная система МРС состоит из двух магнитов и медной втулки, расположенной между ними. Медная втулка предназначена для повышения эффективности охлаждения магнитов и их фиксации. Магнитная система расположена на детали из материала сталь 40Х. Данный материал является магнитомягким, что обеспечивает требуемую конфигурацию магнитного поля. В цилиндрической поверхности детали выполнено резьбовое отверстие, в которое устанавливается винт для фиксации токоввода.

Для обеспечения изоляции между магнитной системой и фланцем ISO63 магниты установлены на керамический диск (AlN) с отверстием для токоввода. Помимо изолирующей функции керамический диск используется для отвода тепла от магнитной системы.

В ходе сравнительного анализа были рассмотрены два типа магнитов: ферритовые и неодимовые. Ферритовые магниты обладают меньшей индуктивностью (0,4 Тл), однако температура эксплуатации может достигать 280<sup>0</sup>С. В отличие от ферритовых, неодимовые магниты умеют существенно большую магнитную индукцию (1,2 Тл), однако температура

эксплуатации до 80<sup>0</sup>С. Подробная характеристика цилиндрических магнитов диаметром 12 мм представлена в таблице 2.

Таблица 1.

Характеристика цилиндрических магнитов [11]

|                                | Ферритовый               | Неодимовый                 |
|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Диаметр                        | 12                       | 12                         |
| Высота                         | 12                       | 12                         |
| Форма магнита                  | Диск                     | Диск                       |
| Намагничивание                 | Аксиальное               | Аксиальное                 |
| Магнитная индукция             | 0,38-0,4 Тл              | 1,17-1,21 Тл               |
| Коэрцитивная сила              | 230-275 кА/м             | 876 кА/м                   |
| Коэрцитивная сила по индукции  | 235-290 кА/м             | 955 кА/м                   |
| Максимальная магнитная энергия | 27-32 кДж/м <sup>3</sup> | 263-287 кДж/м <sup>3</sup> |
| Диапазон рабочих температур    | 280 °С                   | от -60 до +80 °С           |

Так как температура в процессе магнетронного распыления может достигать более 80 °С, то в качестве выбранных магнитов используются ферритовые аксиально намагниченные.

#### Расчет параметров МРС

Распыляемость вещества характеризуется коэффициентом распыления S, который определяет число атомов вещества Na, выбитых из мишени одним ионом.

Коэффициент распыления для плоской мишени рассчитывается по следующим формулам [12].

$$S = \frac{\alpha S_u(E)}{16\pi^3 a^2 U_0}, S_u(E) = \frac{4}{3} \lambda E a^2 \pi,$$

где  $\alpha$ - функция отношения ( $M_2/M_1$ );  $M_2$  – атомная масса иона,  $M_2 = 39.95$  (аргон);  $M_1$  – атомная масса материала мишени, для золота  $M_1 = 197$ , по табл. 1 [13] для Au  $\alpha = 0.2$ .  $U_0 = 3,79$  эВ – энергия поверхностного барьера, принятая равной теплоте сублимации табл. 11 [13].

Вид функции  $S_u(E)$  зависит от энергии иона. Для низких энергий ионов коэффициент распыления [13]

$$S = \frac{3\alpha\lambda E}{4\pi^2 U_0} = \frac{3 \cdot 0.2 \cdot 0.56 \cdot 400}{4\pi^2 \cdot 3.79} = 0.898 \sim 0.9 \text{ атом/ион}$$

$$\lambda = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} = \frac{(4 \cdot 39.95 \cdot 197)}{(39.95 + 197)^2} = 0.56,$$

где  $\lambda$ -коэффициент передачи энергии,  $E=400$  эВ-энергия иона,эВ.

Скорость распыления рассчитывается по формуле [14]:

$$V_p = \frac{j_H \cdot S \cdot M_2 \cdot 10^9}{q_e \cdot N_A \cdot \rho} = \frac{600 \cdot 0,9 \cdot 197 \cdot 10^9}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6.02 \cdot 10^{26} \cdot 19320} = 57 \text{ (нм/с)}$$

где  $j_H$ - плотность ионного тока, А/м<sup>2</sup> ( $j_H=I/S=300/0.0005=600$  А/м<sup>2</sup>),  $q_e$ - заряд электрона ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл),  $N_A$ - число Авогадро ( $6.02 \cdot 10^{26}$  атом/кмоль),  $\rho$  – плотность материала, кг/м<sup>3</sup> (для золота 19320 кг/м<sup>3</sup>).



Скорость осаждения пленки  $V_0$  зависит от эмиссионных характеристик источника и его площади распыления  $S_p$ , от угла распыления  $\varphi$ , угла конденсации  $\theta$ , расстояния между подложкой и мишенью  $r$ , коэффициента прилипания молекул осаждаемого материала к подложке  $\alpha_m$ .

Схема распыления представлена на рис. 7. Так как оси подложки и магнетрона совпадают примем  $\varphi = 0^\circ$  и  $\theta = 0^\circ$ . Расстояние между подложкой и мишенью магнетрона равно 100 мм. Коэффициент прилипания при установившемся процессе осаждения считается равным 1.

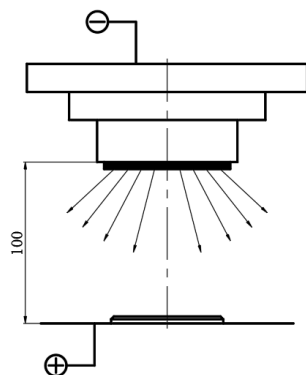


Рис. 7. Схема распыления покрытия.

$$V_0 = \frac{V_p \cdot S_p \cdot \cos \varphi \cdot \cos \theta \cdot \alpha_m}{\pi r^2} = \frac{57 \cdot 0,0005 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1}{\pi \cdot 0,1^2} = 0,9 \text{ нм/с}$$

где  $S_p = 0,0008 \text{ м}^2$  — площадь мишени.

## ОБСУЖДЕНИЕ

В результате выполнения научно-исследовательской работы разработана модель магнетронной распылительной системы в среде Inventor Professional 2020. МРС расположена на фланце-крышке ISO-K 63 установки «Малютка». Разработанная МРС оснащена мишенью диаметром 25 мм. При типовом технологическом режиме коэффициент распыления мишени золота составляет 0,9 атм/ион, скорость распыления 57 нм/с, скорость нанесения 0,9 нм/с.

Разработаны рабочие чертежи элементов магнетрона, по которым были изготовлены детали.

Было установлено, что предпочтительнее использовать ферритовые магниты, так как температура их эксплуатации значительно выше неодимовых ( $250^\circ\text{C}$ ). Магнитное поле для лабораторной установки нужно использовать сбалансированное, так как данный тип поля характеризуется более высокими коэффициентами распыления мишени при меньших площадях напыления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Юрьева А. В. Осаждение металлических покрытий с помощью магнетрона с жидкофазной мишенью: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07. - Томск, 2017. - 117 с.
2. Данилин Б. С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
3. Современные методы высоковакуумного напыления и плазменной обработки тонкопленочных металлических структур. Вдовичев С. Н. Электронное учебно-

- методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 60 с.
4. Технология напыления тонких пленок [Электронный ресурс]: Время электроники – режим доступа: <http://www.russianelectronics.ru/leader-r/review/2195/doc/49951/> (дата обращения: 10,12,2018).
  5. Духопельников Д.В. Магнетронные распылительные системы: устройство, принцип работы, применение. – М.: изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009. – 54 с.
  6. Галаганова Е.Н., Сотников Д.А. Получение нанокompозитных структур при магнетронном осаждении материала на коллоидные пленки кремнезема и исследование их свойств//Сборник XXVI научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». – Крым, Судак, 2019. – С.167-172.
  7. Достанко А.П., Аваков С.М., Агеев О.А. Технологические комплексы интегрированных процессов производства изделий электроники. - Минск: Беларуская наука, 2016. - 251 с.
  8. Hanley L., Sinnot S.B. The growth and modification of materials via ion-surface processing. Surf.Sci., 2002, v.500, p.500-522.
  9. Никитин М.М. Магнетронное распыление: эволюция схем напыления и ионизация потоков, взаимодействующих с подложкой // Физика и химия обработки материалов. - 2011. - №2.
  10. Clarke G.A, Osborne N.R., Parsons R.R. Magnetic field and sub-strate position effects on the ion/deposition flux ratio in magnetron sputter-ing. J.Vac.Sci.Technol.A, 1991, v.9, No.3, p.1166-1170.
  11. Магниты – [Электронный ресурс]: Научно-производственная компания МАГНИТЫ И СИСТЕМЫ – режим доступа: <https://magnet-prof.ru/index.php/Kupit-magnityi.html> (дата обращения 04.12.2019).
  12. Воронцов В. А. Определение параметров вакуумной установки и получение тонких пленок ионно-плазменными методами. Методические указания по выполнению лабораторных работ. М.2003.
  13. Плешивцев Н.В. Физические проблемы катодного распыления. М.: Издательство института атомной энергии им. И.В.Курчатова, 1979. 90 с.
  14. Панфилов Ю. В. Расчет режимов процесса нанесения тонких пленок в вакууме и параметров оборудования. Методические указания для выполнения домашнего задания по курсу «Элионные процессы». –М.: Типография МВТУ, 1998. – 19 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗВИТИЕ ВАКУУМНЫХ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

## RESEARCH AND DEVELOPMENT OF VACUUM THIN-FILM NANOTECHNOLOGY FOR CREATING ELECTRODE MATERIALS FOR CURRENT SOURCES

В.В.Слепцов, Д.Ю.Кукушкин, А.О.Дителева / anna.diteleva@mail.ru,  
Р.А.Цырков, Чжо Зо Лвин

V.V.Sleptsov, D.Yu.Kukushkin, A.O.Diteleva, R.A.Tsyrkov, Jo Zo Alvin

ФГБОУ «Московский авиационный институт (НИУ)», г. Москва

*В данной работе описан разработанный комплекс вакуумных тонкоплёночных нанотехнологий создания электродных материалов для источников тока. Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстопленочных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. Разработанный комплекс позволяет реализовывать перспективную технологию создания нового поколения электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы с высокоразвитой поверхностью. На основе разработанного электродного материала были изготовлены и исследованы химические источники тока (ХИТ), сверхъёмкие конденсаторные структуры (СКС) и конденсаторы с псевдоемкостью и гибридные конденсаторы. Анализ полученных результатов удельных энергоёмкостей сверхъёмких конденсаторных структур (СКС), сверхъёмких конденсаторных структур с металлизацией, гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью, показал, что удельные энергоёмкости гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью на основе оксида марганца, имеют значения, превышающие удельную энергоёмкость СКС в 4,5 и 4,8 раза соответственно.*

*This paper describes the developed complex of vacuum thin-film nanotechnologies for creating electrode materials for current sources. Thin-film technologies, in contrast to thick-film technologies, allow more efficient use of surface properties by using nanostructured materials and structures. The developed complex allows implementing a promising technology for creating a new generation of electrode materials based on a flexible carbon matrix with a highly developed surface. On the basis of the developed electrode material, chemical current sources (CCS), ultra-high-capacity capacitor structures (UCS), pseudo-capacitors and hybrid capacitors were manufactured and studied. Analysis of the results of specific energomasha super powerful capacitor structures (UCS), having superb capacitor structures with metallization, hybrid UCS based on cobaltate lithium capacitors with pseudoenotia showed that the specific energy consumption of hybrid UCS based on cobaltate lithium capacitors with pseudoenotia oxide of manganese, have a value exceeding the specific energy of UCS 4.5 and 4.8 times, respectively.*

Ключевые слова: тонкоплёночные нанотехнологии, сверхъёмкие конденсаторные структуры, химические источники тока, конденсаторы с псевдоемкостью, гибридные конденсаторы, 3D печать.

Keywords: thin-film nanotechnology, ultra-high-volume capacitor structures, chemical current sources, pseudo-capacitors, hybrid capacitors, 3D printing.

## ВВЕДЕНИЕ

Сегодня можно смело утверждать, что все, проводимые руководством страны, реформы промышленности приоритетно направленные на развитие в следующих важных направлениях – лидерство в энергетике, рост высокотехнологичных отраслей, совершенствование военной техники, решение транспортных проблем, удвоение ВВП, развитие нанотехнологий, освоение морских шельфов, альтернативная энергетика, экологическая безопасность и другие, так или иначе связаны с развитием в области систем накопления, хранения и транспорта электрической энергии. Развитие этого направления науки и техники, в первую очередь связано с химическими источниками тока (ХИТ) и сверхемкими конденсаторными структурами (СКС). Поэтому задачей статьи является проанализировать состояние проблемы и рассмотреть возможные пути развития.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для объективной оценки положения дел традиционной технологии создания электродных материалов химических источников тока (ХИТ) проанализируем таблицу 1, из которой наглядно видно, что традиционная толстоплёночная технология производства ХИТ уже в течение почти 20-ти лет не только не обеспечивает необходимую динамику роста удельной энергоёмкости, но и имеет тенденцию к её уменьшению с целью увеличения безопасности эксплуатации изделий. Сегодня мировыми лидерами по энергоёмкости являются литиевые ХИТ, которые производятся по толстоплёночным технологиям, начиная с 1991 года (рис. 1) [1-7].

Таблица 1.

Практические показатели энергоёмкости современных ХИТ [1-7]

| ПАРАМЕТРЫ<br>/<br>ЕДИНИЦА<br>ИЗМЕРЕНИЯ | ТИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ                   |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|
|  | $\text{Li}_x\text{C}_6$ vs.<br>$\text{LiCoO}_2$ | $\text{Li}_x\text{C}_6$ vs.<br>$\text{LiFePO}_4$ | $\text{Li}_x\text{C}_6$ vs.<br>$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ | $\text{Li}_x\text{C}_6$ vs.<br>$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs.<br>$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ |
| Начало внедрения                       | 1991 г.   | 1996 г.  | 1999 г.  | 2008 г.  | 2008 г.  |
| Весовая энергия, Вт*ч/кг               | 120-200   | 60-130   | 80-260   | 140-220  | 50-100   |
| Коммерческая кодировка                 | G/LCO   | G/LFP  | G/NCA  | G/NMC  | LTO/NMC  |

Толщина наносимого слоя химически активного материала не менее 200 мкм. Из таблицы 1 видна тенденция снижения энергоёмкости с целью повышения безопасности эксплуатации. Несмотря на активный поиск новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов, расчеты и производственная практика показывают, что данная технология вряд ли позволит превысить 250–300 Вт\*ч/кг, что хватает только для большей части портативной техники [8]. Использование таких накопителей в транспорте или системах стационарного энергосбережения и специального применения невозможно при существующих тенденциях развития их рабочих характеристик и стоимости. Прорывными и наиболее важными задачами на данный момент стоит считать разработку тонкоплёночных технологий и новых электрохимических систем с более высоким

ресурсом (свыше 10000 циклов заряд-разряд - 20 лет эксплуатации) и большей удельной энергией (500-1000 Вт\*ч/кг).



Рис.1. Перечень процессов производства ХИТ и СКС по толстопленочной технологии [8].

Перспективным направлением считается использование эластичных проводящих матриц на основе углерода при создании нанокompозитных структур [8]. В качестве таких эластичных матриц могут использоваться однослойные или многослойные графены, нанокompозитные ткани с высокой удельной поверхностью и ряд других материалов, имеющих высокую электрохимическую стабильность.

На рис. 2 показан пример такой эластичной матрицы на основе графена с наполнителем в виде наночастиц кремния используемой в качестве анода для ХИТ. Видно, что в этом случае более чем в два раза растет удельная энергоёмкость анода (энергоёмкость графена 1000 мАч/г) и одновременно возрастает её стабильность при росте числа циклов [9,10].

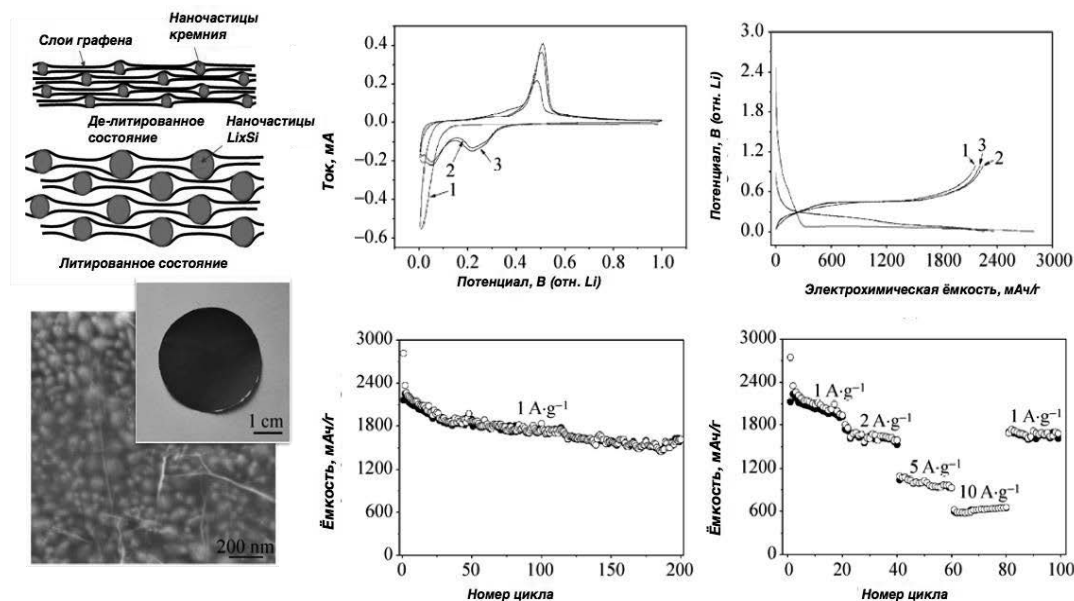


Рис.2. Микрофотография, внешний вид анода и его электрохимические характеристики (разрядно-зарядные кривые и диаграммы зависимости удельной ёмкости от номера цикла нанокompозита графен-кремний) [9,10]

Несмотря на то, что практические показатели энергоёмкости ХИТ, производимые на основе толстоплёночной технологии, по отношению к максимально теоретически возможной энергоёмкости составляют всего лишь  $\sim 5\%$ . По оценкам консалтинговой компании Benchmark, в ближайшие несколько лет в мире запустят 26 мегафабрик по производству накопителей энергии. К категории мегафабрик относят заводы, которые за год производят накопители энергии с общей производительностью 1 ГВт\*ч. Объём инвестиций в фабрику с производительностью 1 ГВт\*ч составляет \$140 млн (\$140 за 1 кВт\*ч). Поэтому в мире активно идёт поиск новых перспективных технологий, которые обеспечат необходимую динамику роста характеристик ХИТ и СКС. По оценке экспертов Внешэкономбанка необходимо в течении 5-10 лет достичь энергоёмкость 450-1000 Вт\*час/кг при одновременном росте циклируемости, уровня безопасной эксплуатации, времени хранения заряда и снижения времени зарядки. Такими технологиями могут быть тонкоплёночные нанотехнологии, которые уже показали высокую эффективность концентрирования электрической энергии в современных микросхемах (удельная энергия работающих в режиме функционирования современных микросхем достигает 5 кВт\*час/кг). Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. В этом случае увеличивается число конструктивно-технологических решений, обеспечивающих создание устройств, накапливающих электрическую энергию (рис. 3). Наряду с традиционными ХИТ и СКС появляются псевдоконденсаторы и гибридные суперконденсаторы. Псевдоконденсаторы хранят энергию через обратимые заряды Фарадея, которые предполагают быстрые и обратимые электрохимические окислительно-восстановительные реакции на границе раздела между электродами и электролитом. Удельная ёмкость псевдоконденсатора часто выше, чем у электрического двухслойного конденсатора, как и плотность энергии. Здесь окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности электрода. В высокопроизводительных псевдоконденсаторах высокая удельная поверхность и высокая электропроводность электродов имеют важное значение. Плотность энергии в таких структурах может достигать 352 Вт\*ч/кг при плотности мощности 1.581 кВт/кг [11-12].

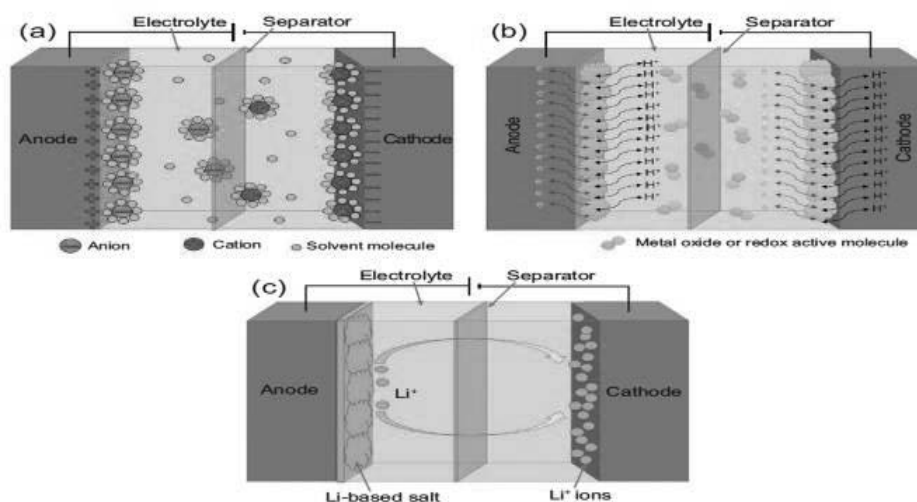


Рис.3. Схематическое изображение (а) – традиционного электрического конденсатора на двойном электрическом слое, (в) – псевдоконденсатора и (с) – гибридного суперконденсатора

Таблица 2.

Теоретическая емкость и проводимость различных материалов [13].

| Оксид                                   | Электролит   | Реакция накопления заряда   | Теоретическая емкость, Ф/Г | Проводимость, С/СМ                   |
|---|--|---|----------------------------|--------------------------------------|
| MnO <sub>2</sub>                        | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                  | $MnO_2 + M^+ + e^- = MMnO_2$<br>(M может быть H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> )       | 1380 (0.9 В)               | 10 <sup>-5</sup> до 10 <sup>-6</sup> |
| NiO                                     | KOH, NaOH  | $NiO + OH^- = NiOOH + e^-$  | 2584 (0.5 В)               | 0.01-0.32                            |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>          | KOH, NaOH  | $Co_3O_4 + OH^- + H_2O = 3CoOOH + e^-$<br>$CoOOH + OH^- = CoO_2 + H_2O + e^-$   | 3560 (0.45 В)              | 10 <sup>-4</sup> до 10 <sup>-2</sup> |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>           | NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                            | $V_2O_5 + 4M^+ + 3e^- = M_2V_2O_5$<br>(M может быть H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ) | 2120 (1 В)                 | 10 <sup>-4</sup> до 10 <sup>-2</sup> |
| RuO <sub>2</sub> ,<br>xH <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $RuO_2 + xH^+ + xe^- = RuO(2-x)(OH)_x$ (0 < x < 2)  | 1200 - 2200<br>(1.23 В)    | 10 <sup>0</sup> до 10 <sup>3</sup>   |

В гибридных конденсаторах в качестве химически активного материала можно использовать соли лития и других металлов, которые тонким слоем распределяются по поверхности эластичной матрицы (не более одного микрона) [13].

### **ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

В статье рассматривается технологический комплекс, обеспечивающий возможность формирования поверхности эластичной матрицы и заполнения её химически активным материалом и электролитом. Он состоит из вакуумных технологий нанесения тонких плёнок, технологий диспергирования металлов и химически активных материалов и технологий пропитки эластичной матрицы химически активным материалом.

На рис. 4 представлена вакуумная технологическая установка металлизации рулонных материалов.



Рис.4. Установка вакуумной металлизации углеродной тканевой ленты.

В основе работы оборудования лежит способ перевода исходного материала в вакууме в паровую фазу и конденсации его паров на углеродную тканевую ленты (Бусофит Т-40), перематываемую в вакуумной камере модуля. Для нанесения тонких слоёв титана использовали электронно-лучевой, дуговой и магнетронный методы нанесения покрытий. Оборудование позволяет использовать рулонный материал шириной 100–600 мм, производить предварительный нагрев его до 300 градусов Цельсия и в широком диапазоне варьировать давление и состав рабочего газа.

Устройство перематки ленты через рабочую зону, представленное на рис. 5, обеспечивает получение одностороннего или двустороннего покрытия.

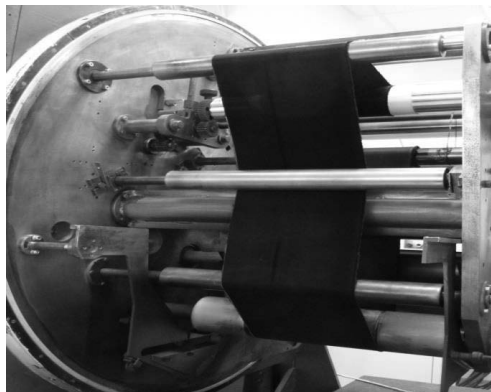


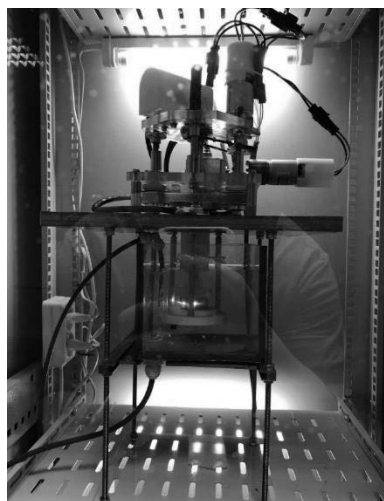
Рис.5. Устройство перематки рулонного материала.

При разработке технологии преимущественно применяли метод ионно-плазменного распыления, а именно, магнетронная распылительная система (МРС). Магнетронное распыление обеспечивает хорошую адгезию осаждаемых слоев, возможность осаждения многослойных покрытий, большие размеры обрабатываемых образцов, отсутствие высоких температур на обрабатываемой поверхности, капельной составляющей и невысокую скорость распыления материала, что позволяет контролировать процесс роста пленки и получать широкий спектр толщин покрытия – от долей до единиц микрометра [14].

Второй технологический цикл – это электроимпульсная технология получения наночастиц металла в жидкой среде с последующим позиционированием их на поверхность пористых носителей. Импульсный электрический разряд в жидкости – процесс кратковременного выделения большой энергии. Фактически это электрический взрыв в первоначально малом объеме канала, проложенного стримером, появившимся под действием высокого электрического потенциала между противостоящими электродами.



Для инициации разряда используется диапазон рабочих напряжений  $5 \div 10$  кВ, что на порядок меньше, чем при использовании в разрядно-импульсной технологии обработки материалов. Внешний вид реактора и установки для диспергирования токопроводящих материалов в жидких средах представлен на рис. 6.



а)



б)

Рис.6. Внешний вид реактора (а) и установки (б) для диспергирования токопроводящих материалов в жидких средах.

Полученные наночастицы осаждаются на поверхность твёрдого тела под действием электрического поля. Такая возможность появляется в связи с тем, что авторами экспериментально подтверждено наличие электрического заряда у наночастиц металлов размером 5-50 нм [15].

Таким образом, получена технологическая линейка, которая в едином технологическом цикле синтезирует заданные наночастицы в виде гидрозоля и позиционирует их в виде нанокompозитного тонкоплёночного покрытия заданного химического состава на высокоразвитую и гладкую поверхность твердого тела по 3D MID низкотемпературной аддитивной технологии (рис. 7).

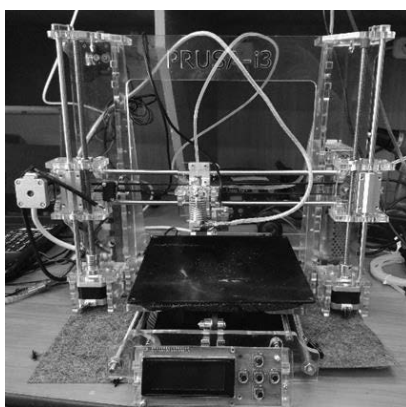


Рис.7. 3D-электрокапиллярный принтер.

К достоинствам электрофоретического метода можно отнести возможность получения равномерных по толщине покрытий на изделиях сложной конфигурации, резкое сокращение потерь материала, повышение скорости процесса и его автоматизации.

Используя вакуумные технологии нанесения тонких слоёв, электроимпульсную технологию диспергирования металлов и электрофорез для нанесения их на углеродную матрицу были сформированы электродные материалы для СКС на ДЭС (рис. 8).

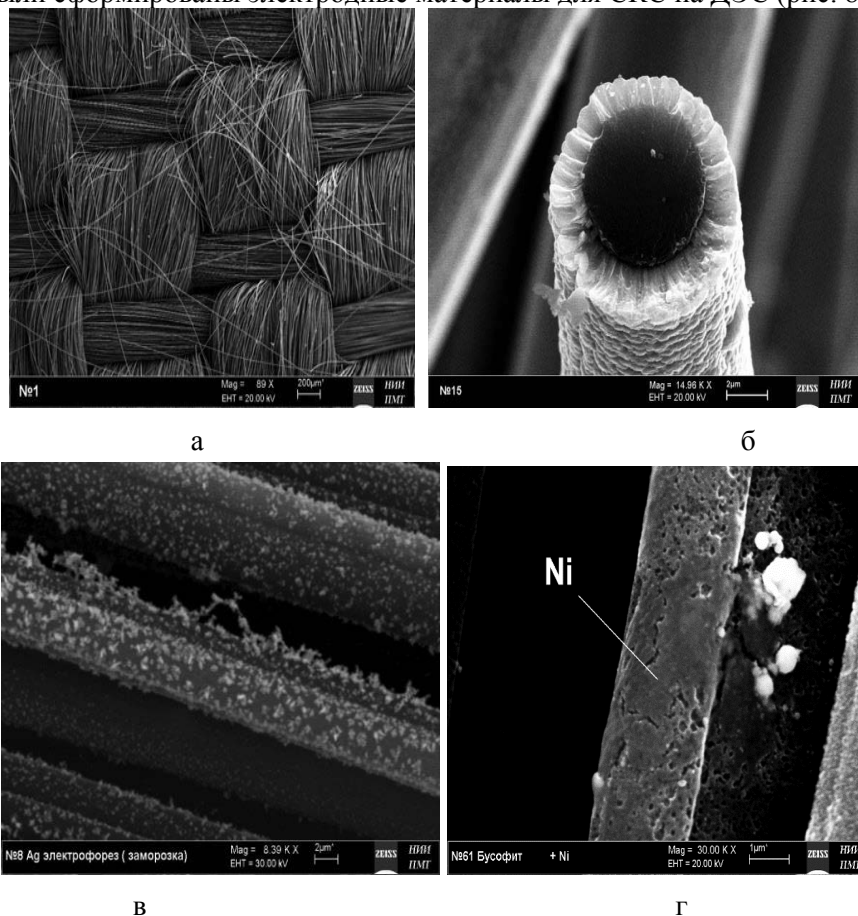


Рис.8. Комплексная металлизация ткани типа «Бусофит» в вакууме (нанесение титана) и методом электрофореза (нанесение серебра и никеля).

- а) Углеродная ткань типа «Бусофит», толщина нити-6 мкм, удельная поверхность более 1000 м<sup>2</sup>/г  
б) Отдельно взятая нить ткани типа «Бусофит» покрытая титаном  
в) Модифицированная наночастицами серебра ткань типа «Бусофит» предварительно металлизированная титаном.  
г) Ткань типа «Бусофит, с нанесённым слоем никеля.

Полученные электродные материалы были использованы в сверхъёмких конденсаторных структурах (СКС) с ДЭС, внешний вид которых представлен на рис. 11. Было показано, что ёмкость конденсатора зависит в первую очередь от величины поверхности электродных материалов (рис. 9 а) [16]. Нанесение слоя металла на ткань типа «Бусофит» приводит к снижению внутреннего сопротивления (ESR) на 32% (рис.10). и увеличению удельной ёмкости электролитической ячейки в 1,8 раз (рис. 9) и впоследствии увеличению удельной энергоёмкости материала на 63%. Конденсаторная ячейка с электроимпульсной металлизацией с площадью соприкосновения электродных материалов 670 см<sup>2</sup> может достичь удельной ёмкости 17 Ф/г (рис. 9б) и ESR 0,1 Ом. (рис. 10б).

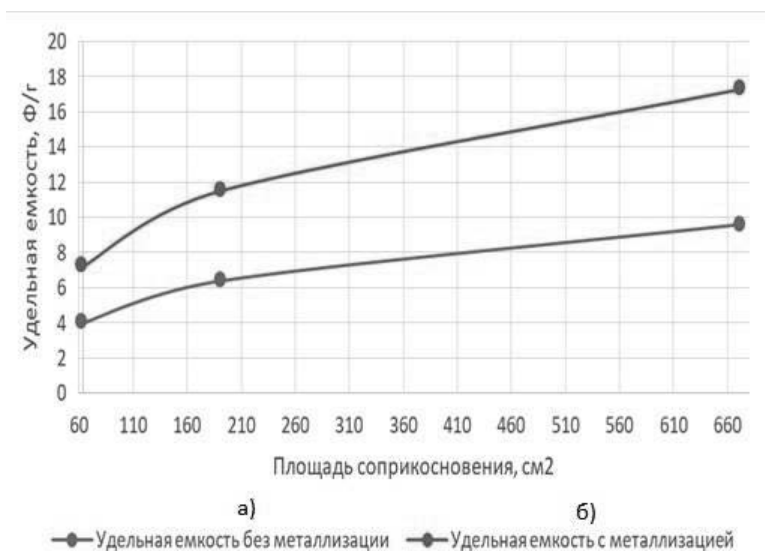


Рис. 9. Зависимость удельной электрической ёмкости от площади соприкосновения электродных материалов в ячейке: а) без металлизации; б) с металлизацией.

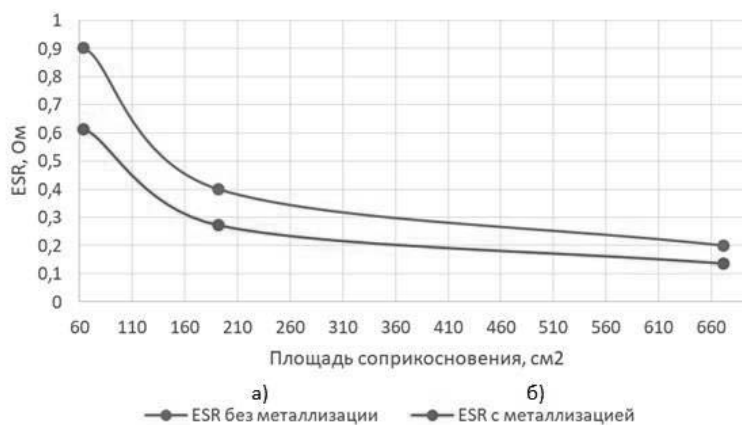


Рис.10. Зависимость электрического сопротивления конденсаторной структуры (ESR) от площади соприкосновения электродных материалов: а) без металлизации; б) с металлизацией.

Можно сделать предположение о том, что снижение ESR приводит к увеличению удельной энергоёмкости, а тонкоплёночные технологии, в отличие от традиционных толстоплёночных технологий, в широких пределах могут обеспечивать управление этим параметром. Конденсаторные структуры после сборки тренировали на измерительном стенде с целью удаления следов воды для увеличения рабочего напряжения. В результате, удаётся увеличить рабочее напряжение до 4,5-5 вольт. Это соответствует максимальной удельной энергоёмкости 25-30 Вт\*час/кг. В данной конструкции теоретически возможно повышение рабочего напряжения выше 5 вольт при сборке в «сухой» комнате при полном отсутствии влаги. В этом случае удельная энергоёмкость может превысить удельную энергоёмкость свинцовых аккумуляторов.



Рис.11. Внешний вид СКС.

Перспективными направлениями развития технологии и конструкции электродных материалов для СКС, представленных на рис.11, является увеличение их удельной энергоёмкости за счёт развития внешней пористости и увеличения рабочего напряжения существенно выше чем 5 вольт (10-100 В). При окислении слоя титана, расположенного на поверхности углеродной гибкой матрицы (рис.8 б) до полититаната калия появляется слой диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью (более  $10^7$ ). (рис.12) В результате растёт удельная электрическая ёмкость и рабочее напряжение. Увеличение рабочего напряжения более чем 5 вольт достигается за счет формирования диэлектрика в виде полититаната калия.

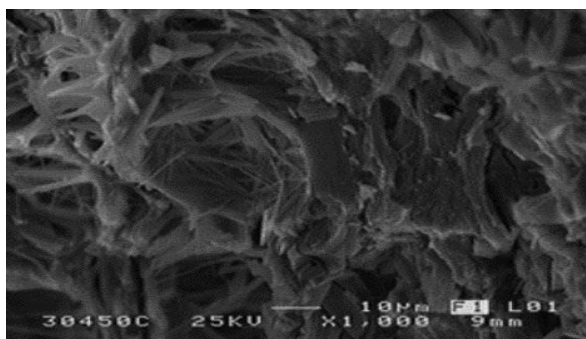


Рис.12. Слой полититаната калия (ПТК), выращенный на титане.

При формировании свойств поровой поверхности исходной матрицы за счет наполнения её различными по своей природе активными материалами, позволяет создавать новое поколение энергонасыщенных материалов с рекордными характеристиками:

- высокие прочностные свойства (модуль упругости 270-290 МПа) при низкой твердости (3-4 по шкале Мооса);
- высокая термостойкость (от 1100 до 1600оС для различных модификаций);
- высокая стойкость к тепловому удару (изделия из ПТК выдерживают более 30 теплосмен в интервале 25-1300оС с сохранением своих механических свойств);
- очень высокая химическая стойкость к действию концентрированных щелочных растворов и расплавов щелочей;
- очень высокое значение коэффициента отражения теплового излучения (93-97%).

При формировании свойств поровой поверхности исходной матрицы за счет наполнения её различными по своей природе активными материалами, позволяет создавать новое поколение энергонасыщенных материалов с рекордными характеристиками:

- очень низкое значение коэффициента трения в различных парах трения с металлами и керамическими материалами (0,01-0,05 в различных парах трения);
- высокие прочностные свойства (модуль упругости 270-290 МПа) при низкой твердости (3-4 по шкале Мооса);
- высокая термостойкость (от 1100 до 1600°C для различных модификаций);
- высокая стойкость к тепловому удару (изделия из ПТК выдерживают более 30 теплосмен в интервале 25-1300°C с сохранением своих механических свойств);
- очень высокая химическая стойкость к действию концентрированных щелочных растворов и расплавов щелочей, которая существенно растёт при нанесении на слой титана нитридов или карбидов титана [17-18].

На рис.8 видно, что при осаждении наночастиц никеля из жидкой фазы на поверхность углеродных нитей они растут в виде тонкого слоя (рис 8 г), а осаждение наночастиц серебра происходит в виде наноструктур, обладающих развитой удельной поверхностью (рис. 8), которую можно классифицировать как внешнюю пористость. В отличие от внутренней пористости, которая при диаметре поры 10-15 нм труднодоступна для электролита [19], внешняя пористость доступна при любых размерах как для электролита так и для химически активных материалов при использовании электродного материала для конденсаторов с псевдоёмкостью и для гибридных конденсаторов.

### **КОНДЕСАТОРЫ С ПСЕВДОЁМКОСТЬЮ И ГИБРИДНЫЕ СКС**

Помимо сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) были разработаны и изготовлены гибридные СКС на основе кобальтата лития ( $\text{LiCoO}_2$ ) (рис. 14) и конденсаторы с псевдоёмкостью на основе оксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ).

В качестве матрицы для  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{MnO}_2$  была выбрана углеродная высокопористая ткань «Бусофит» с удельной поверхностью 1000 м<sup>2</sup>/г. Химически активный материал (ХАМ) заполнил поры углеродной матрицы и покрыл нити Бусофита тонким слоем.

На рис. 13 представлена зависимость удельной энергоёмкости катода от процентного содержания химически активного материала (кобальтата лития). Максимальная удельная энергоёмкость катода гибридного СКС достигается при содержании в ячейке ~ 100% химически активного вещества от массы электродного материала, в результате чего удельная энергоёмкость равна 63,5 Вт.ч/м<sup>2</sup>. При дальнейшем заполнении пор химически активным материалом (ХАМ) происходит уменьшение удельной поверхности Бусофита, что приводит к уменьшению энергоёмкости гибридного СКС.

Так же была исследована зависимость удельной энергоёмкости катода с кобальтатом лития от площади электродного материала. Было выявлено, что гибридные СКС на основе кобальтата лития ( $\text{LiCoO}_2$ ) с одинаковыми материалами и условиями сборки и измерений, имеют зависимость удельной энергоёмкости материала от площади электродного материала. По результатам измерений, увеличение площади электродного материала в 3 раза, позволяет повысить энергоёмкость материала на 21%, а так же уменьшить внутреннее сопротивление (ESR) ячейки гибридного СКС в 2,5 раза.

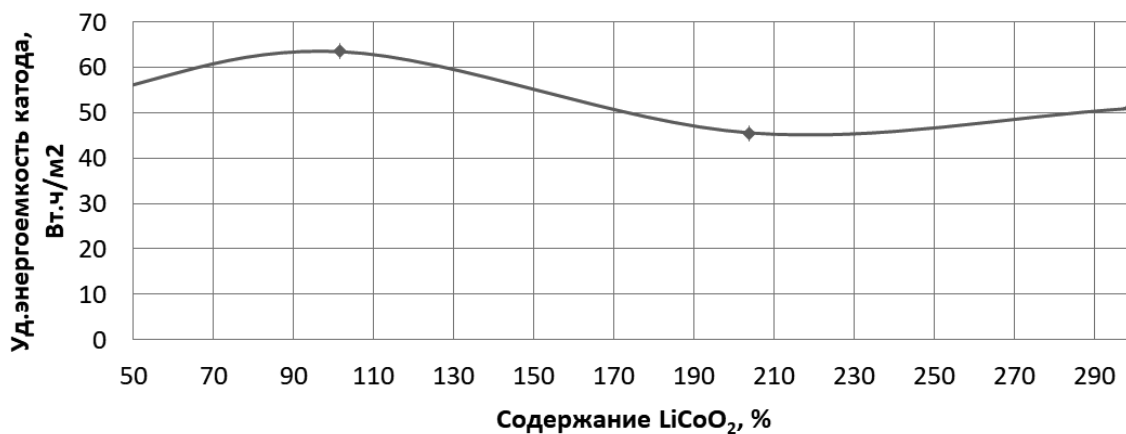
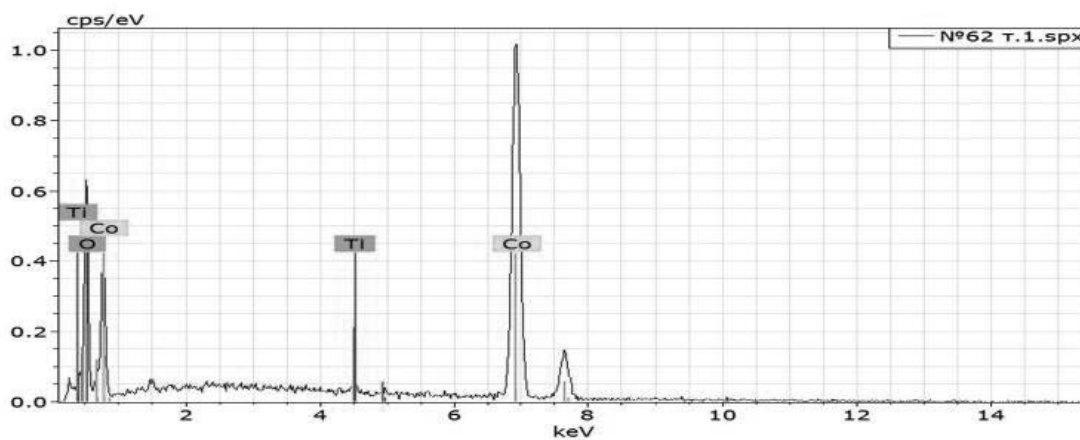
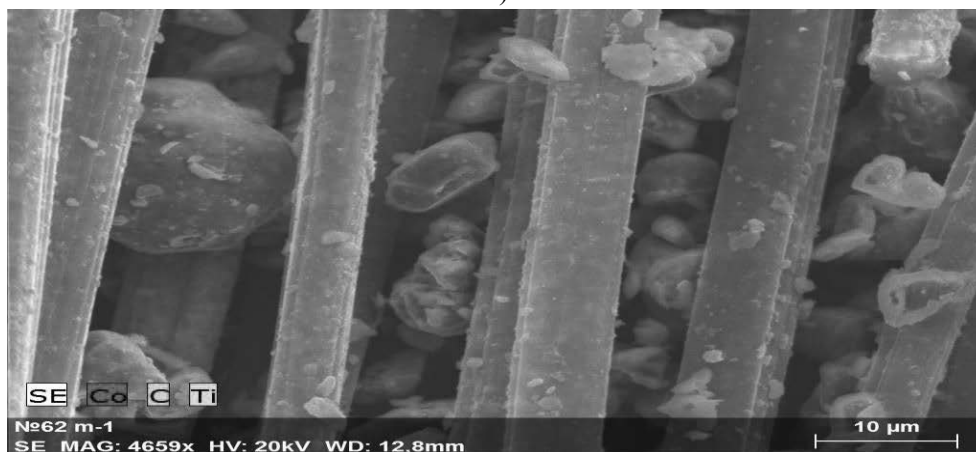


Рис.13. Зависимость удельной энергоёмкости катода от процентного содержания LiCoO<sub>2</sub> в углеродной матрице.



а)



б)

Рис.14. Результаты электронной спектроскопии по исследованию химического состав (а) и снимок с электронного микроскопа распределения химически активного материала в эластичной, модифицированной, углеродной матрице.

В рамках данной работы были изготовлены и исследованы гибридные СКС на основе оксида марганца ( $MnO_2$ ). Удельная энергоёмкость такого гибридного СКС в первую очередь зависит от весового содержания оксида марганца в ячейке (рис. 15).

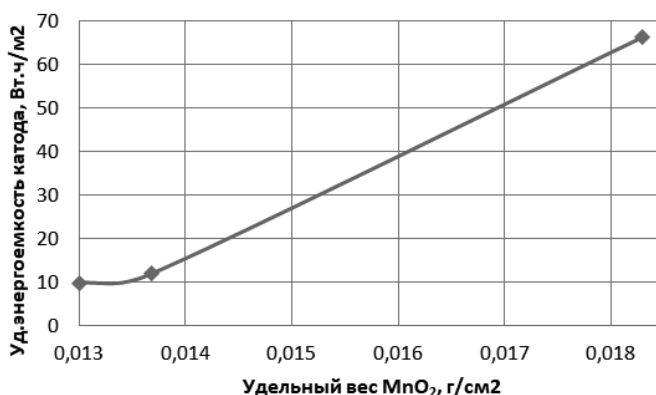


Рис.15. Зависимость удельной энергоёмкости катода от удельного веса  $MnO_2$ .

Из графика на рисунке 15 видно, что увеличение удельного веса оксида марганца в 2 раза способствует увеличению удельной энергоёмкости материала в 7 раз, а так же способствует увеличению рабочего напряжения в 1,8 раз. Удельная энергоёмкость материала гибридного СКС составляет  $66,2 \text{ Вт.ч/м}^2$ .

На рис. 16 представлена диаграмма значений удельных энергоёмкостей материалов разработанных и изготовленных образцов СКС и гибридных СКС [20]:

- сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) –  $14,1 \text{ Вт.ч/м}^2$ ;
- сверхъёмких конденсаторных структур с металлизацией –  $22,5 \text{ Вт.ч/м}^2$ ;
- гибридных СКС основе кобальтата лития ( $LiCoO_2$ ) –  $63,5 \text{ Вт.ч/м}^2$ ;
- гибридных СКС на основе оксида марганца ( $MnO_2$ ) –  $66,2 \text{ Вт.ч/м}^2$ .

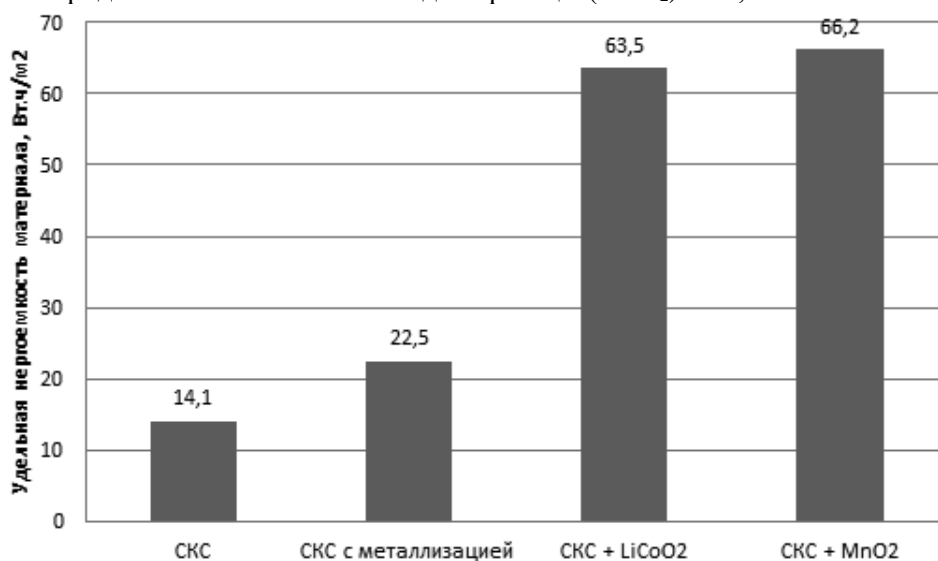


Рис.16. Удельная энергоёмкость материалов изготовленных образцов СКС и гибридных СКС.

## КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан комплекс вакуумных тонкоплёночных нанотехнологий создания электродных материалов для источников тока, позволяющий реализовывать перспективную технологию создания нового поколения электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы с высокоразвитой поверхностью.

2. Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. В этом случае увеличивается число конструктивно–технологических решений, обеспечивающих создание устройств, накапливающих электрическую энергию. Наряду с традиционными ХИТ и СКС появляются конденсаторы с псевдоёмкостью и гибридные конденсаторы, которые интегрируют оба механизма накопления в системе электрической энергии (за счет проведения химических реакций и накопления энергии в двойном электрическом слое)

3. Анализ полученных результатов удельных энергоёмкостей сверхъёмких конденсаторных структур (СКС), сверхъёмких конденсаторных структур с металлизацией, гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью, изготовленных на основе оксида марганца и испытанных в одинаковых условиях, а так же имеющих одинаковую конструкцию и материалы, показывает, что удельные энергоёмкости гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью на основе оксида марганца, имеют значения превышающие удельную энергоёмкость СКС в 4,5 и 4,8 раза соответственно.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Battery University. BU-205: Types of Lithium-ion. [В Интернете] [http://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion).

2. Warner, J. The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types, and Terminology. Elsevier Inc. 2015 г.

2. Q. Xiao, B. Li, F. Dai, L. Yang, M. Cai. Application of Lithium Ion Batteries in Vehicle Electrification. Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies. 2016 г.

3. P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier. Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen. Springer Fachmedien Wiesbaden. 2015 г.

4. Kurzweil, P. Post-Lithium-Ion Battery Chemistries for Hybrid Electric Vehicles and Battery Electric Vehicles. Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles. Elsevier Ltd., 2015 г.

5. J. Dahn, G. M. Ehrlich. Lithium-Ion Batteries. Linden's Handbook of Batteries: 4th edition. McGraw-Hill Companies, 2011 г.

6. Johnson Matthey Battery Systems. Our Guide to Batteries. 2012.

7. M. Hocking, J. Kan, P. Young, C. Terry, D. Begleiter. Welcome to the Lithium-Ion Age: DB Global Markets Research. б.м. : Deutsche Bank, 2016.

8. Козадеров, О. А. Современные химические источники тока: Уч. пособие – 2-е изд., стер. Санкт-Петербург : Лань, 2017. ISBN 978-5-8114-2121-3.

9. Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Перспективы развития мобильной энергетики // Успехи в химии и химической технологии. 2019, т. XXXIII, № 1, с.28-30.

10. Склезнёв А.А. Анализ основных тенденций развития химических источников тока и других накопителей энергии. Отчёт, шифр «ТОК», Москва, 2017

11. Miller JR and Simon P. Materials science: electrochemical capacitors for energy management// Science 2008; 321: 651–2.

12. Xuli Chen, Rajib Paul, Liming Dai. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. National Science Review, Volume 4, Issue 3, May 2017, Pages 453–489. DOI: 10.1093/nsr/nwx009

13. Лебедев Е.А. Разработка процессов формирования и исследование свойств элементов выделения тепла и накопления энергии для термоэлектрических батарей: дисс. канд. тех. наук: 05.27.06: защищена 30.11.2017. -Московский институт электронной техники, Москва, 2017 -184с.



14. Ву Дык Хоан. Исследование и разработка тонкоплёночных многослойных электролитических ячеек: дисс. канд. тех. наук: 05.27.06: защищена 29.06.2017. - Московский авиационный институт, Москва, 2017 -143с.

15. Кукушкин Д.Ю. Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде: дисс. канд. тех. наук: 05.27.06: защищена 23.12.2019. - Московский авиационный институт, Москва, 2019 -149с.

16. V.V. Sleptsov, L.V. Kozhitov, D. G. Muratov, A. V. Popkova, A.V. Savkin, A.O. Diteleva, A.P. Kozlov. Thin film vacuum technologies for a production of highly-capacitive electrolytic capacitors. Journal of Physics Conference Series 1313(26th International Conference on Vacuum Technique and Technology 18–20 June 2019, Saint Petersburg, Russian Federation) · September 2019.

17. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Бурте Э.П., Слепцов В.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Викулова М.А., Никитина Н.В. Модифицированные титановые электроды для накопителей энергии // Электрохимическая энергетика, 2017, №.4, с. 225-234.

18. Громов Д.Г., Гальперин В.А., Лебедев Е.А., Кицюк Е.П. Развитие электрохимических накопителей электрической энергии на основе наноструктур // Нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2015.

19. Табаров Ф.С. Получение и свойства волокнистых углеродных материалов для электродов суперконденсаторов: дисс. канд. тех. наук: 05.16.09: защищена 16.01.2020. – Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 2020 -115с.

20. V V Sleptsov, M N Ushkar, Yu V Zinin, P A Shchur, A O Diteleva, Kyaw Zaw Lwin. Study of the specific energy consumption of universal electrode materials for hybrid ultra-high-volume capacitor systems. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

## MODIFICATION OF ELECTRODE MATERIAL OF POWER SUPPLY BY ION-PLASMA METHOD AT ATMOSPHERIC PRESSURE

А.В.Шведов / seriousash@yandex.ru  
В.В.Слепцов, В.М.Елинсон, А.П.Команов

A.V.Shvedov, V.V.Sleptov, V.M.Elinson, A.P.Komanov

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),  
г. Москва

*В данной работе было рассмотрено применение НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы для обработки углеродного электродного материала суперконденсаторов при атмосферном давлении. Полученные образцы проходили вакуумную пропитку с последующим измерением удельных ёмкостных характеристик.*

*In this paper the use of LF-plasmatron of low-temperature plasma for processing carbon electrode material of supercapacitors at atmospheric pressure is considered. The obtained samples have been vacuum impregnated with subsequent measurement of specific capacity characteristics.*

Ключевые слова: *плазмотрон атмосферного давления, обработка низкотемпературной плазмой, гидрофилизация, суперконденсатор, углеродный электродный материал, вакуумная пропитка ёмкость ячейки.*

Keywords: *plasmatron of atmospheric pressure plasma, low temperature plasma treatment, hydrophilization, supercapacitor, carbon electrode material, vacuum impregnation, cell capacity.*

### ВВЕДЕНИЕ

Современная энергетика претерпевает значительные изменения: постепенный отказ от углеводородов в пользу возобновляемых и экологически чистых источников энергии [1]. Хранение и транспортировка энергии, а также её использование в автономных устройствах, по-прежнему находится в центре внимания передовых исследований и разработок. В настоящее время ведутся активные работы по исследованию химических источников тока, накопителей энергии и новых электродных материалов. К таким разработкам относятся суперконденсаторы, являющиеся развитием электрохимических конденсаторов, использующие эффекты двойного электрического слоя и псевдоёмкости для достижения чрезвычайно высоких значений ёмкости [2]. Несмотря на относительно небольшую энергоёмкость суперконденсаторных ячеек по сравнению с литий-ионными аккумуляторами, они обладают рядом отличительных качеств, к которым относятся низкие внутренние сопротивления и существенно большее число циклов заряд-разряд. Именно поэтому современные разработки в области суперконденсаторов нацелены на увеличение удельной ёмкости для получения накопителя энергии, способного конкурировать с современными аккумуляторами в области электромобилей, «умных» домов, систем альтернативной энергетике и современных электронных устройств [3,4].

Для увеличения удельной ёмкости суперконденсаторов рассматривают применение и модификацию пористых углеродных электродных материалов для получения двойного электрического слоя. Развитие поверхности и добавление примесей играют ключевую роль в увеличении удельной ёмкости и удельной мощности одной

ячейки [5]. Для этих целей активно применяют ионно-плазменную обработку при помощи плазмы атмосферного давления [6, 7].

Большое влияние оказывает взаимодействие электролита с электродным материалом, за счёт которого образуется двойной электрический слой [2]. Для улучшения смачиваемости углеродных материалов большее распространение получают методы, основанные на использовании низкотемпературной плазмы атмосферного давления [8 – 10]. Они позволяют осуществлять гидрофилизацию поверхности обрабатываемого материала без существенного влияния на основной объём материала. Это особенно важно для применения подобных методов к термолабильным материалам, например к полимерам, [11]. Кроме того, отсутствие необходимости создания и поддержания вакуума позволяет использовать данный процесс с минимальными затратами и достаточно просто его интегрировать в уже существующие технологические процессы.

Рассмотрение влияния обработки низкотемпературной плазмой атмосферного давления на пропитку электролитом и полученные удельные характеристики является целью настоящей работы.

### **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Для обработки углеродного электродного материала использовалась экспериментальная установка, в составе которой входит монополярный низкочастотный (НЧ) плазмотрон низкотемпературной плазмы, смонтированный на основу с ЧПУ для прецизионного контроля геометрических параметров обработки (рис 1). Применение ЧПУ обусловлено необходимостью реализации воспроизводимой обработки по всей площади поверхности изделий или подложек, то есть для реализации динамического режима нанесения, в котором выносная головка плазмотрона перемещается равномерно по заданной площади. Данная установка применяется для процессов осаждения из газовой фазы защитных углеродных и фторуглеродных покрытий при атмосферном давлении, за счёт подачи нескольких потоков газов [12].



Рис. 1. Экспериментальная установка низкотемпературной плазмы атмосферного давления.

В настоящей работе применялся плазмообразующий газ аргон. Работа установки осуществлялась в динамическом режиме для равномерной воспроизводимой обработки по всей площади образцов.

В качестве обрабатываемого углеродного материала был выбран Бусофит-УЛ-50 после металлизации при помощи магнетронного вакуумного распыления. Размер образцов

составлял 40x40 мм. Обработанные образцы в кратчайшие сроки отправлялись на вакуумную пропитку для проведения обезвоживания и пропиткой электролитом  $\text{LiClO}_2$  и пропиленкарбонатом или  $\text{LiClO}_4$ , так как после обработки плазмой атмосферного давления наблюдается эффект гидрофобного восстановления [9], нежелательный в данной работе.

Пропитанные образцы обработанного углеродного электродного материала отправлялись на сборку суперконденсаторной структуры (СКС) или химического источника тока (ХИТ). Конструкция сборки показана на рис. 2.

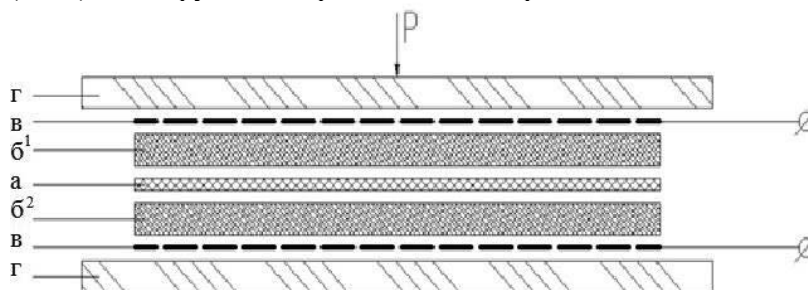


Рис. 2. Принципиальная схема ячейки СКС и ХИТ: а) сепаратор; б) электрод (в случае ХИТ 1 – катод, 2 – анод), в) токоотводящий электрод; г) изолирующий корпус).

Исследования полученных ячеек проводились на лабораторном стенде, который обеспечивает измерение напряжения ячейки с нагрузкой и без нагрузки. При испытаниях осуществляется измерение тока, напряжения и температуры ячейки, а также фиксируются временные параметры. По результатам измерений тока и напряжения в ходе испытания рассчитывается емкость ячейки, его внутреннее сопротивление и сопротивление утечки диэлектрика.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Обработка углеродного материала производилась по следующим технологическим параметрам: расстояние плазматрон-подложка (9 – 18 мм) и скорость обработки (2 – 5 мм/с). Расход аргона составлял  $4 \pm 0,1$  л/мин. В ходе исследования был обработан один электрод с газовой смесью аргон + тетрафторметан ( $\text{Ar} + \text{CF}_4$ ) для оценки влияния состава смеси на удельные характеристики получаемых ячеек. Температура горения газового разряда не превышала 46 – 47°C (рис. 3).

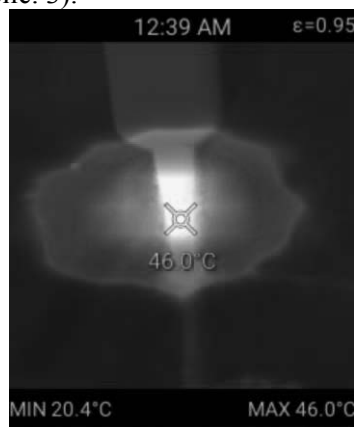


Рис. 3. Термография распределения температуры во время процесса ионно-плазменной обработки.

Обработанные образцы бусофита были упакованы как ячейки СКС и ХИТ с последующим измерением их заряд-разрядных характеристик. Верхний и нижний пороги напряжения зарядки был зафиксирован на 2,5 В и 0,3 В соответственно, ток зарядки 0,3 А.

Полученные результаты представлены в таблице 1, где для сравнения приведены образцы, собранные аналогичным образом, но без обработки плазмой атмосферного давления.

Таблица 1.

Измерения полученных образцов.

| № п/п | СКС/ХИТ | Обработка                                     | Расстояние плазмотрон-подложка, мм | Масса ячейки, г | ESR, Ом | С, Ф (скс/хит) |
|-------|---------|---|------------------------------------|-----------------|---------|----------------|
| 1     | СКС+ХИТ | С двух сторон                                 | 18                                 | 21,77           | 1,65    | 52,6/39,5      |
| 2     | СКС+ХИТ | С двух сторон                                 | 15                                 | 21,86           | 0,704   | 95/61,4        |
| 3     | СКС     | С двух сторон                                 | 12                                 | 27,99           | 0,478   | 95,1           |
| 4     | СКС     | С двух сторон                                 | 9                                  | 24,92           | 2,611   | 51,4           |
| 5     | СКС+ХИТ | Перед металлизацией                           | 12                                 | 19,39           | 3,03    | 26,1/8,6       |
| 6     | СКС+ХИТ | До и после металлизации                       | 12                                 | 25,9            | 1,267   | 78,7/20,8      |
| 7     | СКС+ХИТ | Обработка с SF <sub>4</sub> (10%)             | 12                                 | 22,6            | 1,829   | 59,6/30,9      |
| 8     | СКС     | Обработка с пропиткой коллоидным раствором Ag | 12                                 | 28,64           | 0,163   | 62,8           |
| 9     | СКС     | Обработка с пропиткой коллоидным раствором Ag | 15                                 | 26,95           | 0,486   | 67             |
| 10    | СКС+ХИТ | Без обработки                                 | -                                  | 18,1            | 2,1     | 52             |
| 11    | СКС+ХИТ | Без обработки                                 | -                                  | 19,2            | 2,32    | 49             |
| 12    | СКС     | Без обработки                                 | -                                  | 16,4            | 2,729   | 32             |
| 13    | СКС     | Без обработки                                 | -                                  | 14,6            | 1,56    | 39,7           |

Полученные ячейки обладали повышенной массой за счёт улучшения качества пропитки электролитом. Это позволило незначительно уменьшить удельное внутреннее сопротивление (ESR), а также увеличить ёмкость получаемых ячеек на 15 – 25%. Наибольшее влияние на ёмкость ячеек оказывает расстояние плазмотрон-подложка. По-видимому, это связано с увеличенным энерго вкладом в протекающих газовой разряд и получения большего числа химически активных частиц диссоциации воздуха O, OH, NO, NO<sub>2</sub> [13]. Увеличение расстояния плазмотрон-подложка снижает интенсивность обработки и количество активных частиц, которые рекомбинируют с окружающей атмосферой. Скорость обработки незначительно влияла на получаемые результаты и именно поэтому она не представлена в таблице. Скорее всего, плазма атмосферного давления оказывала влияние исключительно на приповерхностный слой, несмотря на пористую структуру материала и увеличенную продолжительность обработки. Что не помешало увеличению скорости и качества пропитки.

В ходе исследования был проведён эксперимент по предварительной обработке Бусофита перед процессом металлизации методом магнетронного распыления. Предполагалось, что предварительная обработка позволит развить поверхность углеродного электродного материала с последующей фиксацией за счёт процессов металлизации. В первом случае (образец 5) обработка производилась исключительно перед

процессом металлизации, когда в случае образца 6, металлизированный образец повторно проходил обработку низкотемпературной плазмой для гидрофилизации поверхности перед вакуумной пропиткой. Полученные ячейки не сильно отличались по полученным заряд-разрядным характеристикам по сравнению с необработанными образцами. Подобный результат связан с природой протекания низкочастотного дугового газового разряда низкотемпературной плазмы, в которой большее значение имеют химически активные частицы, чем физические процессы. Двойная обработка (образец 6) показала более значительные результаты, схожие с аналогичными образцами полученных без предварительной обработки углеродного материала.

Процесс обработки низкотемпературной плазмой углеродного материала был также рассмотрен с применением  $\text{CF}_4$  (тетрафторметана) в газовой смеси. Данная газовая смесь применяется для проведения травления различных поверхностей, а также для развития поверхностей на полимерных материалах. Ожидалось, что обработка смесью  $\text{Ar}+\text{CF}_4$  при атмосферном давлении позволит провести развитие поверхности и гидрофилизацию за один процесс. Однако, данное решение не принесло существенных результатов, так как для ионизации газовой смеси требовался повышенный энергозатрат, а активные химические группы вступали в реакцию с фтором, что снижало интенсивность обработки и общую эффективность гидрофилизации.

## **ВЫВОДЫ**

В ходе исследований влияния ионно-плазменной обработки низкотемпературной плазмы атмосферного давления углеродного электродного материала было установлено, что процесс обработки позволяет добиться повышения качества вакуумной пропитки без привлечения вакуумных ионно-плазменных методов. Увеличение скорости пропитки, как и увеличение объёма впитанного электролита позволяет снизить внутреннее удельное сопротивление и увеличить ёмкость. При рассмотрении процесса возможна отработка технологии оптимальной для улучшения удельных характеристик без существенного увеличения массы готовых суперконденсаторных ячеек и химических источников тока.

Было показано, что плазма атмосферного давления способствует развитию поверхности, однако не позволяет с такой же эффективностью производить полную модификацию пористого материала внутри его структуры. Возможное решение – обработка при помощи низкотемпературной плазменной струи атмосферного давления с высокой скоростью газового потока для более глубокой обработки материала активными химическими продуктами диссоциации воздуха.

Было исследовано влияние химического состава газовой смеси на проводимую обработку углеродного материала. По результатам обработки, было предложено применения в смеси  $\text{O}_2$  вместо  $\text{CF}_4$  для увеличения количества кислородных групп с целью активации поверхности для повышения качества пропитки электролитом.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Авдеева А.И., Анализ сравнительной эколого-экономической эффективности развития солнечной энергетики по отношению к альтернативным источникам генерации // Colloquium-Journal, N 2-10 (54), 2020 С. 25-28.
2. Vinod Kumar Khanna, CHAPTER 1 Supercapacitors // Flexible Electronics, V. 3, IOP Publishing Ltd, 2019, p. 1-1 to 1-23.
3. Jayesh Cherusseri, Kowsik Sambath Kumar, Nitin Choudhary, Narasimha Nagaiah, Yeonwoong Jung, Tania Roy and Jayan Thomas, Novel Mesoporous Electrode Materials for Symmetric, Asymmetric and Hybrid Supercapacitors // Nanotechnology in press 2019, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab0685>.
4. Wei-Shuo Li, Kai-Chi Chuang, Yi-Shao Li, Jun-Dao Luo, Man-Lin Chang and Huang-Chung Cheng, Enhancement on the characteristics of supercapacitors using surface modification

of sprayed-carbon nanotube thin film electrodes with oxygen plasma treatment // 2019 Jpn. J. Appl. Phys. 58 056502, <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab0aa8>.

5. Nanjundan Ashok Kumar, Jong-Beom Baek, Doped Graphene Supercapacitors // Nanotechnology 26 (2015) 492001 (16pp), doi:10.1088/0957-4484/26/49/492001.

6. I-Chun Cheng, Jian-Zhang Chen and Cheng-Che Hsu, Rapid Atmospheric-pressure-plasma Processed Nanomaterials for Electrochemical Energy Harvesting and Storage Devices, 2016 Progress in Electromagnetic Research Symposium (PIERS), Shanghai, 2016, pp. 954-954.

7. Ching-Feng Fan, Yi-Chia Chien, Cheng-Che Hsu, I-Chun Cheng, Li-Hsien Chien, Flexible reduced graphene oxide supercapacitors processed using atmospheric-pressure plasma jet under various temperatures adjusted by flow rate and jet-substrate distance // Mater. Res. Express 7 (2020) 015602, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab59a2>.

8. M. Laroussi, X. Lu, and M. Keidar, Perspective: The physics, diagnostics, and applications of atmospheric pressure low temperature plasma sources used in plasma medicine // .Appl. Phys. 122, 020901 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4993710>.

9. Amsarani Ramamoorthy, Joseph Mohan, Greg Byrne, Neal Murphy, Alojz Ivankovic and Denis P. Dowling, Achieving Enhanced Fracture Toughness of Adhesively Bonded Cured Composite Joint Systems Using Atmospheric Pressure Plasma Treatments // Michael Thomas and K.L. Mittal (eds.) Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers, 2013 Scrivener Publishing LLC (383-396).

10. P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Forster, W. Vio, Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure // Surface and Coatings Technology 174 –175 (2003) 515–518.

11. Jorda-Vilaplana A, Sanchez-Nacher L, Fombuena V, Garcia-Garcia D, Carbonell-Verdu A. Improvement of mechanical properties of polylactic acid adhesion joints with biobased adhesives by using air atmospheric plasma treatment. J Appl Polym Sci. 2015; 132(32):1-9.

12. A.V. Shvedov, V.M. Elinson, P.A. Shchur and D.V. Kirillov, Optical and mechanical properties of fluorocarbon coatings formed in a matrix mode of deposition using an atmospheric pressure plasmatron // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1313 (2019) 012050, doi:10.1088/1742-6596/1313/1/012050.

13. A von Keudell and V Schulz-von der Gathen, Foundations of low-temperature plasma physics – an introduction // Plasma Sources Sci. Technol. 26 (2017) 113001 (16pp) <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa8d4c>.

## АНТИМИКРОБНЫЕ АНТИАДГЕЗИОННЫЕ ФТОРУГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

## ANTIMICROBIAL ANTIADHESION FLUOROCARBON COATINGS FORMED IN TRANSITION PROCESSES USING TWO-COMPONENT GAS MIXTURES

В.М.Елинсон<sup>1</sup> / vm\_e@mail.ru

П.А.Щур<sup>1</sup> / shur-pavel@mail.ru

Е.А.Дешева<sup>2</sup> / deshevaya@imbp.ru

V.M. Elinson, P.A. Shchur, E.A. Deshevaya

<sup>1</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва.

<sup>2</sup>Институт медико-биологических проблем РАН, г. Москва

*Рассматриваются результаты исследования грибостойкости и оптические характеристики наноструктурированных фторуглеродных пленок, обладающих антимикробными антиадгезионными свойствами при формировании их в условиях переходных процессов при использовании двухкомпонентных фторуглеродных газовых смесей ( $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ ).*

*The results of studies of the fungus resistance and optical characteristics of nanostructured fluorocarbon films with antimicrobial release properties under transient conditions using two-component fluorocarbon gas mixtures ( $CF_4 + C_6H_{12}$  and  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ ) are considered.*

Ключевые слова: ионно-плазменные технологии, антимикробные покрытия, фторуглеродные покрытия, полимерные материалы, солнечные батареи, оптические свойства.

Key words: ion-plasma technologies, antimicrobial coatings, fluorocarbon coatings, polymeric materials, solar panels, optical properties.

### ВВЕДЕНИЕ

Возможности создания полимерных материалов с широким диапазоном физико-химических свойств привели к успешному использованию их в микроэлектронике, радиотехнике, аэрокосмическом комплексе и др. в качестве конструкционных материалов, компонентов политроники, дискретных компонентов. Одной из основных эксплуатационных характеристик, ограничивающих применение изделий из полимерных материалов, является низкая стойкость к биодеструкции [1,2].

Наиболее остро данная проблема стоит при использовании прозрачных материалов при создании солнечных батарей, которые с течением времени при взаимодействии с окружающей средой ухудшают свои оптические и функциональные характеристики [3]. Такие материалы должны обладать высоким пропусканием в видимом диапазоне длин волн, гидрофобными свойствами, а также способностью к самоочищению [4, 5]

Известно [6], что ключевой стадией формирования биопленок, с которыми связан процесс биодеструкции, является адгезия одиночных микробных клеток микроорганизмов на поверхности полимеров. Далее образуются микроколонии, затем появляется экзоматрикс и постепенно образуется зрелая биопленка с номадами. Для удаления сформированной биопленки в настоящее время одним из методов является использование биоцидных веществ и материалов.



Для того чтобы исключить протекание указанных процессов в работах [7-9] были предложены барьерные слои на основе наноструктурированных фторуглеродных пленок, обладающих антимикробными антиадгезионными свойствами.

Антиадгезионные свойства наноструктурированных фторуглеродных пленок определяются двумя факторами: воздействием фтора и образованием специфического рельефа поверхности, при котором расстояние между пиками неоднородности меньше диаметра клеток микроорганизмов. Такой нанорельеф образуется на поверхности полимеров в условиях переходных процессов (переход от нанесения пленок к их травлению) при использовании двухкомпонентных газовых смесей, содержащих компонент для нанесения пленок ( $C_6H_{12}$ ) и компонент для травления пленок ( $CF_4$  или  $C_4F_8$ ). Также данные покрытия могут быть использованы для создания гидрофобных и супергидрофобных поверхностей на полимерных материалах [10]

Использование  $C_4F_8$  обусловлено его технологической безопасностью, нетоксичностью, так как он обладает циклической молекулярной структурой.  $C_4F_8$  широко используется для травления Si и  $SiO_2$  [11-13], а также в технологии создания элементов микроэлектроники [1,15], в частности в Bosh-процессах [14,15].

Целью данной работы является исследование грибостойкости и оптических характеристик наноструктурированных фторуглеродных покрытий, сформированных ионно-плазменным методом на поверхности различных полимерных материалов при использовании фторуглеродных газовых смесей ( $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ )

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Формирование барьерных слоев проводилось на вакуумной установке УВН71-ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов ИИ-4-0.15. На первом этапе с помощью одного источника ионов производилась обработка поверхности полимера с помощью ионов тетрафторметана ( $CF_4$ ) в течение 30 минут для очистки поверхности, улучшения адгезии фторуглеродной пленки, а также создания предварительного нанорельефа. На втором этапе с помощью второго источника ионов наносилась фторуглеродная плёнка с использованием двухкомпонентных газовых смесей  $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  с различным соотношением компонентов.

В качестве модельных полимеров были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), как одни из наиболее используемых полимеров в авиации, космонавтике, электронике и медицине [1,2,9]. ПЭТФ является одним из широко используемых материалов для оптических структур. Также материал в настоящее время нашел широкое распространение в качестве основы для производства конденсаторов нового поколения, корпусов изделий, упаковочных материалов, лабораторной посуды.

Исследования грибостойкости ПЭТФ и ПТФЭ, а также ПЭТФ и ПТФЭ, модифицированных наноструктурированными фторуглеродными покрытиями, были проведены по ГОСТ 9.049 – 91.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты исследования грибостойкости сформированных фторуглеродных покрытий на модельных полимерных материалах представлены в таблице 1. На любых представленных полимерных материалах формирование фторуглеродных покрытий из двухкомпонентной газовой смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  приводит к увеличению антифунгальной активности, что проявляется в снижении для ПЭТФ баллов грибостойкости с 2 (исходный) до 0 баллов. Похожая зависимость наблюдается для ПТФЭ, при которой происходит увеличение грибостойкости с 2-3 баллов до 0.

Таблица 1.

Грибостойкость модельных полимерных материалов с нанесенным фторуглеродным покрытием из двухкомпонентной газовой смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$

| Обработка                   |            | Грибостойкость  |      |   |
|-----------------------------|------------|-----------------|------|---|
|                             |            | ПЭТФ            | ПТФЭ |   |
| Исходный                    |            | 2               | 2-3  |   |
| Обработка $CF_4$ , 30 минут |            | 1               | 1    |   |
|                             | $CF_4$ (%) | $C_6H_{12}$ (%) |      |   |
| Обработка $CF_4$ , 30 мин.  | 0          | 100             | 1    | 2 |
|                             | 10         | 90              | 0    | 1 |
|                             | 25         | 75              | 0-1  | 0 |
|                             | 40         | 60              | 0    | 0 |
|                             | 60         | 40              | 1    | 0 |
|                             | 70         | 30              | 1    | 0 |
|                             | 100        | 0               | 1    | 1 |

Отличительной особенностью использования двухкомпонентной газовой смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  является наличие области переходных процессов, которая проявляется при 30-60%  $CF_4$  в газовой смеси. Данная область сочетает в себе ряд специфических характеристик [7-9], которые в совокупности приводят к появлению у поверхности антиадгезионных по отношению к микроорганизмам свойств, что в свою очередь приводит к увеличению грибостойкости. Данное явление представлено в таблице 1, на которой видно, что на образцах ПЭТФ, ПТФЭ при формировании на их поверхности фторуглеродного покрытия, сформированного в области переходных процессов, отсутствует адгезия микробных клеток (0 баллов).

Предварительная обработка полимерных материалов также играет значительную роль. Данная обработка ионами  $CF_4$ , по-видимому, может изменить рельеф поверхности и сдвинуть область эффективных параметров (антифунгальной активности) у сформированных покрытий поверх наноструктурированной поверхности.

При использовании двухкомпонентной фторуглеродной газовой смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  (таблица 2) также проявляется улучшение антифунгальных свойств на ПЭТФ при нанесении покрытий с различным содержанием  $C_4F_8$  в смеси. При этом полное отсутствие роста грибов наблюдается при наибольшем содержании фтора в газовой смеси, при котором возможно нанесение покрытия, а именно при 60%  $C_4F_8$  в газовой смеси. При большем содержании октафторциклобутана в газовой смеси происходят процессы травления [16].

Таблица 2.

Грибостойкость ПЭТФ с нанесенным фторуглеродным покрытием из двухкомпонентной газовой смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$

| Образец                     |                                    | Грибостойкость |
|-----------------------------|------------------------------------|----------------|
| Исходный ПЭТФ               | -                                  | 2-3            |
| Обработка $CF_4$ , 30 минут | -                                  | 2              |
| Обработка $CF_4$ , 30 мин.  | $C_4F_8$ (0%) + $C_6H_{12}$ (100%) | 1              |
|                             | $C_4F_8$ (10%) + $C_6H_{12}$ (90%) | 1              |
|                             | $C_4F_8$ (25%) + $C_6H_{12}$ (75%) | 1              |
|                             | $C_4F_8$ (40%) + $C_6H_{12}$ (60%) | 1              |
|                             | $C_4F_8$ (60%) + $C_6H_{12}$ (40%) | 0              |

При использовании  $CF_4 + C_6H_{12}$  или  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  можно достичь антифунгальных свойств (0 баллов), однако содержание фторсодержащего компонента в газовых смесях при этом различно.

В таблице 3 и 4 приведены интегральные значения пропускания в видимом диапазоне длин волн (380-780 нм) фторуглеродных покрытий на ПЭТФ для газовых смесей  $CF_4 + C_6H_{12}$  или  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  соответственно.

Таблица 3

Интегральные коэффициент пропускания для ПЭТФ, модифицированного фторуглеродной плёнкой из смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$

| Образец                          | Т, % |
|----------------------------------|------|
| Исходный ПЭТФ                    | 89,7 |
| Обработка $CF_4$ , 30 мин.       | 85,5 |
| $CF_4$ (0%) + $C_6H_{12}$ (100%) | 40,4 |
| $CF_4$ (10%) + $C_6H_{12}$ (90%) | 42   |
| $CF_4$ (25%) + $C_6H_{12}$ (75%) | 41,1 |
| $CF_4$ (40%) + $C_6H_{12}$ (60%) | 44,8 |
| $CF_4$ (60%) + $C_6H_{12}$ (40%) | 76   |
| $CF_4$ (75%) + $C_6H_{12}$ (25%) | 80   |
| $CF_4$ (90%) + $C_6H_{12}$ (10%) | 81,1 |

Значение показателя пропускания при формировании покрытия с малым содержанием тетрафторметана уменьшается практически в 2 раза по сравнению с показателем чистого ПЭТФ. При увеличении содержания  $CF_4$  до 60% в газовой смеси значение пропускания соответствует 76%, при дальнейшем увеличении содержания – значения пропускания модифицированного ПЭТФ практически приближаются к исходным значениям без покрытия.

Таблица 4

Интегральные оптические коэффициенты для ПЭТФ, модифицированного фторуглеродной плёнкой из смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$

| Образец                            | Т, % |
|------------------------------------|------|
| Исходный ПЭТФ                      | 89,7 |
| Обработка $CF_4$ , 30 мин.         | 85,5 |
| $C_4F_8$ (0%) + $C_6H_{12}$ (100%) | 40,4 |
| $C_4F_8$ (10%) + $C_6H_{12}$ (90%) | 40,6 |
| $C_4F_8$ (25%) + $C_6H_{12}$ (75%) | 35,8 |
| $C_4F_8$ (40%) + $C_6H_{12}$ (60%) | 37,8 |
| $C_4F_8$ (60%) + $C_6H_{12}$ (40%) | 75,2 |
| $C_4F_8$ (75%) + $C_6H_{12}$ (25%) | 79   |
| $C_4F_8$ (90%) + $C_6H_{12}$ (10%) | 80,1 |

Характер зависимости коэффициента пропускания для ПЭТФ с покрытием, сформированных с помощью газовой смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  имеет схожую зависимость. При 60% содержании  $C_4F_8$  в газовой смеси пропускание достигает приемлемых для использования в составе солнечных батарей – 75,2 %.

При формировании фторуглеродных покрытий с содержанием  $C_4F_8$  и  $CF_4$  менее 40% интегральные коэффициенты пропускания в видимом диапазоне длин волн имеют значения менее 45%, что связано с ростом поглощения данных покрытий из-за большего весового содержания углерода в плазмообразующей смеси.

Дальнейшие исследования наноструктурированных фторуглеродных покрытий будут связаны с исследованиями механической стойкости к атмосферным явлениям и проверке способности покрытия к самоочищению от песка и пыли с целью успешного и эффективного использования в качестве защитных слоев солнечных батарей.

## **ВЫВОДЫ**

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Показана возможность формирования наноструктурированных фторуглеродных покрытий с антиадгезионными свойствами по отношению к микроорганизмам с использованием двухкомпонентных газовых смесей  $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ .

2. Покрытия, сформированные при содержании  $C_4F_8$  и  $CF_4$  от 60%, имеют значения интегральных коэффициентов пропускания более 75%, что позволяет использование данных покрытий в элементах политроники, а также в качестве защитных слоев солнечных батарей.

3. Данные экспериментальные методы могут быть реализованы для проектирования самоочищающихся поверхностей на различных полимерных материалах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Organics Electronics Materials, Processing, Device and Applications. Franky So 2010, Taylor & Francis Group, NW, p.296.

2. Shah A.A., Hasan F., Hammed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.*, 2008, 26(3), 246-265

3. Lysander T. Ashlock, Harold Mukamal, William H. White // Transparent, abrasion resistant coating compositions. United States patent US4571365A, 1982.

4. Priyadarshini B. G., Sharma A. K. Design of multi-layer anti-reflection coating for terrestrial solar panel glass // *Bulletin of Materials Science*. – 2016. – Т. 39. – №. 3. – С. 683-689.

5. Heckenthaler T. et al. Self-Cleaning Mechanism: Why Nanotexture and Hydrophobicity Matter // *Langmuir*. – 2019. – Т. 35. – №. 48. – С. 15526-15534.

6. L.V. Didenko, G.A. Avtandilov, T.A. Smirnova, N.V. Shevlyagina, V.N. Tsarev, I.Yu. Lebedenko, V.M. Elinson, I.G. Tiganova, Yu.M. Romanova. Study of the processes for colonization and persistence of microorganisms on artificial materials of medical appointment. *Russian J. of Microbiology, epidemiology and immunobiology*, 2015, 5, с.64-69

7. Elinson V.M., Didenko L.V., Shevlyagina N.V., Avtandilov G.A., Ghaidarova and Lyamin A.N. Colonization by *Staphylococcus aureus* of Nano-Structured Fluorinated surfaces, Formed by Different Methods of Ion-Plasma Technology. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, vol. 162, #1, Microbiology and Immunology, pp 71-74

8. V. M. Elinson, P. A. Shchur, D. V. Kirillov, A. N. Lyamin, O. A. Silnitskaya, 2018, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, Vol. 12, No. 2, 357–360, DOI: 10.1134/S1027451018020246

9. V M Elinson, P A Shchur and O A Silnitskaya. «Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology», IOP Publishing Ltd *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1121, conference 1, pp 1-3

10. Лямин А.Н., Елинсон В.М., Щур П.А., Хазиев Б.С. // «Вакуумное ионно-плазменное формирование супергидрофобных антимикробных полимерных материалов», Сборник научных трудов 13-ой международной конференции «Высокие медицинские технологии XXI века», Испания, Бенидорм, 2014, с.17

11. Doh, H., Kim, J., Lee, S., & Whang, K. (1996). *Mechanism of selective SiO<sub>2</sub>/Si etching with fluorocarbon gases (CF<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) and hydrogen mixture in electron cyclotron resonance plasma etching system. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(5), 2827–2834. doi:10.1116/1.580231

12. Bates, R. L., Stephan Thamban, P. L., Goeckner, M. J., & Overzet, L. J. (2014). *Silicon etch using SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar gas mixtures. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 32(4), 041302. doi:10.1116/1.4880800

13. Metzler, D., Li, C., Engelmann, S., Bruce, R. L., Joseph, E. A., & Oehrlein, G. S. (2016). Characterizing fluorocarbon assisted atomic layer etching of Si using cyclic Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and Ar/CHF<sub>3</sub> plasma. *The Journal of Chemical Physics*, 146(5), 052801. doi:10.1063/1.4961458

14. Амиров И.И., Алов Н.В. «Формирование микроструктур на поверхности кремния во фторсодержащей плазме в циклическом процессе травление/пассивация» // *Химия высоких энергий*, 2008, том 42, №2, сс. 164-168

15. Amirov I.I., Shumilov A.S., Kupriyanov A.N., Lukichev V.F. Modelling of plasma reactive ion etching of ultra-high aspect ratio Si trenches // “Micro- and nanoelectronics – 2009”. 2009, Moscow-Zvenigorod, Russia. Book of abstracts, O3-22

16. В.М. Елинсон, П.А. Щур, О.А. Сильницкая «Исследование параметров рельефа наноструктурированных фторуглеродных покрытий, сформированных из плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  на полиэтилентерефталате» // Сборник научных трудов XIII Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Москва, 2018, с. 175-180

## **ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ФОРВАКУУМНОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ОТРАБОТКИ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ PLASMA-DYNAMIC SETUPS OF FOREVACUUM PRESSURES FOR DEVELOPMENT OF BEAM-PLASMA TECHNOLOGIES**

**Т.М.Васильева**, (ORCID: 0000-0001-6103-6195) / tmvasilieva@gmail.com

**Йе Хлаинг Хтун**, / yehlainghtun@phystech.edu

**АунгЧжо У** / aungkyaw@phystech.edu

**И.С.Злобин** / zlobin.is@phystech.edu

**В.В.Гараева** / garaewa.nika@yandex.ru

**Т.М. Vasilieva** (ORCID: 0000-0001-6103-6195)

**Ye Hlaing Htun, Aung Kyaw Oo, I.S.Zlobin, V.V. Garaeva**

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный, Московская обл.

*Описаны экспериментальные установки, формирующие потоки сильнонеравновесной химически активной плазмы чистых газов, парогазовых смесей и аэрозолей инжекцией дорелятивистских электронных пучков в указанные плазмообразующие среды. Продемонстрированы возможности применения таких установок для обработки пучково-плазменных производственных и аэрокосмических технологий. В зависимости от решаемых научных и инженерных задач полное давление в плазменном потоке варьировалось в диапазоне 0,1-100 Торр, а его скорость – в диапазоне чисел Маха от нуля до 2,5.*

*Experimental setups forming streams of strongly non-equilibrium chemically active plasmas of pure gases, gas-vapor mixtures and aerosols by injection of sub-relativistic electron beams into above plasma generating media are described. Possible applications of these setups for development of industrial and aerospace beam-plasma technologies are presented. Depending on the scientific or engineering problems to be settled the total pressure of the plasma stream is within the range 0,1-100 Torr and stream velocity could vary from Mach number equal to zero up to 2,5.*

Ключевые слова: *электронно-пучковая плазма, потоки низкотемпературной плазмы, плазменные технологии.*

Key words: *electron-beam plasma, flows of low-temperature plasma, plasma technologies.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

В МФТИ разработаны и успешно эксплуатируются плазменные установки, в которых плазма генерируется инжекцией концентрированных электронных пучков (ЭП) в

плотную среду. Этой средой могут служить газы, пары органических и неорганических веществ, парогазовые смеси, а также аэрозоли, содержащие диспергированные жидкости и порошки различных веществ. С использованием пучково-плазменных систем были решены различные задачи применительно к производственным [1] и аэрокосмическим [2] технологиям. В последнее время усилия разработчиков направлены на создание установок, в которых перечисленные выше плазмообразующие среды представляют собой однофазные или гетерофазные потоки, что позволяет существенно расширить спектр решаемых задач, как фундаментальных, так и прикладных.

Характерной особенностью этих установок является то, что в диапазоне форвакуумных давлений газа электронно-пучковая плазма (ЭПП) является сильно неравновесной и обладает высокой химической активностью даже при низких, вплоть до комнатной, температурах. Движение плазмообразующей среды дополнительно интенсифицирует процессы как в самой плазме, так на поверхности объектов, если таковые помещены в плазменный поток. Все это делает плазмодинамические установки на основе ЭПП эффективным инструментом в разработке новых технологий.

Разнообразие способов формирования плазменного потока определяет следующую классификацию пучково-плазменных систем.

1. Установки, в которых плазма возбуждается в свободных струях или в потоках, заполняющих канал и контактирующих с его стенками.

2. И свободные плазменные струи, и течения плазмы в каналах могут быть однофазными (например, потоки газов и парогазовых смесей), или гетерофазными, содержащими частицы конденсированной дисперсной фазы (капли жидкости или порошки).

3. Скорость свободных струй может достигать сверхзвуковых значений с числами Маха вплоть до  $M \approx 2,5$ . Потоки, заполняющие канал, очевидно, являются дозвуковыми.

Ниже будут описаны некоторые конструкторские решения различных типов и эксперименты, проводившиеся на этих установках с целью отработки пучково-плазменных технологий.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Рис. 1 иллюстрирует принцип генерации ЭПП и работу плазмодинамической установки с одной из простейших версий рабочей камеры, использовавшейся, в частности, при отработке плазменно-стимулированной конверсии углеводородов. Плазма генерируется тонким ЭП (3), формируемым размещенной в высоковакуумной камере (2) электронно-лучевой пушкой (1). Пучок инжектируется в заполняемую газом рабочую камеру (6) через выводное устройство (ВУ), в качестве которого использовано газодинамическое окно (4). Внутри рабочей камеры размещается реакционная камера (5), представляющая собой отрезок трубы, один конец которой соединен с системой вакуумной откачки, а второй конец остается открытым: через него в трубу поступает газ из рабочей камеры и инжектируется ЭП для возбуждения плазмы. Предусмотрена подача дополнительных компонентов плазмообразующей среды непосредственно в реакционную камеру: газообразные и/или паровые добавки подавались через специальные сопла, а жидкие добавки – с помощью форсунок различных типов. Установка была разработана как автоматически управляемая система с диагностическим комплексом, отображающим и обрабатывающим данные о режимах работы реактора.

Контроллер ЭП поддерживает работу электронной пушки и источника высокого напряжения, поддерживая ток пучка и ускоряющее напряжение в соответствии с заданными установками. Давление остаточного газа в камере высокого вакуума  $P_{ВВК}$  постоянно контролируется измерителем давления, чтобы предотвратить повреждение пушки при превышении максимально допустимого значения (около  $10^{-5}$  Торр для используемой пушки). Давление  $P_{ВВК}$  зависит от натекания в нее газа  $G_{ВУ}$  через выводное окно; эта утечка компенсируется вакуумным насосом (на схеме не показан).

Основным элементом системы подачи газа является многоканальный контроллер, который управляет клапанами различных типов на вакуумных магистралях и на трубопроводах, подающих плазмообразующие газы. Он сохраняет и отображает предустановленные расходы плазмообразующих газов  $G_1$  и  $G_2$ , давление в рабочей камере  $P_{РК}$ , а также состояние клапана, который контролирует скорость откачки рабочей камеры  $G_0$ . В результате, в реакционной камере удастся поддерживать динамический вакуум в форвакуумном диапазоне давлений и сформировать поток смеси газов заданного компонентного состава или поток аэрозоля; инжекция ЭП вдоль реакционной камеры превращает эти потоки в плазму.

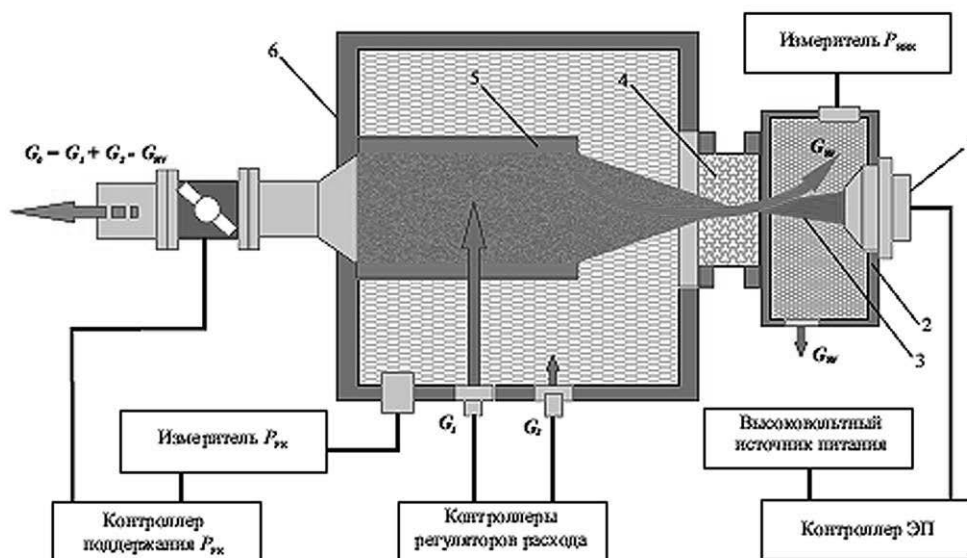


Рис.1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

Рис. 2 иллюстрирует генерацию плазмы в свободной газовой струе, которая формируется соплом (3) в рабочей камере (2) большого размера. На рисунке схематично изображен вариант установки со сверхзвуковым соплом с центральным телом, конструктивно объединенным с ВУ. Плазмообразующий газ подается в форкамеру сопла и откачивается из рабочей камеры высокопроизводительным форвакуумным насосом. Для торможения сверхзвукового потока на входе в вакуумную магистраль установлен конфузор (6). Плазма возбуждается в реакционной зоне (5), куда могут инжектироваться жидкости или порошки, которые распыляются газовой струей (4).

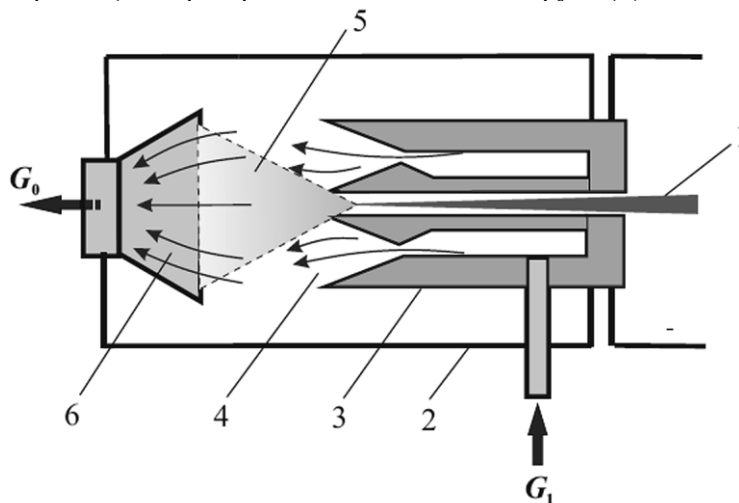


Рис.2. Генерация сверхзвуковой плазменной струи в свободном пространстве.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Варианты разработанных плазмодинамических установок, режимы их работы и параметры генерируемых плазменных потоков иллюстрируются нижеследующими Таблицами:

|                   | Электронный пучок |         |  | Плазмообразующая среда |                               |  |  |
|-------------------|-------------------|---------|--|------------------------|-------------------------------|--|--|
|                   | Энергия, кэВ      | Ток, мА | Режим работы   | Полное давление, Торр  | Скорость потока, (в числах М) | Состав   |  |
|                   |                   |         |  |                        |                               | Основной газ   | Добавки  |
| Течения в каналах | 20-40             | 0,2-20  | Непрерывный. Импульсный. Импульсно-периодический<br>Сканирование по x, y, z. | 0,1-20                 | 0-1,0                         | Воздух, азот, кислород, аммиак, SF <sub>6</sub> , инертные газы, газообразные углеводороды | Газообразные и жидкие углеводороды, пары воды и органических веществ, порошки углерода, полимеров и биополимеров |

|           | Электронный пучок |         |                                      | Плазмообразующая среда |                               |   |  |
|-----------|-------------------|---------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------|---|--|
|           | Энергия, кэВ      | Ток, мА | Режим работы                         | Полное давление, Торр  | Скорость потока, (в числах М) | Состав                                      |  |
|           |                   |         |                                      |                        |                               | Основной газ                                | Добавки  |
| Свободные | 30-60             | 1-100   | Непрерывный. Импульсно-периодический | 1,0-100                | 1,0-2,5                       | Воздух, кислород, газообразные углеводороды | Газообразные и жидкие топлива, специальные порошкообразные присадки. |

## ОБСУЖДЕНИЕ

На описанных выше плазмодинамических установках проводились эксперименты, связанные с производственными и аэрокосмическими технологиями. Дозвуковые течения в цилиндрических каналах характерны для модельных пучково-плазменных реакторов проточного типа, на которых отрабатывались следующие производственные технологии:

- синтез функциональных слоев на поверхности различных органических и неорганических материалов [3];
- управляемая деструкция полимеров и биополимеров с целью получения ценных продуктов и полупродуктов [4];
- синтез гибридных материалов и материалов со специальными биологическими свойствами [5];
- конверсия газообразных и жидких углеводородов;
- модификация углеродных материалов, в том числе двумерных, с целью придания им новых электрических, механических и теплофизических свойств [6].

Свободные плазменные струи использовались в экспериментах по управлению обтеканием тел сверхзвуковыми воздушными потоками и плазменно-стимулированному горению авиационных топлив. Горение газовых и газожидкостных смесей изучалось как в



свободных плазменных потоках, так и в замкнутых объемах при течении таких смесей в каналах различной геометрии.

## **ВЫВОДЫ**

Многочисленные эксперименты, проведенные с использованием пучково-плазменных систем форвакуумного давления, показали, что плазодинамические установки такого типа эффективны для изучения широкого спектра плазменно-стимулированных физических и химических процессов в газовой фазе и на границе контакта плазма-поверхность. Форвакуумный диапазон рабочих давлений обеспечивает получение сильнонеравновесной химически активной плазмы в широком диапазоне условий пучково-плазменного воздействия на плазмообразующие среды различного химического и фазового состава, что позволяет рассматривать потоки газов, парогазовых смесей и аэрозолей, активированные электронным пучком, как основу новых производственных и аэрокосмических технологий.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. M. Vasiliev, T. Vasilieva. Beam plasmas: materials production. In: Encyclopedia of Plasma Technology. Ed. by J. Leon Shohet // Taylor & Francis Inc., USA, 2017, P. 152-166.
2. Ёе Хлаинг Хтун, Аунг Чжо У, Васильев М.Н. Генерация приповерхностной электронно-пучковой плазмы. VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. 10-15 сентября 2018 г., Иваново, Россия. Сборник трудов. С. 154-156.
3. Т.М. Vasilieva, V.V. Garaeva, I.S. Zlobin. Hybrid plasma generators for plasma chemical materials processing // 12th International Conference on Plasma Assisted Technologies (12ICPAT), 2-5 September, 2019, Yalta, Crimea, Russian Federation, P. 13-15.
4. T. Vasilieva, A. Sigarev, D. Kosyakov, N. Ul'yanovskii, E. Anikeenko, D. Chuhchin, A. Ladesov, Aung Myat Hein, V. Miasnikov. Formation of low molecular weight oligomers from chitin and chitosan stimulated by plasma-assisted processes // Carbohydrate Polymers, 2017, 163, P. 54-61.
5. Т.М. Васильева, М.Н. Васильев, В.В. Гараева, И.С. Злобин, ЗауЙеМьинт, Кхин Маунг Хтау, Хтет Вэй Ян Чжо, Хтет Ко Ко Зау. Гибридная плазма – перспективы применения для медицины и биологии // Известия высших учебных заведений. Физика, 2019, 62, 11, С. 123-131.
6. M. Rybin, A. Pereyaslavtsev, T.Vasilieva, V. Myasnikov, I. Sokolov, A. Pavlova, E. Obraztsova, A. Khomich, V. Ralchenko, E. Obraztsova. Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment // Carbon, 2016, 96, P. 196-202.

## ВАКАНСИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ РАЗВИТИЯ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ КРИСТАЛЛОВ И ТОНКИХ ПЛЁНОК ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОТОКА ЧАСТИЦ

### VACANCY MECHANISMS OF MORPHOLOGICAL INSTABILITY OF CRYSTALLINE THIN FILMS UNDER THE INFLUENCE OF PARTICLE FLOW

А.В.Редьков, С.А.Кукушкин / avredkov@gmail.com

A.V.Redkov, S.A.Kukushkin

Институт Проблем Машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург

*В работе рассмотрено возникновение морфологической неустойчивости кристаллической поверхности и тонких пленок под воздействием потока частиц. Возникновение вызвано наличием вакансий в объеме кристалла, которые могут диффундировать к поверхности. Показано, что описанный эффект может вызывать появление шероховатости и волнистости на поверхности кристалла с характерными масштабами, определяемыми свойствами потока частиц. Получено аналитическое выражение для критерия возникновения неустойчивости и описаны различные последствия развития неустойчивости. Результаты могут быть использованы для оценки условий роста тонких плёнок, при которых поверхность устойчива к возникновению шероховатости по вакансионному механизму.*

*The paper considers the appearance of morphological instability of the crystalline surface and thin films under the influence of a particle flow. The appearance is caused by the presence of vacancies in the bulk of the crystal, which can diffuse to the surface. It is shown that the described effect can cause the appearance of roughness and waviness on the crystal surface with characteristic scales determined by the particle flow. An analytical expression is obtained for the criterion for the occurrence of instability. The results can be used to assess the growth conditions of thin films under which the surface is resistant to roughness by the vacancy mechanism.*

Ключевые слова: вакансия, кристалл, разрушение, морфологическая неустойчивость.

Keywords: vacancy, crystal, destruction, morphological instability.

Ввиду широкого применения различных кристаллических покрытий и тонких пленок в промышленности и технологии, представляется важным изучение процессов, которые приводят к изменению их морфологии и разрушению. Подобные процессы могут проходить вследствие различных внешних факторов: нагрева, лазерного излучения, механической нагрузки. Помимо перечисленных факторов, в вакуумно-физических установках большую роль также могут играть пучки ионов, молекул, или иных частиц, падающих на поверхность. Их исследованию также посвящено большое количество работ [1,2] Отметим, что при изучении воздействия пучка частиц на поверхность обычно рассматривают частицы высоких энергий, в диапазоне 0.1 - 100 кЭв [3], которые значительно превышают энергии связей в кристалле (единицы эВ). Выбор этого диапазона обусловлен тем, что при столкновении таких частиц с поверхностью эффективно происходит нагрев, «выбивание» атомов из поверхности [3], образование в объеме различных дефектов и др. Однако, в [4] было показано, что и низкоэнергетичные частицы могут оказывать существенное влияние на морфологию поверхности. Так в [4] было продемонстрировано, что под действием потока частиц с низкой энергией, сопоставимой с энергией активации миграции вакансий (доли-единицы эВ), может происходить дрейф

вакансий к поверхности к месту падения пучка за счет последовательных перескоков, вызванных вакансионно-фононным взаимодействием (рис. 1). Такой механизм может привести к постепенному изменению рельефа поверхности даже при эффективном охлаждении образца и малых интенсивностях пучка.

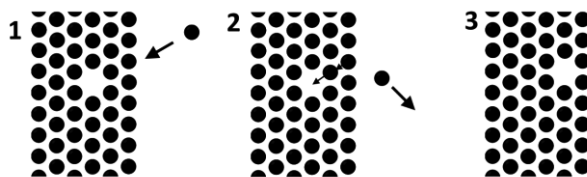


Рис. 1. Вакансионный механизм дрейфа вакансий к поверхности кристалла под воздействием падающих частиц, предложенный в [4].

В настоящем докладе приведены расширенные результаты по анализу этого процесса и показано, что предложенный в [4] вакансионный механизм может в некоторых случаях привести к росту сколь угодно малых возмущений на поверхности тонкой пленки или кристалла, и таким образом, привести к развитию шероховатости, а в других случаях, наоборот, приводит к сглаживанию поверхности. Рассмотрено изменение морфологии поверхности кристаллических тел как под локальным воздействием пучка низкоэнергетических частиц, так и при равномерном облучении всей поверхности кристалла. Показано, что такое изменение может происходить вследствие рассеяния генерируемых у поверхности колебаний решетки на вакансиях, которое вызывает дрейф вакансий к месту падения пучка. Продемонстрированы два режима: баллистический и диффузионный, показаны их отличия и найдена зависимость скорости изменения профиля поверхности от времени. Показано, что длина свободного пробега фононов  $l_i$  и некоторые другие характеристики процесса, например, величины  $Q$  (интенсивностью зарождения фононов под воздействием пучка) и  $p$  (вероятность перескока вакансии при взаимодействии с фононом), могут быть найдены из анализа этой зависимости. Обнаруженный механизм изменения морфологии наиболее эффективен, если к кристаллу приложены растягивающие напряжения, увеличивающие концентрацию вакансий. Рассмотрен процесс развития шероховатости на поверхности упруго-напряженного кристалла и показано, что сколь угодно малое возмущение формы поверхности может при определенных условиях неограниченно разрастаться вследствие неоднородного потока вакансий к поверхности. Неустойчивость возникает на пространственных частотах, меньших критической  $\omega_{cr}$ , которая определяется интенсивностью зарождения фононов  $Q$  у поверхности под воздействием падающего пучка частиц, концентрацией вакансий  $n_0$ , величиной и знаком механических напряжений  $\sigma_0$ , а также другими параметрами системы согласно выражению:

$$\omega_{cr} = \sqrt[3]{\frac{2\sigma_0\Omega Qpn_0}{DC_0\theta}}$$

где  $\Omega$  – объем, занимаемый вакансией,  $p$  – вероятность перескока вакансии при взаимодействии с фононом,  $D$ -коэффициент диффузии кристалла по объему,  $\theta$  – поверхностная энергия кристалла,  $C_0$  – поверхностная концентрация адатомов.

В случае, если механические напряжения имеют отрицательный знак (являются сжимающими), то дрейф вакансий приводит к уменьшению шероховатости. Это явление может быть использовано при выборе рабочих режимов обработки и роста кристаллов и тонких плёнок с целью получения гладких поверхностей и подавления развития морфологической неустойчивости по другим механизмам даже в области низкочастотных возмущений.

А.В. Редьков благодарит за поддержку Совет по грантам Президента РФ (проект МК-1574.2019.2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.A. Manenkov, A.M. Prokhorov, Laser-induced damage in solids, Physics-Uspekhi 29 (1986) 104.
2. W.L. Chan, E. Chason, Making waves: kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering, Journal of Applied Physics 101 (2007) 121301.
3. K. Nordlund, J. Keinonen, M. Ghaly, R.S. Averbach, Recoils, flows and explosions: surface damage mechanisms in metals and semiconductors during 50 eV–50 keV ion bombardment, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 148 (1999) 74.
4. A.V. Redkov, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin, Evolution of crystal morphology under flow of low-energy particles: vacancy mechanism, Materials Physics and Mechanics 29 (2016) 82-92

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ В ГИБРИДНЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ СТРУКТУРАХ

#### PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF ENERGY STORAGE IN HYBRID CAPACITOR STRUCTURES

**В.В.Слепцов, Д.Ю.Кукушкин, А.О.Дителева, / anna.diteleva@mail.ru, Чжо Зо Лвин**

**V.V.Sleptsov, D.Yu.Kukushkin, A.O.Diteleva, Jo Zo Alvin**

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва

*В данной статье рассматриваются механизмы накопления энергии в системе с последующим ее преобразованием в электрическую энергию и теоретическое осмысление процессов, позволяющих подойти к созданию накопителей электрической энергии со значительно более высокой энергоемкостью, чем существующие в настоящее время (250 Вт\*ч/кг и выше).*

*This article discusses the mechanisms of energy storage in the system with its subsequent conversion to electrical energy and theoretical understanding of the processes that allow to approach the creation of electric energy storage with a significantly higher energy intensity than currently existing ones (250 W\*h/kg and higher).*

**Ключевые слова:** *Гибридные источники питания сверхъёмкие конденсаторные структуры, химические источники тока, конденсаторы с псевдоемкостью, энергоемкость.*

**Keywords:** *hybrid power supplies ultra-high-capacity capacitor structures, chemical current sources, capacitors with pseudo-capacity, energy intensity.*

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важной необходимостью стало вести наблюдение за возобновляемыми источниками энергии, такими как солнце, ветер, геотермальные источники, океан и

биомассы в качестве устойчивой, экономически эффективной и экологически чистой альтернативы традиционным источникам энергии. Однако, в создании и эксплуатации возобновляемых источников энергии (ВИЭ) остаются нерешенными некоторые задачи, одной из которых является хранение электроэнергии в период от максимальной выработки до максимальной отдачи потребителям. Сегодня решением задачи накопления и хранения электроэнергии является создание гибридных источников питания

Гибридные источники питания (ГИП) сочетают в себе два и более источников питания с различными характеристиками. ГИП на основе химических источников тока (ХИТ) и сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) сочетают в себе преимущества, присущие им по отдельности. ХИТ присущи высокая удельная энергия, низкая удельная мощность, длительное время зарядки, короткий циклический ресурс, низкий уровень саморазряда и относительно низкая цена за ватт-час. С другой стороны, СКС присущи низкая удельная энергия, высокая удельная мощность, короткое время зарядки, длительный циклический ресурс, высокий уровень саморазряда и высокая цена за ватт-час. Таким образом, ГИП на основе ХИТ и СКС могут использовать взаимодополняющие свойства этих источников энергии.

В этой статье исследованы механизмы накопления энергии в системе с последующим преобразованием её в электрическую энергию и теоретическое осмысление протекающих процессов позволяющий подойти к созданию аккумуляторов электрической энергии, с существенно большей энергоёмкостью, чем существующие в настоящее время (250Вт·час/кг и выше).

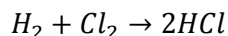
## **АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ**

### **Системы, в которых протекают химические реакции**

В электрохимии энергия химической реакции проявляется в форме электрической энергии, а при химических процессах в форме тепла. Это означает, что переход электрона с одного электрического уровня на другой энергетический уровень в результате прохождения химической реакции проявляется либо в форме электрической энергии, либо в форме тепла. Чтобы происходил электрохимический процесс необходимо создать условия для его протекания.

Получение или затрата электрической энергии происходит в результате направленного прохождения электронов по определенному пути. При электрохимической реакции прямой контакт между реагирующими частицами заменяется контактом каждого из его участников с электродом.

Рассмотрим это на примере реакции окислительно-восстановительного взаимодействия газообразного водорода и хлора с образованием HCl, проведенной в гомогенных условиях [1-2].



Изменение изобарно-изотермического потенциала Гиббса этой реакции может быть записано:

$$\Delta G_{\text{х.з.}} = \sum \Delta \mu_{i(\text{конечное})} - \sum \Delta \mu_{i(\text{исходное})}, \quad (1)$$

где  $\mu_{i(\text{конечное})}$  – химический потенциал продуктов реакции;

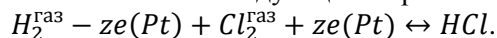
$\mu_{i(\text{исходное})}$  – химический потенциал исходных веществ.

Второй вариант может быть реализован в виде электрохимического процесса в топливном элементе.

Для электрохимического процесса необходимо обеспечить пространственное разделение участников реакции. Кроме того, электроны должны отрываться от одного участника реакции (H) и по одному общему пути переходить к другому участнику реакции (Cl). Это достигается за счет того, что два платиновых электрода помещаются в раствор HCl, а один

из электродов омывается газообразным водородом, другой – хлором. В обоих электродах по внешней цепи протекает электрический ток.

Суммарная реакция может быть записана следующим образом:



Изменение потенциала Гиббса в этом случае записывается следующим образом:

$$\Delta G_{x.p.} = 2\mu HCl - \mu H_2 - \mu Cl_2 + Z\mu e(Pt_1) - Z\mu e(Pt_2) \quad (2)$$

Химический потенциал электронов металла можно выразить через работу выхода электрона и скачок потенциала электрического на границе раздела сред [1-2]:

$$\mu e = A_e + e\chi \quad (3)$$

где  $\mu e$  – химический потенциал электронов;

$A_e$  – работа выхода электрона;

$\chi$  – скачок потенциала на платиновом электроде.

Используя уравнения (2) и (3), а также условие, что работа выхода электронов в среднем величина постоянная, можно уравнение (2) преобразовать к следующему виду:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum n_i \mu_i + ze(xPt_1 - xPt_2) = \sum n_i \mu_i + zee \quad (4)$$

где  $\varepsilon = xPt_1 - xPt_2$  – измеряемая в эксперименте разность скачков потенциалов на платиновых электродах.

Уравнение (4) позволяет сделать вывод, что в обратимых процессах вся химическая энергия превращается в электрическую.

Рассматривая природу и механизм действия химического потенциала большинство отечественных и зарубежных исследователей связывают его с эффектами поляризации [3-5].

В работе [1-2] показано, что термодинамический и электростатический учет поляризационных взаимодействий частиц в системе приводят к одному и тому же результату – химический потенциал молекулы в окружении своих соседей, создающих некоторое эффективное поле  $E$  равен работе поляризации рассматриваемой молекулы. Следует отметить, что обменная часть энергии взаимодействия компонентов в химической реакции всегда сопровождается перестройкой их электронного состояния (электронной поляризацией).

Таким образом универсальный характер электрохимических реакций основывается на эффектах поляризации.

В этом случае химический потенциал молекулы (с точностью до аддитивной постоянной КТ, не зависящей от напряженности электрического поля) можно представить в виде:

$$\mu = -PE = A_i, \quad (5)$$

где  $P$  – дипольный момент,

$E$  – напряженность электрического поля,

$A_i$  – работа электрического поля.

Формула (5) в результате несложных преобразований может быть записана в виде:

$$\delta A_i = -ed\varphi \quad (6)$$

В этом случае потенциал Гиббса в изобарно-изотермических условиях может быть записан [1-2]:

$$dG_{pV} = \sum N_i d\mu_i = \sum N_i ed\varphi = \sum N_i Edp_i \quad (7)$$

Каждое из выражений (7) представляет собой произведение интенсивной величины на экстенсивную. В качестве экстенсивной величины выступает плотность молекул ( $N_i$ ), а в качестве интенсивной – химический потенциал, электрическая работа свободных  $ed\varphi$  или связанных зарядов  $pdE$ .

С учётом электрокапиллярных явлений, которые возникают при образовании поверхности раздела двух соприкасающихся фаз, потенциал Гиббса записывается следующим образом:

$$dG_S = \delta dF + Edp$$

где  $E$  – напряженность электрического поля,

$P$  – дипольный момент,

$\delta$  – поверхностное натяжение,  
 $F$  – площадь поверхности.

Используя для уравнения (7) преобразование Максвелла, и уравнение Пуассона  $\left\{ \frac{\partial E}{\partial z} = -4\pi(\rho^{\text{своб}} + \rho^{\text{связ}}) \right\}$ , где  $z$  – линейный размер поверхности слоя}, было получено фундаментальное уравнение электрокапиллярности [4, 14]:

$$\frac{\partial \delta}{\partial \chi} = -\rho^{\text{своб}} + \rho^{\text{связ}} = -q \quad (8)$$

где  $\rho^{\text{своб}}$  и  $\rho^{\text{связ}}$  – поверхностная плотность свободного и связанного зарядов,  
 $\chi$  – скачок потенциала на границе раздела сред.

Под свободным зарядом понимают все электрические заряды, которые под влиянием электрического поля могут перемещаться на макроскопические расстояния.

Уравнение (8) носит название «Первое уравнение Липпмана» [6].

Заряды, входящие в состав молекул, диполей и т.д. называются связанными. Формула (8) получена строго термодинамически и не содержит никаких допущений или модельных представлений. Первая часть представляет собой полный заряд поверхностного слоя, находящийся в усредненном электростатическом поле  $E$ . Левая часть уравнения (8) показывает, что устойчивое состояние границы раздела достигается за счет компенсации сил электростатического и неэлектростатического происхождения. При выводе уравнения (8) не было использовано никаких ограничений. Поэтому оно справедливо при описании любых межфазных границ, которые возникают при работе ХИТ и СКС.

В связи с тем, что химический потенциал  $\mu$  равен  $-PE$ , произведению дипольного момента на эффективное поле:

$$\mu = -PE \quad (9)$$

Уравнение (9) позволяет сделать вывод, что химический потенциал молекулы в окружении своих соседей, создающих некоторое эффективное поле  $E$ , равен работе поляризации этой молекулы.

$$A_n = pE = \mu \quad (10)$$

где  $A_n$  – работа поляризации молекулы.

Дифференциал уравнения (10) можно записать как

$$dA_n = p dE + E dp = d\mu \quad (11)$$

В соответствии с уравнением первого и второго законов термодинамики можно записать как [4]

$$dG_{(dT=0, dp=0)} = \sum N_i d\mu_i \quad (12)$$

Соотношение

$$dG = \sum N_i d\mu_i = N_i e d\Delta\varphi \quad (13)$$

широко используется в теории гальванических элементов, преобразующих, в первую очередь, энергию химической реакции в электрическую [1-2]. В интегральной форме это уравнение можно записать в следующем виде:

$$\Delta G_{\text{хим.р.}}^\circ = \sum \Delta G_{f_{\text{кон}}}^\circ - G_{f_{\text{исх}}}^\circ = \sum N_i \mu_{\text{кон}}^\circ - \sum N_i \mu_{\text{исх}}^\circ = z\varepsilon \quad (14)$$

где  $z = \sum N_i e$  – количество электричества (заряд), прошедшее по внешней цепи гальванического элемента. Этот заряд как следует из уравнения (14) пропорционален количеству прореагировавшего в элементе вещества, ЭДС =  $\sum \Delta\varphi_i$  представляет собой электродвижущую силу (ЭДС) элемента, равную сумме скачков потенциалов  $\sum \Delta\varphi_i$ . В этом случае ЭДС элемента в первом приближении может быть оценена как

$$\text{ЭДС} = \frac{\Delta G_{\text{хим.р.}}^\circ}{z} \quad (15)$$

Уравнение (11) рассматривает ситуацию, когда в системе происходят только процессы, связанные с перемещением постоянных дипольных моментов. Это объясняется тем, что при комнатных температурах и напряжениях до 10 вольт вклад в поляризованность от индуцированных дипольных моментов примерно в 100 раз меньше, чем от постоянных [7].

Поэтому в полном дифференциале на границе раздела гладких поверхностей величиной  $E_dP$  в уравнении (11) обычно пренебрегают. Однако на наноструктурированной границе раздела сред, где напряженность электрического поля может превышать  $10^6 \div 10^7$  [8], вклад в общую поляризацию индуцированных дипольных моментов будет более значительным.

Это позволяет сделать вывод о перспективности использования наноструктурированных электродных материалов и активных реагентов для ХИТ. Это связано как с увеличением величины потенциала Гиббса в результате формирования энергоемких границ раздела в активном реагенте, а также на границе раздела реагент электродный материал.

### Системы без протекания химических реакций (Сверхъемкие конденсаторы электролитические структуры)

Поскольку уравнение (8) определяет величину заряда независимо от его происхождения, оно приложено к электрокапиллярным системам для любых контактирующих систем.

Ключевым параметром систем, накапливающих электрическую энергию без протекания химических реакций, является электрическая емкость.

Электрической емкостью называется отношение заряда  $q$  к потенциалу системы [7]

$$C = \frac{q}{\varphi} \quad (16)$$

где  $C$  – емкость проводника, выражаемая в фарадах ( $1\text{Ф} = 9 \cdot 10^{11}\text{см}$ ).

Производная от заряда по потенциалу дает дифференциальную емкость ( $C_d$ ), т.е. величину, характеризующую изменение заряда с потенциалом.

$$\frac{dq}{d\varphi} = C_d \quad (17)$$

Величину дифференциальной емкости можно найти с помощью электрокапиллярных кривых. Из уравнения (11) и (17) следует, что

$$-\frac{d^2\delta}{d\varphi^2} = \frac{dq}{d\varphi} = C_d \quad (18)$$

Выражение (18) носит название «Второе уравнение Липпмана».

Уравнение (18) можно представить в следующем виде:

$$dq = C_d d\varphi \quad (19)$$

Интегрирование уравнения дает интегральную емкость  $C$ . Для плоского конденсатора интегральная емкость выражается следующим уравнением:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} \quad (20)$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая константа,

$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,

$S$  – площадь обкладок конденсатора,

$d$  – расстояние между обкладками [7].

Энергия, запасаемая в конденсаторной структуре по квадратной зависимости, растет с увеличением напряжения в конденсаторе:

$$E = \frac{CU^2}{2} \quad (21)$$

Уравнение (19-21) показывают влияние среднестатистических макропараметров и недостаточно четко показывают влияние свободных и связанных зарядов на энергоемкость СКС.

В работе [1-2] было показано влияние связанных и свободных зарядов на емкость ДЭС, которые были названы дипольной и электронной составляющей соответственно. Уравнение Липпмана может быть преобразовано к виду:

$$\frac{d\varphi}{d\rho} = \frac{d\varphi_e}{d\rho} + \frac{d\varphi_d}{d\rho} \text{ или } C^{-1} = C_e^{-1} + C_d^{-1} \quad (22)$$

где  $C_e^{-1}$  – электронная часть емкости ДЭС,

$C_d^{-1}$  – дипольная часть емкости ДЭС.



В этом случае выражение для емкости электронной части ДЭС может быть представлено в виде:

$$C_e = \frac{d\rho}{d\Delta x} = \frac{dp_e^V}{dz} \cdot \frac{dz}{d\Delta x} = \frac{p_e^V}{p_e^S} \cdot \frac{\varepsilon_S}{4\pi} \quad (23)$$

где  $p_e^V$  и  $p_e^S$  соответственно объемная и поверхностная плотности свободного заряда,  $z$  – толщина ДЭС,

$\Delta\chi$  – скачок потенциала на границе раздела,

$\varepsilon_S$  – диэлектрическая проницаемость ДЭС.

Уравнение (23) позволяет сразу сделать вывод о том, что в качестве электродного материала необходимо использовать вещества с высокой электропроводностью.

Второе слагаемое в уравнении (22) записывается в следующем виде:

$$\frac{d\rho}{d\varphi_d} = \frac{d\rho}{d\rho_d} \cdot \frac{d\rho_d}{d\varphi_d} = \bar{\varepsilon} \frac{d\rho_d}{d\varphi} = C_d \quad (24)$$

где  $\frac{d\rho}{d\rho_d} = \bar{\varepsilon} - \text{const}$ , т.е. представляет эффективную диэлектрическую проницаемость, усредненную по всему дипольному слою.

Уравнение (24) позволяет сделать вывод, что емкость ДЭС растет с увеличением количества диполей и величины дипольного момента ДЭС, что обеспечивает рост  $\varepsilon_3$  и фактора  $\frac{d\rho_d}{d\varphi}$ .

В уравнения (11) и (23) входит один очень важный параметр, определяющий рабочее напряжение ХИТ и ряда СКС, который называется скачок потенциала на границе раздела ( $\Delta\chi$ ). Феноменологическое рассмотрение электростатики границы раздела [2] позволило получить аналитическое выражение для определения скачка потенциала:

$$\Delta\chi = \frac{W}{e} - \frac{k_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \varepsilon} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{n^2 k_B}} + \text{const} \quad (25)$$

где  $W$  – работа выхода электрона,

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость ДЭС,

$m$  – масса электрона.

Из уравнения (25) следует, что поверхностный скачок потенциала с точностью до некоторой постоянной определяется работой выхода электрона в окружающую среду. Эта формула, полученная на основе квантово-механических представлений, согласуется с термодинамическими подходами к определению  $\Delta\chi$  [2, 3, 6].

### **Теоретическое обоснование увеличения энергоемкости вторичных ХИТ и СКС**

В настоящее время энергоемкость литиевых источников тока (которые являются чемпионами энергоемкости среди химических источников тока – ХИТ) составляет  $220-250 \frac{\text{Вт}\cdot\text{час}}{\text{кг}}$ , а энергоемкость сверхъёмких конденсаторных структур (СКС)  $10-20 \frac{\text{Вт}\cdot\text{час}}{\text{кг}}$ . Поэтому актуальность и своевременность решения задачи, обеспечивающей повышение энергоемкости существующих аккумуляторов электрической энергии, не вызывает сомнения.

В соответствии с обобщенным уравнением первого и второго законов термодинамики подвод и отвод энергии в системе может осуществляться только двумя способами. Подвести и отвести энергию можно в виде тепла или в виде работы. Математически это утверждение записывается следующим образом:

$$E = T \cdot S \pm \sum_{i=0}^n A_i \quad (26)$$

где  $E$  – энергия, подводимая к системе,  $T$  – температура системы,  $S$  – энтропия системы,  $-A_i$  – работа, производимая системой (когда энергия отводится) или  $+A_i$ , когда энергия подводится к системе.

Работа  $A_i$  может быть выражена как произведение двух величин экстенсивных –  $X$  (объем, путь, заряд и т.д.) и интенсивных –  $Y$  (давление, сила, потенциал и т.д.).

В этом случае для обратимых процессов, протекающих в открытых системах (к которым относится поверхность твёрдого тела) уравнение (26) записывается следующим образом [9 - 11]:

$$dE = TdS + PdV + \delta dF + \varphi dq + \sum \mu_i dn \dots \quad (26)$$

где  $V$ ,  $F$ ,  $q$ ,  $n$  – экстенсивные величины – объем, площадь, заряд и мольная доля прореагировавших веществ соответственно, а  $P$ ,  $\delta$ ,  $\varphi$ ,  $\mu_i$  – интенсивные величины – давление, поверхностное натяжение, электрический потенциал, химический потенциал соответственно.

Уравнение (26) справедливо в тех случаях, когда интенсивная величина  $y = f(x)$ , выражается гладкой функцией. Если зависимость более сложная, как это происходит в наноструктурированных материалах, наноструктура существенным образом меняет энергоёмкость системы.

В этом случае появляется в полном дифференциале зависимость экстенсивных и интенсивных параметров от наноструктуры, которая существенным образом меняет энергоёмкость системы в целом. Например, теплоёмкость системы в уравнении моноклинного материала определяется произведением ( $CdT = dQ = TdS$ ).

Т. е. определяется первыми членами, содержащими энтропию. Экспериментально показано, что теплоёмкость наноструктурированного материала существенно выше, чем у того же материала при отсутствии наноструктуры (Сера –  $S$  ромбическая  $S = 22,69 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$ ,

$S$  моноклинная,  $S = 23,64 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$ ,  $S_{2(\text{газ})} = 32,50 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$ ,  $S_{8(\text{газ})} = 160,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$ ).

Такая же ситуация с удельной энергией объема и поверхности. Поверхность всегда имеет существенно выше удельную энергию и на поверхности всегда появляются электрические заряды.

Таким образом можно сделать вывод о том, что наноструктурированные системы принципиально отличаются по энергоёмкости от моноклинных материалов, а многочисленные эксперименты однозначно подтверждают теоретический результат. Проведенный анализ показывает, что в результате наноструктурирования системы возникают механизмы накопления энергии не только за счет химических реакций, но и формирования зарядов на границе раздела, т.е. появление электрических сил и соответствующей работы, а также других возможных видов работ, которые принципиально могут перейти в электрическую работу при наличии соответствующего механизма. В качестве иллюстрации этого важного вывода можно привести пример преобразования механической энергии в электрическую. В соответствии с первым законом термодинамики все виды энергии в эквивалентных количествах могут переходить из одного вида в другой.

Но для того, чтобы преобразовать механическую энергию в электрическую необходим специальный материал – пьезоэлектрик, который имеет механизм такого преобразования. Как правило, на границе раздела сред всегда больше энергетических неоднородностей, которые обеспечивают функционирование таких механизмов.

Поэтому наноструктурирование материала (формирование громадного количества границ раздела сред) с одной стороны создает существенно больший запас энергии в сравнении с моноклинными материалами, а с другой стороны, позволяет создавать механизмы, которые различные виды энергии преобразуют в электрическую.

## ВЫВОДЫ

1. Проведенный анализ показал, что механизм накопления электрической энергии с помощью ХИТ и СКС один и тот же и связан с перераспределением электрических зарядов в системе ( $A_{x.z.} = A_n = pE$ ).
2. Величина накапливаемой энергии определяется работой перемещения зарядов в заданном направлении может выражаться формулой:  $W = PE$ , где  $W$  – работа,  $P$  – дипольный момент,  $E$  – электрическое поле. Эта зависимость определяет

- энергоемкость ХИТ и СКС.
3. Для повышения энергоемкости ХИТ химически активное вещество должно быть наноструктурировано с целью увеличения количества дипольных молекул и их величины, а электродные материалы должны обеспечивать стабильное сохранение исходной наноструктуры в процессе функционирования.
  4. Энергоемкость СКС определяется двумя основными параметрами. Электрическая емкость конденсаторной структуры (С) и рабочее напряжение конденсатора U. Энергоемкость СКС ( $A_i$ ) определяется формулой  $A_i = \frac{CU^2}{2}$ .

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Р. Салем «Физическая химия. Начала теоретической электрохимии» Издательство: "КомКнига" 2009 г.
2. Слепцов В.В. «Физико-химические основы наноматериалов и нанотехнологий». ООО «Сам Полиграфист» Москва 2015г.
3. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. «Электрохимия» издательство «Химия» 2010г.
4. Льюис Дж. Рендл.М «Химическая термодинамика». Издательство «ОНТИ Химтеорет» Москва 1936 г.
5. Салем Р.Р. «Теория двойного слоя». Издательство Физматлит Москва 2003 г.
6. Антропов Л.И. «Теоретическая электрохимия». Издательство «Высшая школа», Москва 1975г.
7. Матвеев А.Н. «Электричество и магнетизм». Издательство Лань Санкт-Петербург-Москва 2010 г.
8. Б.И.Седунов, Д.А.Франк-Коменецкий «Диэлектрическая проницаемость биологических объектов», Успехи физических наук, апрель 1963г. т. LXXIX, вып. 4 стр. 617-639.
9. Мэлвин-Хьюз Э.А. «Физическая химия» Издательство И.Л Москва 1962г.
10. Герасимов Я.И; Древинг В.П; Еремин Е.Н и др общ.ред Герасимов А.А. «Курс физической химии», Издательство Химия, Москва 1969 г.
11. Пригожин М. и Дефэй Р. «Химическая термодинамика». Издательство «Бином» Москва 2010г.

## УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АВТОКАТОДОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

### CARBON MATERIALS FOR COLD CATHODE IN LUMINESCENT LIGHT SOURCES

**И.Н.Косарев** (ORCID: 0000-0003-2108-8964), kosarev.in@phystech.edu  
**Б.И.Маснавиев, В.И.Фролов, Е.П.Шешин**

**I.N.Kosarev** (ORCID: 0000-0003-2108-8964), **B.I.Masnaviev, V.I.Frolov, E.P.Sheshin,**

Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская обл.

*В данной работе, рассматриваются два типа углеродных материалов автокатодов для люминесцентных источников освещения. ПАН волокна и нити из углеродных нанотрубок (УНТ-нити) исследовались в растровом электронном микроскопе, затем использовались в качестве автокатода в вакуумной камере, после чего степень деградации материалов оценивалась по вновь сделанным РЭМ-фотографиям. При изучении эмиссионных свойств ПАН волокон и УНТ-нитей были сняты вольтамперные характеристики.*

*In this work, two types of carbon cathode materials are considered for fluorescent light sources. PAN fibers and carbon nanotube threads were studied in a scanning electron microscope, then they were used as a field cathode in a vacuum chamber. The degradation of samples was estimated from newly taken SEM photographs. When studying the emission properties of PAN fibers and carbon nanotube threads, current-voltage characteristics were measured.*

Ключевые слова: *углеродные материалы, автокатоды, ПАН волокна, люминесцентные источники света*

Key words: *carbon cathode materials, PAN fibers, luminescent light sources.*

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Реальной альтернативой существующим энергосберегающим источникам света могут стать экологически безопасные энергосберегающие катодолюминесцентные источники света нового поколения, основанные на свечении люминофора под действием электронов, полученных при автоэлектронной эмиссии с автокатода. В настоящее время не существует разработанных оптимизированных конструкций ламп общего назначения с автоэлектронным катодом. Поэтому первоочередной задачей является разработка прототипов высокоэффективных катодолюминесцентных источников света [1,2].

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Были выбраны образцы материалов наиболее перспективные для использования в качестве автоэмиссионных катодов: полиакрилонитрильное (ПАН) волокно, нить из углеродных нанотрубок (УНТ-нить).

Данные материалы предполагалось сравнить в ходе экспериментов по определению количественных характеристик их автоэмиссионных свойств и способности сопротивления деградации.

Для исследований автоэмиссионных свойств было использовано ПАН волокно предоставленное НИЦ «Углекимволокно». Катод в данном случае представляет собой пучок из 200-250 волокон диаметром 5-6 мкм (рис. 1).

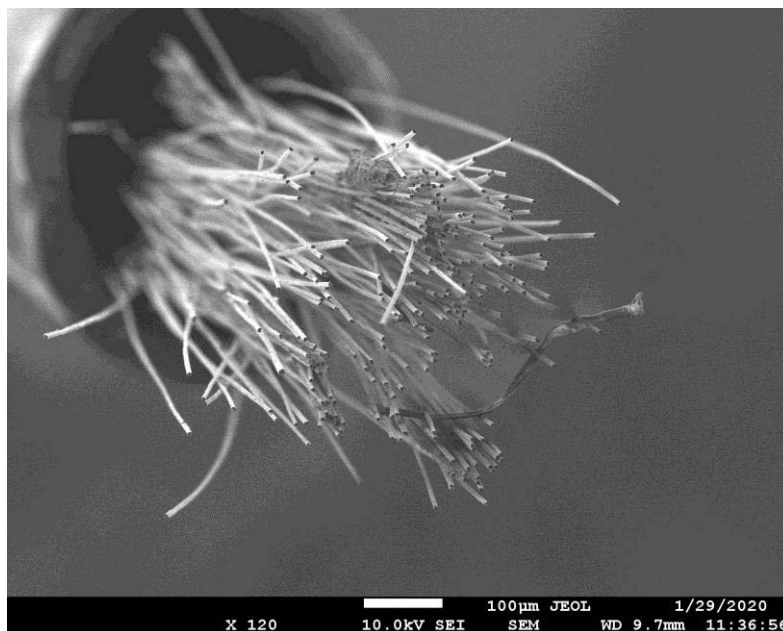


Рис.1. Электронограмма автокатода из ПАН волокон до экспозиции в вакуумной камере.

Свойства ПАН волокна были сравнены со свойствами УНТ-нити предоставленной ФГБНУ ТИСНУМ. В данном случае объектом исследования является образец углеродной нити диаметром около 30-40 мкм, состоящий из длинных пучков нанотрубок (рис. 2).

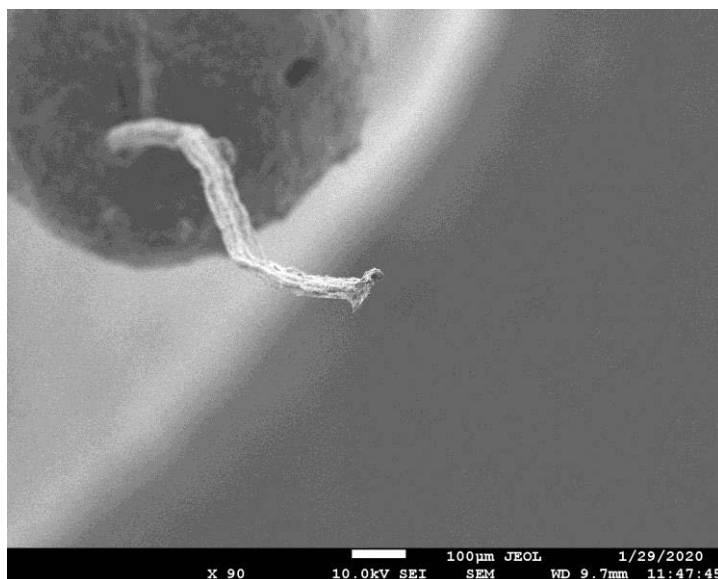


Рис.2. РЭМ фотография автокатода на основе УНТ-нити. Диаметр нити 35 мкм.

УНТ-нить получали из смеси углеродсодержащих реагентов и железосодержащего катализатора аэрозольным методом путем вытягивания непосредственно из реактора и накручивания на катушку приемника продукта.

Структурные характеристики образца УНТ-нити исследовали с помощью методов сканирующей высокого разрешения. Пучки длинных нанотрубок состоят из двустенных нанотрубок до 70% с распределением диаметра 1,5-2,5 нм и длиной более 1500 нм. Графеновые слои двустенных углеродных нанотрубок ориентированы в длинных пучках (рис. 3).

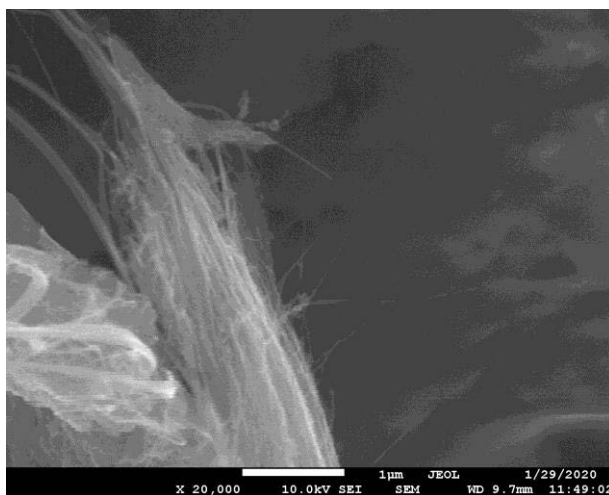


Рис.3. Отдельные нанотрубки на конце УНТ-нити в растровом микроскопе до экспозиции в качестве катода.

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.

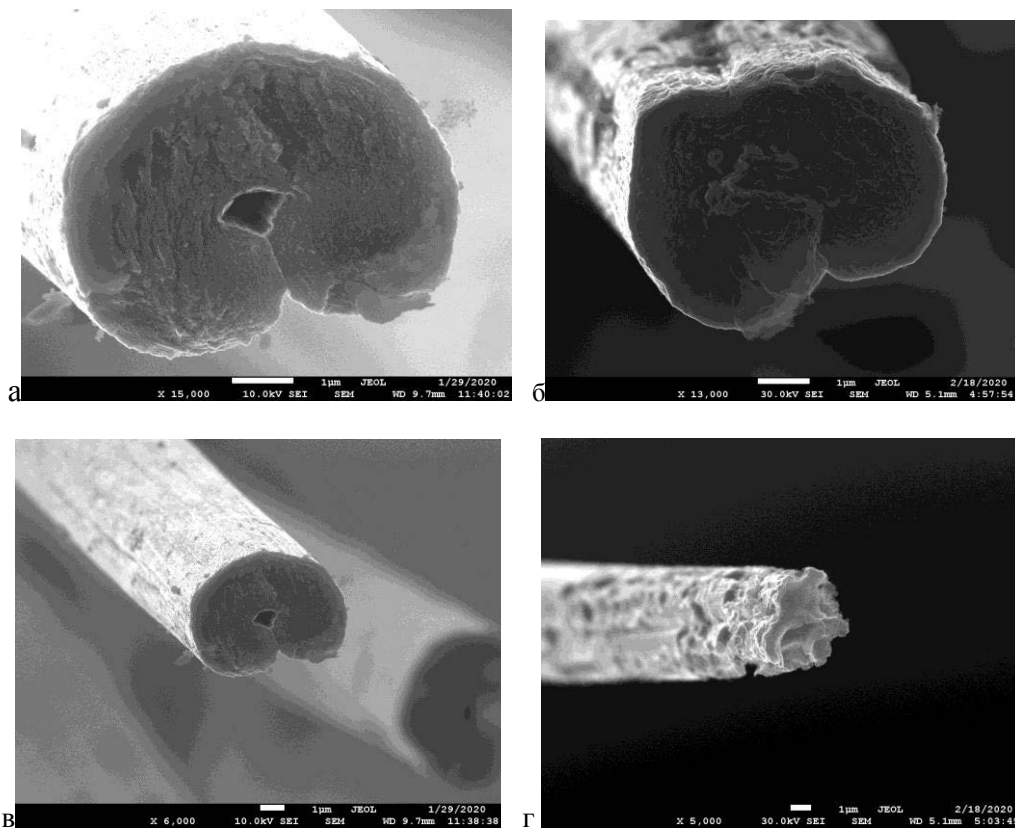


Рис.4. РЭМ фотографии ПАН волокна до (а,в) и после(б,г) экспозиции в вакуумной камере.

В результате использования ПАН волокон в качестве автоэмиссионного катода, наблюдаются различные стадии разрушения кончиков отдельных волокон. До экспозиции

волокна имеют плоский торец с резковыраженными краями, а боковая поверхность является цилиндрической (Рис. 4а, 4в). После экспозиции в качестве катода в течение 2 часов концы некоторых отдельно-стоящих волокон приобрели коническую форму и покрылись глубокими кавернами (Рис. 4г). 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 (Рис. 4б), чем выступающие или отдельностоящие 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. Следствием этого является способность ПАН волокна выдерживать высокие токи эмиссии длительное время.

На следующем рисунке (рис. 5) представлено увеличенное изображение УНТ-нити после двухчасовой экспозиции в качестве автоэмиссионного катода. Деградация УНТ-нити схожа с таковой у ПАН волокна: появление конусовидной структуры и каверн на конце нити. Кроме того отсутствуют отдельно торчащие нанотрубки. Можно предположить, что произошло спекание верхнего слоя на эмитирующем коническом окончании УНТ-нити.

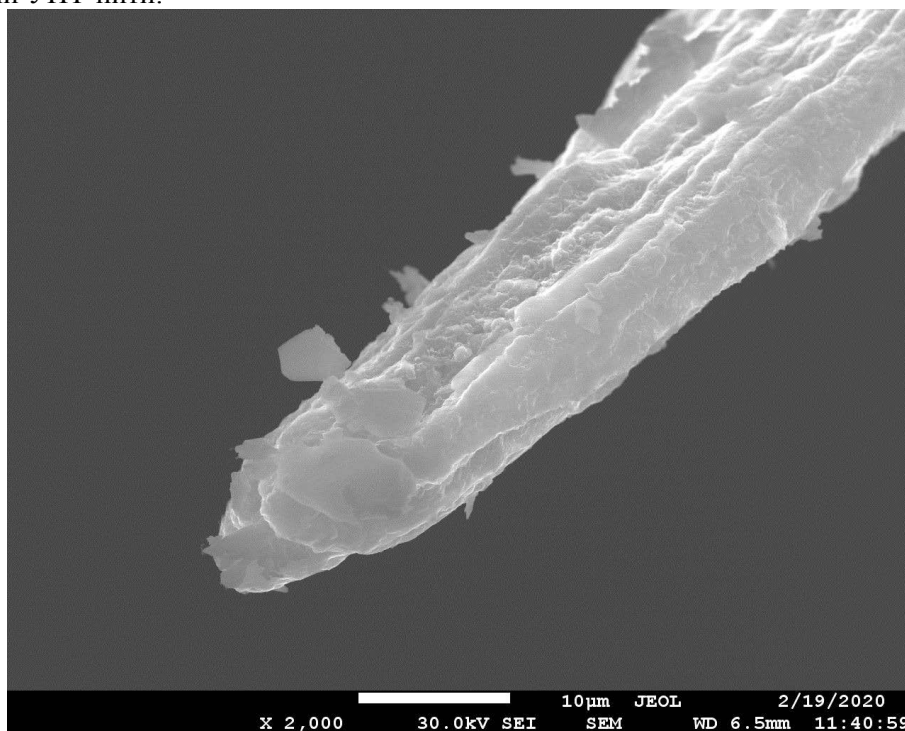


Рис.5. Фотография УНТ-нити после эмиссии в вакуумной камере в течение 2 часов

УНТ-нить в 6-8 раз превосходит отдельное ПАН волокно по диаметру и 40-70 раз по площади поперечного сечения, но учитывая то, что в пучке находится 200-250 волокон, которые деградируют равномерно, то преимущество в большем сроке службы имеют катоды из ПАН волокна.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) является одним из важнейших показателей автоэмиссионных свойств катода. Измерения тока проводились после его стабилизации: по истечении 5-8 мин после изменения напряжения на аноде, когда флуктуации в течение 1 минуты не превосходили  $\pm 5\%$ .

Для сравнения ВАХ катодов из ПАН волокна и УНТ-нити были построены на одном графике (рис. 6).

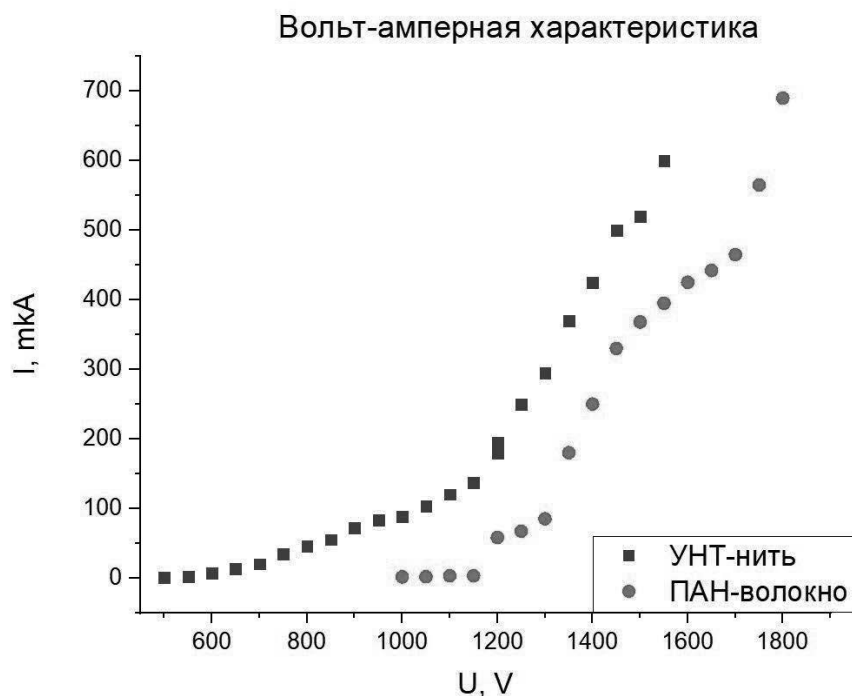


Рис.6. ВАХ катодов из УНТ-нити и ПАН волокна.

УНТ-нить обладает более высокими эмиссионными свойствами. Так например, при напряжении 1400 В ток эмиссии катода из ПАН волокна 250 мкА, а из УНТ-нити 425 мкА. В то же время оба материала демонстрируют высокие показатели эмиссионного тока, удовлетворяющие требованиям к катодам в автоэмиссионных лампах.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования автоэмиссионных свойств катодов из ПАН волокон и УНТ-нитей показали, что первые имеют преимущества в сроке службы. Фотографии, полученные на растровом электронном микроскопе, показали, что за одно и то же время экспозиции некоторые из отдельных ПАН волокон практически не подверглись износу, в то время как конец нити из углеродных нанотрубок существенно поменял форму.

УНТ-нить в свою очередь выдает больший ток эмиссии при том же уровне напряжения, что следует из полученных вольт-амперных характеристик. При этом оба материала демонстрируют высокую эмиссионную способность, удовлетворяющую требованиям к катодам люминесцентных ламп.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. Бугаев, В.Б. Киреев, Е.П. Шешин, А.Ю. Колодяжный, «Катодолюминесцентные источники света (современное состояние и перспективы)», УФН, 185:8 (2015), 853–883
2. A.Yu. Kolodyazhnyi, A.O.Getman, D.J.Ozol and E.P.Sheshin., J.of vacuum science and Technology B, v.37, 3, 10.11.16/1.5070108,2019.



## ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФИТОСТИМУЛЯТОРОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДОВ

### BEAM-PLASMA REACTOR FOR OBTAINING PHYTOSTIMULANTS FROM NATURAL HETEROPOLYSACCHARIDES

Зау Йе Мьинг<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0002-8464-9274) / kankaung7492@gmail.com

Т.М.Васильева<sup>1</sup>(ORCID: 0000-0001-6103-6195)/ tmvasilieva@gmail.com

И.К.Наумова<sup>2</sup>/ irinauma@mail.ru

М.Н.Васильев<sup>1</sup>/ vasilev.mn@mipt.ru

Zaw Ye Mint<sup>1</sup> (ORCID :0000-0002-8464-9274)

T.M.Vasilieva<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0001-6103-6195)

I.K.Naumova<sup>2</sup>,

M.N.Vasiliev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская обл.

<sup>2</sup>Ивановская государственная сельскохозяйственная академия имени Д.К.Беляева, г. Иваново

*Экспериментально исследована возможность получения хитоолигосахаридов с помощью электронно-пучковой плазмы и подтверждение их фитостимулирующей активности.*

*The possibility of chitooligosaccharides production in electron-beam plasma and their phytostimulating activity were experimentally studied.*

Ключевые слова: электронно-пучковая плазма, хитозан, хитоолигосахариды, фитостимуляторы, сельское хозяйство.

Key words: *electron-beam plasma, chitosan, chitooligosaccharides, phytostimulants, agriculture.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Природный возобновляемый и экологически безопасный биополимер хитозан и продукты его деполимеризации - хитоолигосахариды (COS) - представляют интерес для ряда коммерческих применений в биомедицине, пищевой и химической промышленности, а также для разработки материалов, снижающих нагрузку на окружающую среду [1, 2]. В последнее время активно изучается сельскохозяйственное применение хитозана и COS в качестве безопасных и нетоксичных для природы и человека фитостимуляторов и адаптогенов [1-3].

Для получения водорастворимых COS наиболее распространен химический гидролиз хитозана в разбавленных и концентрированных кислотах или щелочах при высокой температуре [4-6], имеющий множество недостатков. В качестве альтернативы химическому гидролизу были предложены ферментативная деструкция, обработка H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или NaNO<sub>2</sub> [7, 8] и физические методы (гидротермическая деструкция, воздействие ультразвука и микроволнового излучения,  $\gamma$ -облучение и использование высокоэнергетических ионных и электронных пучков) [9-12]. Многочисленные проблемы этих методов рассмотрены в [9, 13], а также обобщены в наших предыдущих работах [14, 15].

Таким образом, необходима дальнейшая разработка дешевых, энергосберегающих, экологически чистых подходов к деструкции хитозана, способных давать высокие выходы его олигомеров с низкими показателями полидисперсности. Плазмохимические

технологии, основанные на воздействии неравновесной низкотемпературной электронно-пучковой плазмы (ЭПП), становятся актуальными и перспективными для эффективной и контролируемой деполимеризации хитозана.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Исходный нерастворимый в воде порошок хитозана из панциря краба для дальнейшей ЭПП-обработки был получен от Bioprogress Co. (г. Щелково, Россия) и сертифицирован производителем. Исходное вещество имело среднюю вязкостную молекулярную массу  $M_v = 500$  кДа, степень деацетилирования  $DD = 90,3 \pm 2,1\%$  (определено  $^1\text{H-NMR}$ ) и индекс полидисперсности 1,5. Полученные в процессе ЭПП-воздействия олигомеры были охарактеризованы методами высокоэффективной гель-проникающей хроматографии (ВЭГПХ),  $^1\text{H-NMR}$ , ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) [16]. Также проводились биологические испытания фитостимулирующих свойств COS на культурах сельскохозяйственных растений, подробное описание методик которых приведено в [17].

## **ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ЭПП-СТИМУЛИРОВАННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХИТОЗАНА**

ЭПП возбуждалась путем инжекции электронного пучка (ЭП) в газообразную среду. При типичных условиях генерации ЭПП (среднее давление  $0,1 < P_m < 10$  кПа и умеренная мощность ЭП  $N_b < 1$  кВт) плазма является сильно неравновесной и холодной. ЭПП была получена в электронно-пучковом плазмохимическом реакторе (ЭППР), основные подсистемы которого представлены на рис.1.

Электронно-пучковая пушка 1 располагалась в высоковакуумной камере 2 и была соединена с источником питания SR6/60 (Spellmen, США) максимальной мощностью (6) кВт, который генерировал стабилизированное высокое напряжение отрицательной полярности. Пушка образовывала непрерывный или прерывистый ЭП(3), который затем транспортировался в реакционную камеру (9) через выводное окно (ВО) (4). Когда реакционная камера была заполнена некоторым плазмообразующим газом, то в определенной зоне этой камеры образовалось облако ЭПП (11). Контроллер #1 содержал необходимые значения ускоряющего напряжения ( $E_b$ ) и тока ЭП ( $I_b$ ), которые можно было варьировать в пределах 20-60 кВ и 1-200 мА соответственно.

Для заполнения реакционной камеры используется автоматическая система получения плазмообразующей среды. Контроллер #3 этой системы поддерживал заданные потоки газа и посылал команды на так называемый "мотыльковый клапан"(12), который мог изменять эффективность откачки газа и, следовательно, поддерживать необходимое давление газа. Порошок хитозана загружали в смеситель 10 и диспергировали по объему смесителя при его вращении. В результате внутри объема смесителя образовывался ЭПП аэрозоля, содержащего дисперсные твердые частицы.

Порошковая загрузка смесителя составляла 10 грамм за цикл, что потребовало решения следующих проблем для успешного масштабирования:

- Увеличение общей мощности, вводимой в зону реакции, для получения требуемой потребляемой мощности на единицу объема зоны реакции;
- Пространственная однородность вкладываемой мощности по объему реакционной зоны;
- Стабильность реакционной зоны. В частности, воспрепятствование выносу частиц порошка на периферию смесительного устройства из-за их электростатической зарядки под действием ЭП.

Рабочая камера предварительно вакуумировалась до давления  $\sim 1$  Па, а затем заполнялась спектроскопическим кислородом (Научно-промышленный центр НПС "Курчатовский институт", Россия) при давлении  $P_m > 200$  Па. При этих давлениях электростатический заряд твердых частиц в аэрозольной плазме был незначителен, и

порошок хитозана не вылетал из реакционной камеры. Экспериментально были найдены точные значения давления  $P_m$  в диапазоне 100-1000 Па для каждого заданного ускоряющего напряжения, тока ЭП и режима сканирования. Затем контроллер #3 автоматически сохранял это значение.

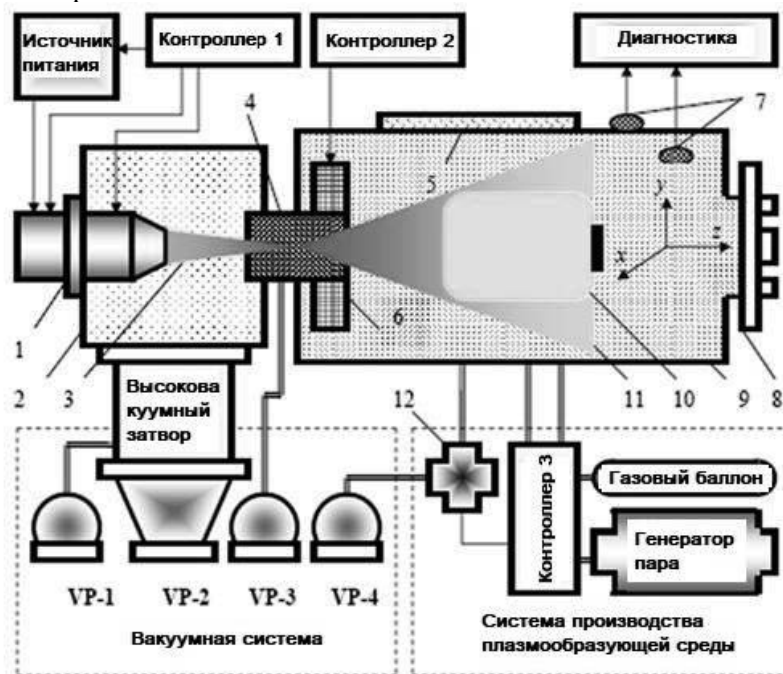


Рис.1. Электронно-пучковый плазмохимический реактор: 1 - электронная пушка; 2 – высоковакуумная камера; 3 – ЭП; 4 – инжекционное окно; 5 – рентгенозащитное окно; 6 - электромагнитные катушки (сканирующая система); 7 – датчики; 8 – многофункциональные герметичные подводящие каналы; 9 – рабочая (реакционная) камера; 10 – смешительное устройство; 11 – облако ЭПП; 12 – “двустворчатый клапан”; ВН – вакуумные насосы.

Двухступенчатое выводное окно специальной конструкции в сочетании со сканирующей системой для ЭП обеспечивало необходимую однородность и стабильность реакционной зоны при достаточно высокой мощности ЭП. Программируемый контроллер #2 сканировал ЭП по поперечному сечению смешительного устройства (независимо по осям  $x$  и  $y$ ) для формирования желаемой растровой формы и изменял начальный угол расхождения ЭП для управления потребляемой мощностью в продольном направлении  $z$ .

Таблица 1.

Условия ЭПП-обработки хитозана

| Параметр                                  | Значение или характеристики |
|---|-----------------------------|
| ЭП тока ( $I_b$ )                         | 1,5-2,0 мА                  |
| Давление кислорода ( $P_m$ )              | 0,2-1,0 кПа                 |
| Режим сканирования ЭП                     | Концентрические эллипсы     |
| Расстояние между окном впрыска и образцом | 250 мм                      |
| Время обработки $\tau$                    | 5 и 10 мин                  |
| Температура материала ( $T_s$ )           | 40°C                        |

Оптический ИК-пирометр Optris LS (Optris GmbH, Германия) непрерывно контролировал температурный режим процесса обработки путем измерения температуры наружной стенки смешительного устройства. Температура порошка контролировалась

путем изменения только значения тока ЭП, тогда как другие параметры работы реактора (ускоряющее напряжение электронной пушки, давление газа, режим ЭП сканирования, частота вращения смесительного устройства) были фиксированными. Контроллер тока ЭП и пирометр имели обратную связь для автоматического поддержания заданной температуры процесса. Оптимизированные условия, используемые для ЭПП-обработки хитозана, приведены в таблице 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате ЭПП-деструкции хитозана формировались низкомолекулярные хитоолигосахариды, молекулярная масса которых по данным ВЭГПХ варьировалась в пределах 570–815 кДа. Таким образом, значения молекулярных масс COS соответствовали степени полимеризации олигомеров хитозана от димера до гептамера. Вероятно, что формирование хитоолигосахаридов связано с действием активных частиц плазмы (особенно активных форм кислорода) на  $\beta$ -1,4-гликозидные связи природного биополимера.

Степень деацетилирования является фундаментальным параметром, влияющим на химические и биологические свойства хитозана и хитоолигосахаридов, включая их фитостимулирующую активность [18]. В результате ЭПП-обработки DD, которую определяли  $^1\text{H}$ -ЯМР в соответствии с методологией [19], незначительно увеличивалась и составляла  $94,8 \pm 2,6\%$  и  $96,0 \pm 1,7\%$  для хитозана, обработанного в течение 5 и 10 мин соответственно. Анализ ИК-спектров поглощения показал, что обработка в ЭПП приводила к некоторому увеличению содержания кислородсодержащих карбонильных  $\text{C}=\text{O}$  и карбоксильных  $-\text{COOH}$ -групп и разрушению  $\beta$ -1,4-гликозидных связей.

Фитостимулирующие свойства COS, полученных в ЭПП, изучали на ячмене *Hordeum vulgare*, одной из самых распространенных зерновых культур. После полива засеянных в почву семян ячменя 1%-ным водным раствором COS было обнаружено значительное усиление всхожести. Всхожесть увеличилась с 79% (контрольные семена, полив чистой водой) до 91%. Также прорастание семян, обработанных COS, произошло на 3 дня раньше, чем прорастание семян, культивируемых без применения COS.

Применение COS также улучшило формирование зеленой массы ячменя. В контрольной группе площадь поверхности листьев составляла  $3,1 \text{ м}^2$  и  $9,3 \text{ м}^2$  на фазах кущения и удлинения стебля соответственно, тогда как у растений, обработанных COS, эти значения составляли  $4,7 \text{ м}^2$  и  $11,6 \text{ м}^2$ . Стимулирование прироста сухой биомассы у ячменя, обработанного COS, наблюдалось в течение всего вегетационного периода, при этом самый высокий результат (до  $45,8 \text{ г}$  биомассы/100 г растений) отмечался на стадии удлинения стебля.

## ОБСУЖДЕНИЕ. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ХИТОЗАНА

Для повышения эффективности реактора ЭПП обычно рассматриваются три частные проблемы:

- Эффективность преобразования электрической энергии в мощность электронного пучка;
- Потери мощности в инжекционном окне;
- Эффективность утилизации энергии, которую несут электроны, инжектируемые в реакционную камеру, т.е. процент мощности инжектируемого ЭП, используемого в процессах, непосредственно связанных с обработкой материала.

Известно, что современные ускорители электронов и электронные пушки эффективно преобразуют электрическую энергию в мощность электронного пучка. В зависимости от области применения и конструкции они способны преобразовывать до 90% и более подаваемой энергии в энергию потока ускоренных электронов. Пушки с так называемыми "плазменными катодами" предпочтительнее для плазмохимических

реакторов, но обычные устройства с термоэмиссионными катодами вполне конкурентоспособны. До сих пор термоэмиссионные пушки остаются более мощными, и они могут генерировать более тонкие пучки. Этот вариант очень ценен, когда пучок транспортируется в реакционную камеру через каналы газодинамических окон, используемых в настоящем исследовании.

Потери мощности электронов в основном зависят от распределения давления, начальной энергии электронов и температуры газа, через который распространяется пучок. В свою очередь, температура газа зависит от параметров пучка (тока, энергии электронов и диаметра пучка) и давления газа. Таким образом, конструкция каждого ВО должна быть оптимизирована в соответствии с составом плазмообразующего газа, требуемым давлением в реакционной камере и характерной температурой процесса обработки. В типичных экспериментальных условиях (Таблица 1) наши потери мощности в ВО не превышали 25% от первоначальной мощности пучка.

Только 1-2% мощности инжектируемого пучка преобразуется в сопутствующие процессы, такие как излучение оптического и рентгеновского излучения или вторичная электронная эмиссия и некоторые другие. Основная часть мощности инжектируемого пучка используется для получения химически активных частиц плазмы, поддержания желаемой температуры материала и поддержания работы реактора (например, для работы ВО). Таким образом, энергетическая эффективность реакторов достаточно высока и конкурентоспособна по сравнению с лучшими обычными химическими реакторами. Пучково-плазменные реакторы обычно не производят никаких опасных жидких сливов и выбросов токсичных газов, что дает им дополнительные преимущества с точки зрения экологической безопасности.

## **ВЫВОДЫ**

Таким образом, плазмохимические технологии на основе ЭПП можно рассматривать как эффективную, ресурсосберегающую и экологически чистую альтернативу традиционным промышленным методам переработки природных полисахаридов. Полученные данные свидетельствуют о том, что низкомолекулярные олигосахариды, полученные в результате достаточно коротких по времени обработок хитозана в электронно-пучковой плазме, могут стимулировать важные параметры продуктивности растений. Это открывает новые возможности для получения биостимуляторов сельскохозяйственного назначения из природного органического сырья.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Для характеристики COS, полученных в ходе настоящего исследования, частично использовалось аналитическое оборудование центра коллективного пользования “Арктика” Северного (Арктического) федерального университета (г. Архангельск).

Работа поддержана грантами РФФИ 20-02-00501\_а и 19-38-90009.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Acid hydrolysis of chitosan to oligomers using hydrochloric acid. N.D. Aljbour, M.D.H. Beg, and J. Gimbut. // Chem. Eng. Technol, Sep. 2019, vol. 42, no. 9, 1741-1746 pages.
2. A reaction-diffusion kinetic model for the heterogeneous N-deacetylation step in chitin material conversion to chitosan in catalytic alkaline solutions. B. Bradić, D. Bajec, A. Pohar, U. Novak, and B. Likozar. // React. Chem. Eng, Oct. 2018, vol. 3, no. 6, 920-929 pages.
3. Olicon-Hernandez D R, Giraud L F Z and Guerra-Sanchez G J. // Drug Des. Res.4, 2017, 1039 page.
4. A future perspective in crop protection: chitosan and its oligosaccharides. Katiyar D, Hemantaranjan A, Singh B, Bhanu A.N. // Adv. Plants Agric. Res, 2014, V. 1, N 1, 00006 page.

5. Chitosan as a promising natural compound to enhance potential physiological responses in plant: a review. // Katiyar D, Hemantaranjan A and Singh B. *Ind. J. Plant Physiol*, 2014, V. 20, N 1, 1–9 pages.

6. A review of the applications of chitin and its derivatives in agriculture to modify plant-microbial interactions and improve crop yields. Sharp R.G. // *Agronomy*, 2013, V. 3, N 4, 757–793 pages.

7. Fragmentation of Chitosan by Acids. M.R. Kasaai, J. Arul, and G. Charlet. // *The Sci. World J*, Sep. 2013, vol. 508-540 pages. Available:doi.org/10.1155/2013/508540.

8. Isolation and characterization of chitin and chitosan as potential biomaterials Marine biomaterials: Characterization, isolation and application. NweN, FuruikeT, and TamuraH. // *sed S Kim*(Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group), 2013, 45 page.

9. Chitooligosaccharides: synthesis, characterization and applications. V.K. Mourya, N.N. Inamdar, and Y.M. Choudhari. // *Polym. Sci., Ser. A*, Jul. 2011, vol. 53, no. 7, 583-612 pages,.

10. Chitosan and radiation chemistry. A.G. Chmielewski. // *Radiat. Phys. Chem*, March. 2010, vol. 79, no. 3, 272-275 pages.

11. A new approach for the preparation of chitosan from  $\gamma$ -irradiation of prawn shell: effects of radiation on the characteristics of chitosan. T.U.Rashid, M.M.Rahman, S.Kabir, S.M.Shamsuddin, andM.A. Khan. // *Polym. Int*, Apr.2012, vol. 61, no. 8, 1302-1308 pages.

12. Control of chitosan molecular weight with cyclotron ion beam irradiation. M.S.Kim, Y.J.Choi, and I. Noh. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, May-Jun. 2008, vol. 69, no. 5-6, 1577-1580 pages.

13. Physico-chemical conversion of lignocellulose: inhibitor effects and detoxification strategies: A mini review. D. Kim. // *Molecules*, Feb. 2018, vol. 23, 309 page. Available:doi:10.3390/molecules23020309.

14. Formation of low molecular weight oligomers from chitin and chitosan stimulated by plasma-assisted processes. T. Vasilieva, A. Sigarev, D. Kosyakov, N. Ul'yanovskii, E. Anikeenko, D. Chuhchin, A. Ladesov, A.M. Hein, and V. Miasnikov. // *Carbohydr. Polym*, May. 2017, vol. 163, 54-61 pages.

15. Chitin and cellulose processing in low-temperature electron beam plasma. T. Vasilieva, D. Chuhchin, S. Lopatin, V. Varlamov, A. Sigarev, and M. Vasiliev. // *Molecules*, Nov. 2017, vol. 22, no. 11, 1908 page,.

16. Electron-Beam Plasma for Biomass Modification. T. M. Vasilieva, I.K. Naumova, O.V. Galkina, E.V. Udoratina, L.A. Kuvschinova, M.N. Vasiliev, KhinMaungHtay, HtetKoKoZaw. // *IEEE Transactions on Plasma Science*, April 2020, vol. 48, no. 4, 1035-1041 pages, doi: 10.1109/TPS.2020.2980200.

17. Пучково-плазменные технологии получения хитоолигосахаридов с фитостимулирующими свойствами. Хтет Ко Ко Зау, Зау Йе Мьинт, Т. М. Васильева. // *ТРУДЫ МФТИ*, 2019, Том 11, № 1 140-145 pages.

18. Chitosan effects on plant systems. M. Malerba, and R. Cerana. // *Int. J. Mol. Sci*, Jul. 2016, vol. 14, no. 7, E996,. Available: doi: 10.3390/ijms17070996.

19. Hirai A, Odani H and Nakajima A. // *Polym. Bull*, 1991, 26 87.

## РАЗРАБОТКА МАЛОГАБАРИТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ СОГЛАСУЮЩЕГО УСТРОЙСТВА ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

## DEVELOPMENT OF SMALL-SIZED CAPACITORS FOR A MATCHING DEVICE OF A HIGH-FREQUENCY POWER SUPPLY

Я.Г.Рыбальченко, А.Д.Павленко, Д.Д.Васильев,  
К.М.Моисеев / yaroslav.rybalchenko@gmail.com

Ya.G. Rybalchenko, A.D. Pavlenko, D.D. Vasiliev, K.M. Moiseev,

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

*В данной статье описывается разработка малогабаритных конденсаторов, предназначенных для применения в согласующем устройстве высокочастотного блока питания системы плазменной обработки. Проводится оценка необходимых параметров конденсатора и описываются результаты испытаний опытного образца.*

*This article describes the development of small-sized capacitors intended for use in the matching device of a high-frequency power supply of a plasma processing system. The necessary parameters of the capacitor are evaluated and the test results of the prototype are described.*

Ключевые слова: *переменный конденсатор, вакуумный конденсатор, согласующее устройство, высокочастотный источник питания, плазма.*

Key words: *variable capacitor, vacuum capacitor, matching device, high-frequency power supply, plasma.*

### ВВЕДЕНИЕ

Высокочастотные (ВЧ) источники питания, генерирующие сигналы в диапазоне 3-30 МГц, на сегодняшний день применяются во многих отраслях науки и производства: они обеспечивают энергией радиоаппаратуру, различные виды установок распыления, источники ионов, лазерные системы, ускорители заряженных частиц и многое другое.

Одной из важных областей применения ВЧ-источников, являются малогабаритные установки плазменной обработки, предназначенные для проведения процессов активации и очистки поверхностей. Подобные системы позволяют добиться степеней чистоты, достижимых только жидкостной химической обработкой, но, при этом, не оставляют опасных для здоровья человека и окружающей среды продуктов выхода после окончания процесса обработки.

В системах плазменной обработки зачастую также используются низкочастотные (НЧ) (40 кГц) источники питания, однако высокочастотные (13,56 МГц) блоки обеспечивают характерную для подобных установок мощность в 200-350 Вт при значительно более низких показателях напряжения [1]. Для установок с ВЧ-источниками питания также характерна большая активность плазменных процессов: при одинаковых значениях мощности в ВЧ-системе может происходить травление материала, в то время как в НЧ-установке будет протекать только процесс плазменной очистки или активации.

Единственным существенным недостатком высокочастотных источников питания является необходимость согласования с нагрузкой при помощи специальных согласующих устройств (СУ) – данная проблема характерна не только для плазменных систем, но и для множества самых различных установок, использующих подобные источники. Согласующее устройство усложняет конструкцию системы питания, увеличивает стоимость установки и занимает лишнее место в ее корпусе, что негативно сказывается на габаритах и массе, особенно, в сравнении с аналогичными НЧ системами.

СУ предназначены для согласования выходного сопротивления генератора с волновым сопротивлением кабеля и импедансом нагрузки. Под согласованием понимается равенство импеданса нагрузки и волнового сопротивления кабеля выходному сопротивлению генератора [2]. При равенстве этих величин отраженная мощность стремится к нулю, а заданная ВЧ-источником мощность полностью расходуется в нагрузке. При отклонении импеданса нагрузки от выходного сопротивления генератора, поданная мощность частично рассеивается уже в выходной цепи генератора [3]. Существуют различные вариации конструкций СУ, однако, их основными элементами всегда являются реактивные сопротивления: катушки индуктивности и переменные конденсаторы, используемые для подстройки цепи под импеданс нагрузки, зависящий от параметров технологического процесса [4].

В СУ для ВЧ источников мощностью более 5 кВт, чаще всего используются вакуумные и воздушные конденсаторы переменной емкости. Первые, в сравнении с воздушными такой же емкости, имеют значительно меньшие габариты и вес, что, в свою очередь, позволяет уменьшить размеры и массу всего согласующего устройства. Однако, существенным недостатком вакуумных конденсаторов является их высокая стоимость, превышающая стоимость воздушных конденсаторов в десятки раз.

Разработка конденсаторов с меньшими габаритами и меньшей стоимостью, чем существующие на рынке варианты, на сегодняшний день является актуальной задачей: она позволит уменьшить размеры и снизить себестоимость СУ, сделав использующие их системы более доступными для конечных покупателей.

Целью данной работы является разработка малогабаритного конденсатора переменной емкости для согласующего устройства установки высокочастотной плазменной обработки. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: провести анализ СУ и их конденсаторов; определить необходимые параметры разрабатываемого конденсатора; разработать конструкцию конденсатора; провести испытания разработанного конденсатора.

## **1 АНАЛИЗ СОГЛАСУЮЩИХ УСТРОЙСТВ И КОНДЕНСАТОРОВ**

### **Анализ согласующих устройств**

Для определения требуемых параметров разрабатываемого конденсатора переменной емкости необходимо провести анализ характеристик существующих вариантов согласующих устройств ВЧ-источников питания мощностью до 5 кВт и оценить емкости применяемых в них конденсаторов.



Таблица 1.

Согласующие устройства ВЧ генераторов

| Страна | Марка, компания | Мощность, кВт | Частота, МГц | Тип конденсаторов     | Емкость, пФ (MAX) |
|--------|-----------------|---------------|--------------|-----------------------|-------------------|
| США    | Navigator II    | 1...5         | 0,4...60     | Вакуумные             | 500               |
|        | Navio           | 1, 3, 5       | 13...60      | Вакуумные             | 470               |
|        | СРМ-1000        | 0.6, 1, 1.25  | 2...40,48    | Воздушные / Вакуумные | 470               |
| Р      | ATS-3           | 0.3           | 1,7...40.68  | Воздушные             | 300               |

Проведенный анализ СУ (табл. 1) показывает, что характерные для подобных установок значения максимальной емкости конденсаторов составляют порядка 470 – 500пФ.

#### **Анализ параметров вакуумных конденсаторов**

Для определения характерных габаритов вакуумных конденсаторов емкостью до 500 пФ, необходимо провести сравнение нескольких существующих на рынке моделей.

Таблица 2

Вакуумные конденсаторы переменной емкости.

| Страна | Марка, модель          | Предельный ток, А | Длина, мм | Диаметр, мм | Емкость, пФ (MAX) |
|--------|------------------------|-------------------|-----------|-------------|-------------------|
| США    | Jennings, USL-500-3S-P | 35                | 125       | 59          | 500               |
|        | Comet, CV05C-500XIH    | 57                | 150       | 55          | 500               |
|        | Jennings, USL-500-5S   | 40                | 127       | 60          | 500               |
|        | Jennings, UCS400-7.5   | 55                | 171       | 76          | 400               |
|        | Jennings, UCS500-7.5   | 50                | 228       | 76          | 500               |
|        | Jennings, UCS500-15S   | 60                | 228       | 76          | 500               |

Проведенный анализ габаритов вакуумных конденсаторов (табл. 2) показывает, что характерные для подобных устройств значения габаритов находятся в пределах 150 мм по длине и 60 мм по ширине.

Из анализа так же следует, что воздушные конденсаторы емкостью 400-500 пФ часто имеют избыточно высокие значения максимального тока – 35-60 Ампер, в то время как для малогабаритных систем плазменной обработки мощностью до 300 Ватт не требуется больше 15-20 Ампер: данный факт негативно влияет на цену конденсаторов, и, как следствие, на конечную стоимость установки.

## 2 РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ КОНДЕНСАТОРА

### 2.1 Определение требований к конденсатору

Согласно результатам проведенных анализа СУ, разрабатываемый конденсатор должен обеспечивать максимальное значение емкости не менее 470 пФ. Нижний предел емкости не столь важен, поэтому его значение целесообразно принять в диапазоне 0-100пФ.

Основой для конструкции следует принять стандартный плоский воздушный конденсатор: он прост изготовлении и позволит снизить конечную стоимость.

Из результатов анализа габаритов вакуумных конденсаторов следует, что габариты разрабатываемого конденсатора не должны превышать следующих значений: длина – 150 мм, ширина и высота – 60 мм.

В качестве диэлектрика целесообразно использование фторопластовой пленки Ф4: она проста в использовании, имеет небольшую стоимость и высокую относительную диэлектрическую проницаемость, равную 2.0. Помимо этого, применение Ф-4 упрощает обеспечение заданного расстояния между пластинами конденсатора, освобождая от необходимости их выравнивания.

### 2.2 Расчет емкости плоского переменного конденсатора

Расчет емкости проводится по формулам для конденсатора с плоскими пластинами, расчетная схема которого представлена на рис. 1.

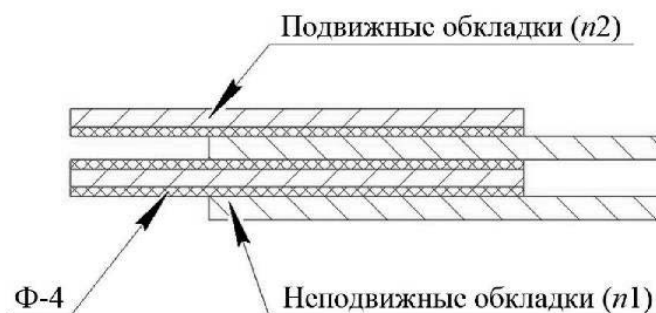


Рис. 1. Расчетная схема конденсатора.

Расчет емкости проводится по формуле [5]:

$$C = \frac{\varepsilon S(n-1)}{4\pi d} \cdot 1.11,$$

где  $C$  – емкость [пФ],  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость вещества,  $n = n1 + n2$  – общее количество обкладок,  $S$  – площадь перекрытия обкладки [см<sup>2</sup>];  $d$  – расстояние между обкладками [см].

Взяты следующие параметры для расчета:

$$n = n1 + n2 = 4 + 3 = 7;$$

$$d = 0.01 \text{ см};$$

$$\varepsilon = 2.0;$$

Согласно расчетам, значение площади перекрытия пластин  $S$  для емкости конденсатора  $C = 90$  пФ составляет 84.5 мм<sup>2</sup>, для емкости  $C = 470$  пФ – 471,7 мм<sup>2</sup>. На основе расчета выбраны обкладки шириной 25 мм, длиной 33 мм и толщиной 1 мм.

Максимальная площадь перекрытия для выбранных обкладок равна составляет 825 мм<sup>2</sup>, минимальная – 125 мм<sup>2</sup>.

### 2.3 Конструкция конденсатора

Проектирование велось в среде Autodesk Inventor. Модель представлена на рис. 2, 3.

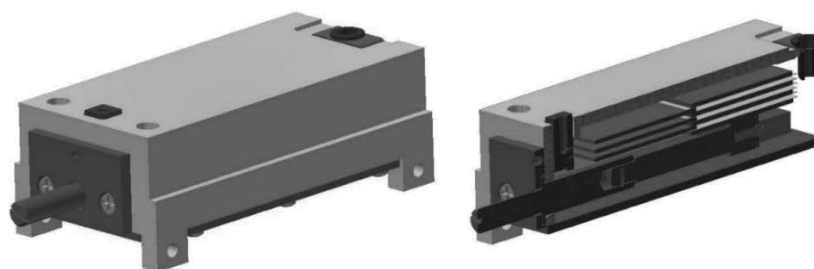


Рис. 2. Общий вид и разрез разработанного конденсатора.

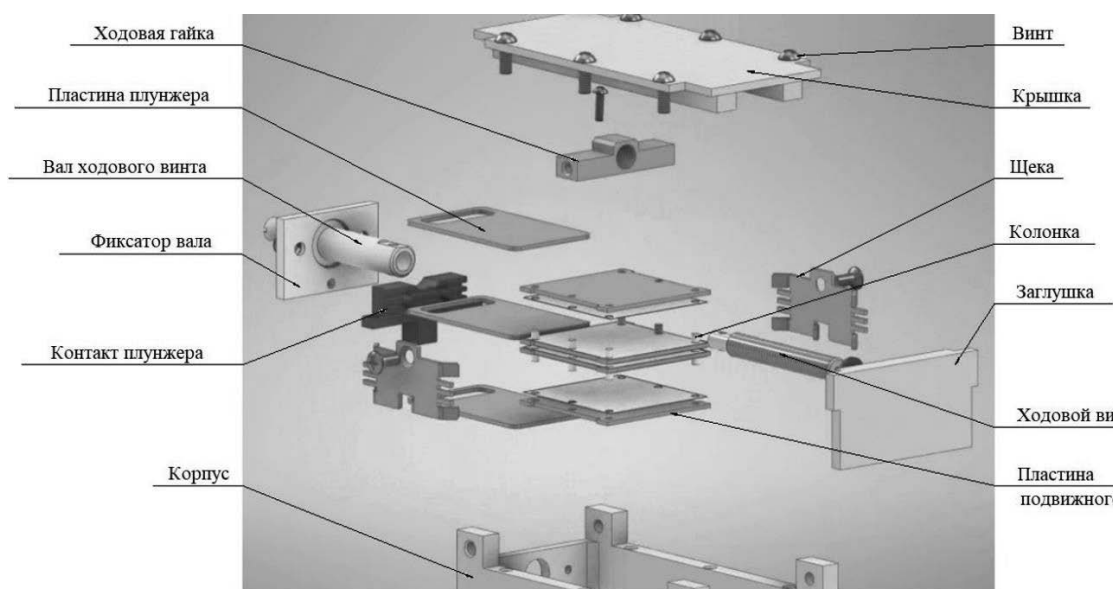


Рис. 3. Основные элементы разработанного конденсатора.

Контакты подводятся к элементам: «контакт плунжера» и «ходовая гайка». За счет вращения вала ходового винта подвижные пластины производят возвратно-поступательное движение посредством передачи винт-гайка.

Обкладки конденсатора, контакт плунжера, ходовая гайка и щека сделаны из латуни, корпусные элементы из полистирола, а вал ходового винта, фиксатор вала и диэлектрические прокладки между пластинами сделаны из фторопласта Ф-4.

Габариты, разработанного конденсатора следующие: длина – 93 мм, ширина – 46 мм, высота – 34 мм.

По разработанным рабочим чертежам, изготовлен опытный образец конденсатора и при помощи измерителя иммитанса LCR-800 проведены замеры емкости: диапазон емкости опытного образца составляет 62-476 пФ, что соответствует требуемому диапазону от 90 до 470 пФ.

### 3 ИСПЫТАНИЯ ОПЫТНОГО ОБРАЗЦА

Созданный опытный образец конденсатора испытан на прототипе малогабаритной установки плазменной обработки, схема которого представлена на рис.4. В качестве генератора используется ВЧ источник питания Advanced Energy Cesar RF мощностью 300Вт.

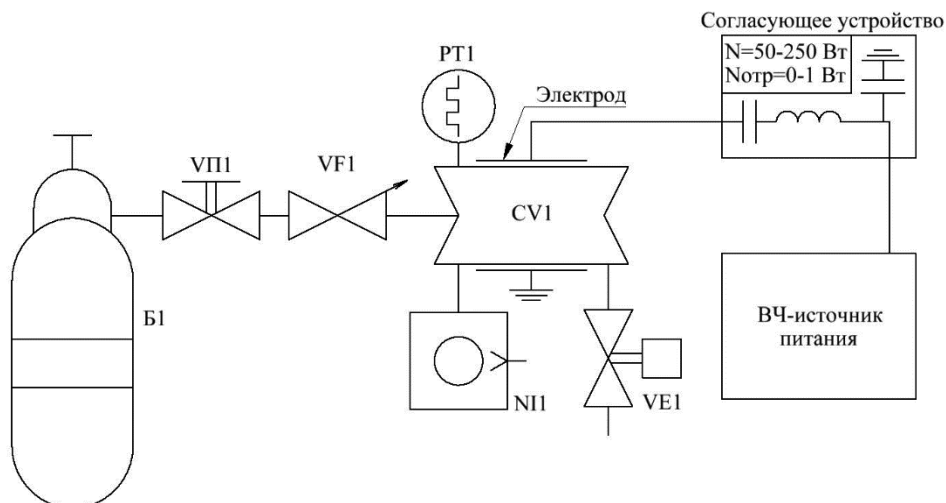


Рис. 4. Схема прототипа установки плазменной обработки и схема СУ: VF1 – РРГ, VE1 – электромагнитный клапан, VP1 – механический клапан, CV1 – вакуумная камера, PT1 – термопарный датчик, B1 – баллон с рабочим газом (Ar).

Изготовленный образец установлен вместо оригинального конденсатора на 250 пФ в ручное согласующее устройство, схема которого также представлена на рис. 4. Катушка, применяемая в данном СУ, имеет индуктивность 0,84 мкГн.

В результате проведенных испытаний определено, что разработанный конденсатор обеспечивает эффективное согласование импедансов ВЧ-источника и нагрузки электродов: во всем диапазоне рабочих мощностей (50 – 250 Вт) значение отраженной мощности держалось в рамках 0-1 Вт.

В ходе испытаний также проведен замер рабочих температур конденсатора и установлено, что значения температуры при максимальной мощности ВЧ источника в 250 Вт после 19 минут горения плазменного разряда не превышают 44,1°C. График зависимости температуры конденсатора от времени при мощности 250 Вт представлен на рис. 5.

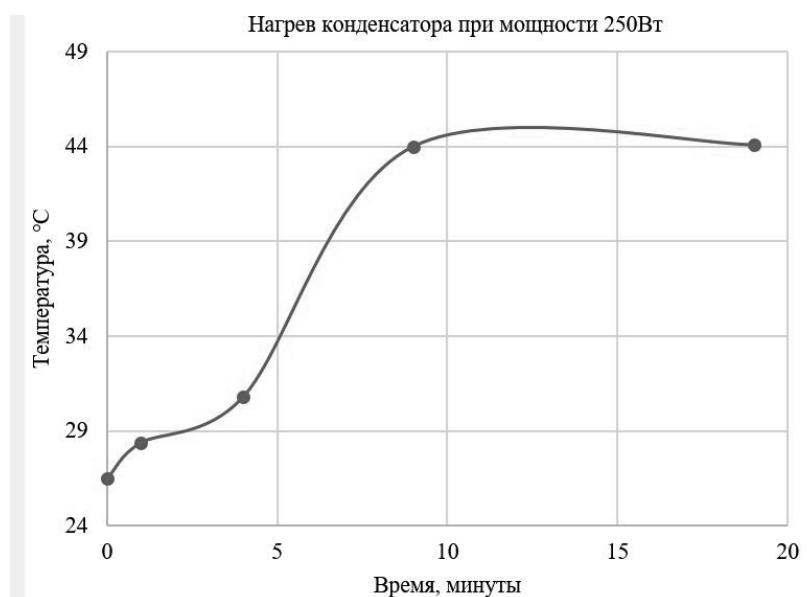


Рис. 5. График зависимости температуры конденсатора от времени при мощности 250 Вт.

## **ВЫВОДЫ**

Высокочастотные источники питания применяются во многих областях науки, техники и производства. Одним из главных недостатков систем с ВЧ источниками питания является необходимость согласования импедансов нагрузки и источника для уменьшения отраженной мощности. Для согласования импедансов служит согласующее устройство (СУ), состоящее из элементов с реактивными сопротивлениями – катушек и конденсаторов.

В согласующих устройствах для установок мощностью менее 5 кВт чаще всего используются переменные воздушные и вакуумные конденсаторы с максимальной емкостью в районе 470 пФ. Преимуществом вакуумных конденсаторов являются их существенно меньшие габариты и вес, недостатком – более высокая стоимость. Характерные размеры вакуумных конденсаторов составляют 150x60 мм.

Разработанная модель фторопластового конденсатора обеспечивает необходимый для согласования диапазон ёмкости в 62-476 пФ, а ее габариты не превышают характерные размеры вакуумных конденсаторов подобной емкости.

В ходе проведенных испытаний опытного образца фторопластового конденсатора определено, что СУ на его основе способно согласовывать импедансы ВЧ генератора и нагрузки в прототипе малогабаритной плазменной обработки для диапазона мощностей 50-250 Вт.

Испытания также выявили, что при длительной обработке более 19 минут, значения температуры в конденсаторе не поднимаются выше 44,1°С.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Рыбальченко Я.Г., Мухтаров К.С., Павленко А.Д., Васильев Д.Д. Влияние технологических параметров процесса плазменной обработки на мощность тлеющего разряда при использовании низкочастотного блока питания и внешнего расположения электродов // *Материалы XI Всероссийской конференции «Будущее машиностроения»*. Москва, 24-27 сентября 2019 г.

2. Берлин Е.В., Григорьев В.Ю., Сейдман Л.А. Индуктивные источники высокоплотной плазмы и их технологические применения // *Москва: Техносфера, 2018, 464 с.*

3. Морозов В.А., Михеев Г.М. Определение схемы замещения высокочастотного плазменного конденсатора // *Химическая физика и мезоскопия, 2019, №1, С 142-155.*

4. Ланин В.Л. Согласование высокочастотных генераторов с нагрузкой // *Технологии электронной промышленности, 2012, №6, С. 4-6.*

5. Расчет емкости конденсатора // *Школа для электрика: все об электротехнике и электронике URL: <http://electricalschool.info/ecalc/1297-raschet-emkosti-kondensatora.html> (дата обращения 01.03.2020).*

## **МОБИЛЬНЫЕ РОСТОВЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЙ НА НЕЙТРОННЫХ И СИНХРОТРОННЫХ ИСТОЧНИКАХ**

### **MOBILE GROWTH UNITS FOR IN-SITU RESEARCH ON NEUTRON AND SYNCHROTRON SOURCES**

**А. Ю. Гойхман, К.Ю. Максимова, П.П. Прокопович / AYGoikhman@gmail.com**

**A.Yu.Goyhman, K.Yu.Maksimova, P.P.Prokopovich**

НОЦ «Функциональные Наноматриалы», Балтийский Федеральный Университет им. И.Канта, г. Калининград

Явления и эффекты, возникающие на интерфейсах и в отдельных атомных слоях, играют ключевую роль в современном материаловедении, особенно в области нанотехнологий (нанoeлектроника, фотоника, плазмоника и т.д.). Метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) представляет собой универсальный инструмент, способный использовать самые разнообразные материалы и комбинации с атомарной тонкостью контроля толщин для формирования таких структур [1]. В последние годы все больше *in situ* экспериментов по созданию и исследованию уникальных наноструктур проводится на современных установках Мегасайнс: нейтронных и синхротронных источниках, ультрафиолетовых и рентгеновских лазерах. Использование гибких ростовых методик в вакуумных камерах, соединенных с аналитическими приборами Мегасайнс установок, открывают широкие возможности по исследованию новых эффектов на границах раздела наноструктур и созданию квантовых наноустройств [2,3]. Благодаря возможности выноса источника энергии для распыления мишени (лазера) за пределы камеры конфигурация системы ИЛО может быть легко оптимизирована под любую вакуумную аналитическую систему, в том числе и в виде мобильных (перемещаемых) ростовых установок.

В работе приводятся некоторые варианты возможной реализации мобильных ростовых установок импульсного лазерного осаждения на синхротронных и нейтронных источниках, обсуждаются возможные преимущества и перспективы использования.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. R. Eason, Book: Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials, Wiley, 2007.
2. Stankov S. et al., Review of Scientific Instruments. – 2008. – Т. 79. – №. 4. – С. 045108.
3. Kreuzpaintner W. et al., Physical Review Applied. – 2017. – Т. 7. – №. 5. – С. 054004.

## СЕКЦИЯ 4 КРИОГЕННАЯ И КРИОВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА

**МЕТОД УСТРАНЕНИЯ ДЕФЕКТОВ (ТЕЧЕЙ) НА ВНУТРЕННИХ СОСУДАХ КРИОГЕННЫХ ЁМКОСТЕЙ С ВАКУУМНОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЕЙ БЕЗ НАРУШЕНИЯ ЦЕЛОСТНОСТИ НАРУЖНОГО КОЖУХА С ПОМОЩЬЮ АНАЭРОБНЫХ ГЕРМЕТИКОВ**

**METHOD OF ELIMINATION OF DEFECTS (LEAKS) ON THE INTERNAL VESSELS OF CRYOGENIC TANKS WITH VACUUM THERMAL INSULATION WITHOUT DISTURBING THE INTEGRITY OF THE OUTER CASING WITH THE HELP OF ANAEROBIC SEALANTS**

**Е.В.Жировов, В.А.Кобзев, О.Е.Чубаров, А.М.Зверев**

**E.V.Zhirovov, V.A.Kobzev, O.E.Chubarov, A.M.Zverev**

АО «Криогенмонтаж», г. Москва

*Специалистами АО «Криогенмонтаж» был предложен и применён на практике способ восстановления работоспособности криогенного сосуда с порошково-вакуумной изоляцией с обнаруженной течью на внутреннем сосуде без вскрытия вакуумного кожуха.*

*The specialists of «Cryogenmontazh» JSC proposed and applied in practice a method of restoring the operability of a cryogenic vessel with powder-vacuum insulation with a detected leak on the inner vessel without opening the vacuum casing.*

Ключевые слова: *криогенный сосуд, герметичность, теплоизоляция.*

Key words: *cryogenic vessel, tightness, heat insulation.*

При оценке технического состояния криогенных сосудов одной из главных характеристик, определяющих его техническую исправность, является состояние теплоизоляционной вакуумной полости – остаточное давление и герметичность. Проверка соответствия характеристик теплоизоляционной полости проводится манометрическим методом путём замера остаточного давления и скорости повышения давления за определённый интервал времени. При обнаружении несоответствия характеристик теплоизоляционной полости, выявление мест течи осуществляется, как правило, масс-спектрометрическим методом. При обнаружении течи по наружному кожуху теплоизоляционной вакуумной полости, её устранение, как правило, не вызывает особых трудностей, в отличие от обнаруженной течи в корпусе внутреннего сосуда. Для устранения выявленного дефекта на внутреннем сосуде необходимо определить его местоположение, вскрыть металлический вакуумный кожух, а при наличии порошковой изоляции освободить от неё теплоизоляционную полость по предварительно разработанной инструкции. Затраты на демонтаж и восстановление вакуумного кожуха, демонтаж и восстановление изоляции (порошково-вакуумной, экранно-вакуумной) сопоставимы со стоимостью самого изделия.

Специалистами АО «Криогенмонтаж» был предложен и применён на практике способ восстановления работоспособности криогенного сосуда с порошково-вакуумной изоляцией с обнаруженной течью на внутреннем сосуде без вскрытия вакуумного кожуха. Способ основан на свойствах анаэробного универсального клея-герметика средней прочности Анатерм-1У. В общем случае Анатерм-1У предназначен для герметизации

микропор и микротрещин в сварных швах и околошовной зоне, литье, прокате, штампованных и прессованных деталях, а также для контровки и фиксации резьбовых и гладких соединений в промышленности. Герметик может применяться в изделиях, подвергающихся воздействию радиации, вибрации, ударных нагрузок в широком интервале температур и давлений в условиях эксплуатации. Анаэробный универсальный герметик средней прочности АНАТЕРМ-1У отверждается в узких зазорах металлических изделий при нарушении контакта с кислородом воздуха. Собранные узлы имеют химическую и термическую устойчивость к нефтепродуктам, газам, растворам кислот и щелочей. Свойства герметика указаны в таблице 1.

Для устранения течи во внутреннем сосуде проводятся следующие мероприятия:

1. Теплоизоляционная полость вакуумируется до давления 65 Па ( $5 \times 10^{-1}$  мм рт.ст.).
2. Давление в теплоизоляционной полости контролируется вакууметром и поддерживается периодическим вакууммированием насосом.
3. В полость внутреннего сосуда распыляется предварительно разогретый раствор анаэробного герметика.
4. Раствор анаэробного герметика конденсируется на стенки сосуда, попадая также в течь в корпусе сосуда.
5. При контакте раствора с вакуумной средой теплоизоляционной полости анаэробный герметик кристаллизуется, течь сквозь дефект в корпусе сосуда устраняется.
6. Периодически проводится контроль натекания в теплоизоляционную полость (или улучшения динамики вакуумирования).
7. При достижении паспортных характеристик теплоизоляционной полости сосуда по натеканию и остаточному давлению производится повторная проверка герметичности внутреннего сосуда масс-спектрометрическим методом.
8. При положительных результатах масс-спектрометрического контроля герметичности внутреннего сосуда производится испытание сосуда на прочность с контролем технического состояния методом акустической эмиссии
9. При положительных результатах акустикоэмиссионного контроля проводится промывка, обезжиривание и осушка внутренней полости сосуда.

Таблица 1.

Свойства анаэробного герметика Анатерм-1У.

| Марка герметика | Цвет    | Вязкость, мПа.с | Предел прочности при сдвиге, МПа | Температурный диапазон эксплуатации, °С | Максимальная величина уплотняемого зазора, мм |
|-----------------|---------|-----------------|----------------------------------|---|---|
| Анатерм-1У      | красный | 8 - 15          | 8 - 12                           | -196...+150                             | 0,1   |

Применение данного метода ограничено максимальной величиной уплотняемого зазора, который для анаэробного герметика Анатерм-1У составляет 0,1 мм.

Качественное вакуумирование теплоизоляционных полостей криогенных сосудов абсолютно необходимо для их надежной эксплуатации. А своевременный ремонт криотехники, в ходе которого устраняются выявленные течи поможет предотвратить возможные негативные последствия от утечки тех или иных газов.



**МУЛЬТИФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛУЧИСТОГО ТЕПЛООБМЕНА В ПОРИСТЫХ МЕТАМАТЕРИАЛАХ И НА МЕТАПОВЕРХНОСТЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

**RADIANT HEAT TRANSFER IN THE POROUS METAMATERIALS AND AT THE METASURFACES OBTAINED BY THE SELECTIVE LASER FUSION: MULTIPHYSICS SIMULATION APPROACH**

**А.С.Борейшо<sup>1</sup>, А.А.Моисеев<sup>1</sup>, С.Б.Нестеров<sup>2</sup>, А.В.Савин<sup>1</sup>, П.Г.Смирнов<sup>3</sup>, С.С.Смоленцев<sup>1</sup>, А.А. Филатов<sup>4</sup>**

**A.S.Boreyshaw, A.A. Moiseev, S.B.Nesterov, A.V.Savin, P.G.Smirnov, A.A.Smolentsev, A.A. Filatov**

<sup>1</sup>БГТУ «Военмех», г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>РНТВО им. академика С.А.Векшинского, г. Москва

<sup>3</sup>АО «Лазерные Системы», г. Санкт-Петербург

<sup>4</sup>ООО «НПО Гелиосфера», г. Санкт-Петербург

*В настоящей работе исследуется лучистый теплообмен для одного из видов метаматериалов, имеющего микрогеометрию типа героида. Эта структура имеет простое аналитическое описание [5] и может быть выращена методом селективного лазерного сплавления. Исследованы особенности лучистого теплообмена в массиве с героидной микроструктурой. Показано, что применение метаматериала героидного типа в теплообменных устройствах открывает широкие возможности управления теплообменом. Обнаружено, что излучательная способность поверхности такого метаматериала может быть значительно выше, чем излучательная способность поверхности исходного металла.*

*In this work, we investigate radiant heat transfer for one of the types of metamaterials with a gyroid-type microgeometry. This structure has a simple analytical description and can be grown by selective laser fusion. The features of radiant heat transfer in a massif with a gyroid microstructure are investigated. It is shown that the use of a metamaterial of the gyroid type in heat exchange devices opens up wide possibilities for controlling heat transfer. It has been found that the emissivity of the gyroid microstructure surface can be much higher than the emissivity of the parent metal surface.*

**Ключевые слова:** *Селективное лазерное сплавление, метаматериалы, радиационный теплообмен, излучательная способность.*

**Key words:** *selective laser fusion, metamaterials, radiative heat transfer, emissivity.*

Метаматериалы, то есть такие материалы, свойства которых в большей степени определяются не свойствами самого материала на молекулярном уровне масштабов, а геометрией на микро- и нано-уровне, в настоящее время интенсивно исследуются. Установлено, например, что механические свойства (прочность, ударная вязкость) металлических метаматериалов могут быть значительно выше, чем у сплошных металлов [1, 2]. Микро- и нано-структурированные поверхности по аналогии можно назвать метаповерхностями. Аддитивные технологии, особенно – селективное лазерное сплавление металлических порошков [3], открывают новые возможности создания металлических метаматериалов и метаповерхностей с произвольной геометрией. Это в принципе позволяет программировать свойства изделий и объектов.

## **ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ ГЕРОИДНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

Вообще говоря, изделия, поверхности которых имеют отрицательные углы наклона к плоскости горизонта, могут быть выращены на SLM-машинах только со специальными поддержками. При этом макроскопический характер масштаба соответствующих элементов изделия определяется его отношением к характерному размеру частиц порошка. Опыт показывает, что, если это отношение не превышает  $\sim 102$ , то существуют варианты стратегии выращивания, которые позволяют получить качественные структуры героидного типа без поддержек. В абсолютных единицах для металлического порошка с размером частиц 40 мкм это соответствует масштабу структуры в единицы миллиметров. На рис. 1 приведены фото образцов героидной структуры с характерными масштабами от 0.5 до 5 мм, выращенных на SLM-машине M250 [3] из стали AISI-316.

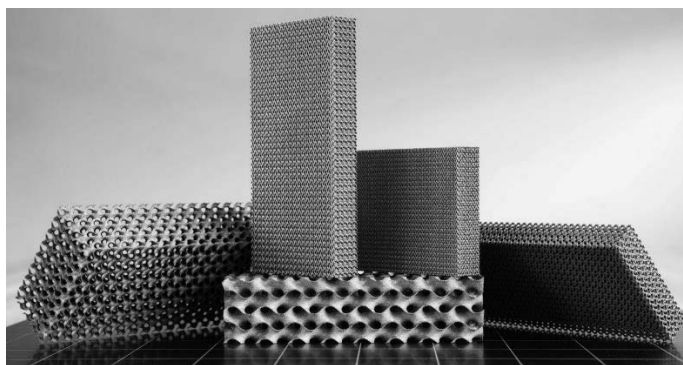


Рис. 1. Героидные структуры с характерными масштабами от 0.5 до 5 мм, выращенные из нержавеющей стали AISI-316.

## **ЛУЧИСТАЯ ТЕПЛОТДАЧА ОТ ПОВЕРХНОСТИ ГЕРОИДНОГО МЕТАМАТЕРИАЛА В ОКРУЖАЮЩЕЕ ПРОСТРАНСТВО**

Из-за того, что пористый материал имеет большую удельную поверхность, лучистая теплоотдача от его поверхности должна быть больше, чем от соответствующей плоской поверхности. Для количественного исследования этого вопроса использовались те же фрагменты героидной структуры (рис. 1, 2). В основе методики – аналогия между процессами излучения и поглощения, поэтому исследование проводилось двумя методами.

В первом подходе каждая ячейка поверхностной сетки излучает как диффузная ламбертовская поверхность. Энергия излучения определяется законом Стефана-Больцмана и коэффициентом излучательной способности поверхности. Падающие на поверхность лучи частично поглощаются, при этом коэффициент поглощения равен излучательной способности. Оставшаяся непоглощенной часть энергии рассеивается диффузно по закону Ламберта. Поверхность тела имеет фиксированную температуру  $T_w = 300\text{K}$ . Ее излучательная способность варьируется от 0.2 до 1. Входная и выходная поверхности расчетной области (рис. 2) имеют фиксированные температуры 300K и  $T_{inf} = 4\text{K}$  соответственно, их излучательная способность равна 1. Дискретизация производится с использованием метода дискретных ординат (DO, [2]). Вычисления осуществляются в среде CFD-пакета Ansys Fluent 16.2. Свободный от твердого тела объем расчетной области заполнен газом с теплопроводностью 10-15 Вт/м/К и давлением 10 Па. По результатам моделирования вычисляется суммарный тепловой поток с поверхности героидного тела и его распределение по глубине структуры. За счет большой удельной поверхности пористой структуры излучается больше энергии, чем с эквивалентной плоской поверхности. Вводится понятие эффективной излучательной способности.

Во втором подходе используется метод трассировки лучей. Исследуется рассеивание и поглощение излучения, падающего на поверхность от внешнего источника. Коэффициент отражения варьируется от 0 до 1. Отражение полагается диффузным. За счет

многократных отражений доля поглощенного излучения должна быть больше, чем поглощение при однократном отражении. Таким образом можно ввести понятие эффективного коэффициента поглощения. Вычисления проводятся в среде пакета Comsol. Контролируется распределение поглощенной энергии по глубине структуры.

Сопоставление результатов двух описанных подходов позволяет верифицировать результаты моделирования.

На рис. 2 показано распределение величины результирующего теплового потока по поверхности героидной структуры. В глубине пористой структуры, вдали от ее границы, суммарный поток стремится к нулю, так как излучение в порах находится в равновесии с поверхностью. Вблизи границы пористого тела, обращенной к холодной стороне, тепловой поток с поверхности положительный. Относительная эффективная излучающая поверхность определяется следующим образом:

$$s(z) \equiv \frac{\int_0^z dz \int q(x, y, z) ds}{\sigma \varepsilon (T_w^4 - T_{inf}^4) F}$$

где  $x, y, z$  – координаты (см. рис. 7),  $ds$  – элемент длины контура тела в сечении  $z = const$ ,  $q(x, y, z)$  – суммарный тепловой поток в точке поверхности,  $\varepsilon$  – излучательная способность,  $F$  – площадь поперечного сечения выделенного элемента героидной структуры. Здесь в числителе – тепловая мощность, излучаемая слоем героидной структуры толщиной  $z$ , в знаменателе – мощность, излучаемая соответствующим участком плоской поверхности. При этом тепловой поток, излучаемый торцевой поверхностью, из интегрирования исключается. На рис. 3 приведены зависимости относительной излучаемой мощности  $s/s_\infty$  от безразмерной глубины  $\bar{z}/\Delta\bar{z}$ ;  $\bar{z} = z/H$  ( $H$  – шаг структуры,  $\Delta\bar{z}$  – характерная глубина). Вычисления приведены для структуры длиной 5 периодов.

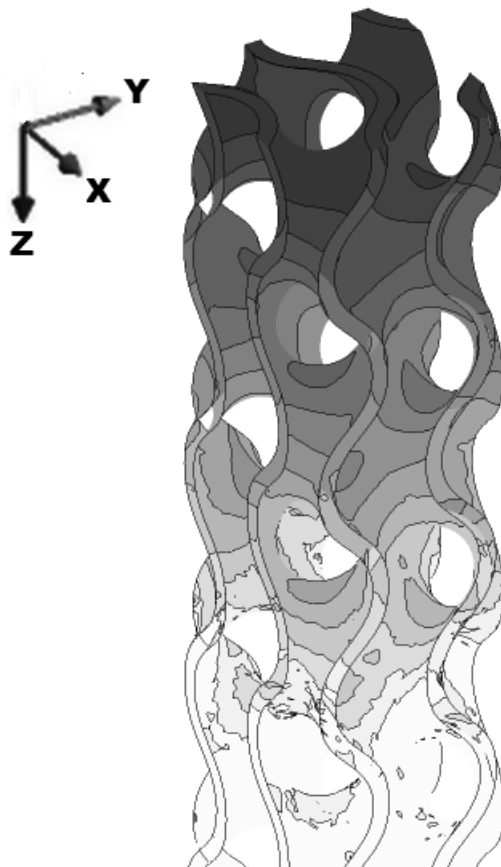


Рис. 2. Распределение теплового потока по поверхности героидной структуры ( $\varepsilon=0.2$ ).

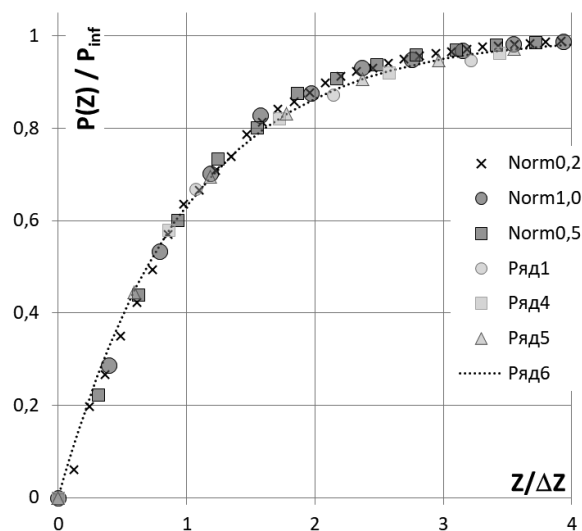


Рис. 3. Зависимость относительной излучаемой мощности от глубины: 1, 2, 3 – степень черноты  $\varepsilon=1, 0.5, 0.2$ ; зависимости поглощаемой мощности от глубины: 4, 5, 6 -  $\varepsilon=1, 0.5, 0.2$ ; линиями показана аппроксимация (%%).

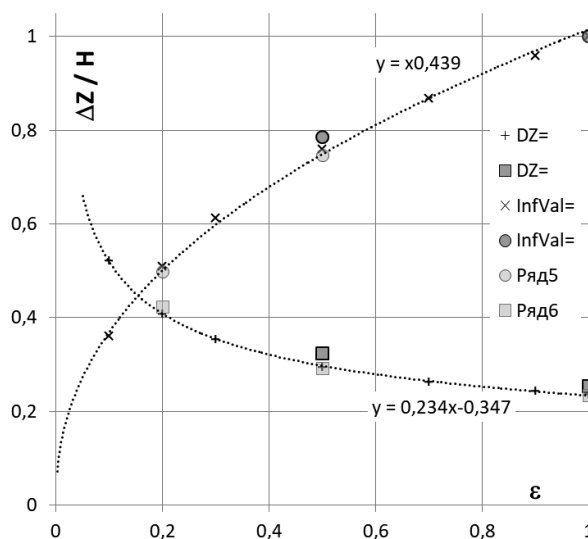


Рис. 4. Зависимость полной безразмерной излучаемой / поглощаемой мощности от степени черноты поверхности, 1-3:  $\varepsilon=1, 0.5, 0.2$ ; 4-6: зависимость относительной характерной глубины от степени черноты.

При увеличении степени черноты увеличивается протяженность зоны неравновесного излучения и растет эффективная излучающая поверхность. Так, для  $\varepsilon=0.2$  протяженность излучающей зоны – порядка периода структуры, эффективная излучающая поверхность в  $\sim 2$  раза превышает площадь поперечного сечения метаматериала. Зависимость  $s(z)$ , определенная по численному решению, аппроксимируется выражением:

$$s(z) \approx s_{\infty} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\bar{z}}{\bar{\Delta z}}\right) \right)$$

где  $\bar{z} = z/H$  – безразмерная координата в направлении по нормали к поверхности структуры,  $\bar{\Delta z}$  – относительная глубина проникновения,  $s_{\infty}$  – эффективная относительная излучающая поверхность. На рис. 8 показана обобщенная зависимость для любой степени

черноты. Видно, что аппроксимация (%%) хорошо работает в широком диапазоне параметров, при этом  $s_\infty$  и  $\overline{\Delta z}$  – функции  $\varepsilon$ , приведенные на рис. 4.

На рис. 3 и 4 приведены результаты моделирования поглощения диффузного излучения героидной структурой. Видно, что закономерности, характерные для теплового излучения, полностью повторяются и для поглощения. Таким образом осуществляется верификация метода вычислений и конкретной вычислительной процедуры.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Героидные структуры [1, 4], имеющие большую удельную поверхность, малую плотность, большую жесткость и прочность, перспективны как конструкционные метаматериалы для применения в различных теплофизических устройствах. В настоящей работе исследуется лучистый теплообмен в таких структурах. Моделирование радиационного теплообмена позволило найти аппроксимацию для эффективной относительной излучающей поверхности. Показано, что героидная микроструктура метаповерхности позволяет существенно увеличить лучистую теплоотдачу, особенно для материалов с малой излучательной способностью.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. А.В. Савин, П.Г. Смирнов. Полуаналитическое описание микроструктуры метаматериала типа «героид». Математическое моделирование, 2020.
2. M.F.Modest., Radiative heat transfer. Second Edition. Academic Press. 2003
3. Фотоника, т.12, № 6 (74), 2018, с. 542-548, DOI: 10.22184/1993-7296.2018.12.6.542.548
4. A.H. Schoen. INFINITE PERIODIC MINIMAL SURFACES WITHOUT SELF-INTERSECTIONS. NASA TN D-5541, 1970, 92 pp.

## МОДЕРНИЗАЦИЯ СТЕНДА 71-2-85 ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ КСЕНОНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ В РАМКАХ МЕЖДУНАРОДНОГО ПРОЕКТА ONEWEB

## MODERNIZATION OF STAND 71-2-85 FOR TESTING XENON ENGINES AS PART OF THE ONEWEB INTERNATIONAL PROJECT

К.М.Моисеев<sup>1,3</sup>, konstantin.moiseev@intech-group.ru  
В.В.Коваль<sup>1</sup>, Д.В.Ловцюс<sup>1</sup>, К.А.Савченко<sup>2</sup>

**К.М.Moiseev, V.V.Koval, D.V.Lovtsyus, K.A.Savchenko**

<sup>1</sup>Акционерное общество «Интек Аналитика», г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Опытно-конструкторское бюро «Факел», г. Калининград

<sup>3</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

*Приведены требования к модернизации вакуумного испытательного стенда 71-2-85 для испытания стационарных плазменных двигателей в рамках международной программы OneWeb. Описан процесс модернизации вакуумной откачной системы и представлены результаты ее модернизации.*

*The requirements for the modernization of the vacuum test chamber 71-2-85 for testing stationary plasma thrusters in the framework of the OneWeb international program are given. The process of modernization of the vacuum pumping system is described and the results of its modernization are presented.*

Ключевые слова: *стационарный плазменный двигатель, ксенон, вакуумная система, безмасляная откачка, статическое давление, динамическое давление, расход рабочего тела.*

Key words: *stationary plasma thruster, xenon, vacuum system, oil-free pumping, static pressure, dynamic pressure, flow rate of the working gas.*

### ВВЕДЕНИЕ

В 2015 году началась реализация программы OneWeb [1] – создание группировки из более чем 650-ти коммуникационных орбитальных спутников, предназначенная для обеспечения широкополосного доступа в интернет посредством технологий мобильной спутниковой связи. Основным разработчиком спутников является компания Airbus Defence and Space (Великобритания), изготовлением занимается совместное предприятие Airbus и OneWeb (США) [1]. В своем составе каждый спутник имеет плазменную двигательную установку на базе стационарного плазменного двигателя СПД-50М производства ФГУП «ОКБ «Факел» (Россия) [2]. Также в проекте участвуют и другие российские компании: РКЦ «Прогресс» (Россия) – производитель ракеты-носителя «Союз» и АО «НПО им. С.А. Лавочкина» – производитель разгонных блоков «Фрегат».

Первый запуск спутников был запланирован на 2018 год, а вся группировка целиком должна быть выведена на орбиту до 2021 года. Производство такого количества СПД потребовало от ФГУП «ОКБ «Факел» существенного наращивания производственных мощностей и испытательной базы, причем в крайне сжатые сроки.

Одним из наиболее трудоемких и длительных процессов являются огневые испытания в вакуумной камере, подтверждающие качество СПД. Работоспособность

двигателей должна быть подтверждена при соответствующем динамическом давлении в вакуумной камере, заданном режиме работы СПД, расходе рабочего тела – ксенона. От характеристик вакуумной системы стенда, ее возможностей, зависит выполнение требований приемочных испытаний и выполнение всей программы One Web.

### **ВАКУУМНЫЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ СТЕНД 71-2-85**

Для серийных испытаний СПД в рамках программы их производства для OneWeb ФГУП «ОКБ «Факел» определил вакуумный стенд 71-2-85.

Стенд (рис. 1) представляет собой горизонтальную цилиндрическую вакуумную камеру диаметром 1,6 м и объемом 13,5 м<sup>3</sup>. Одна из частей вакуумной камеры является откатной, в ней устанавливаются СПД и аппаратура для регистрации параметров. В стационарной части сосредоточена вакуумная откачка на базе масляных насосов, относительно уровня пола которых камера находится на отметке +2,5 метра.

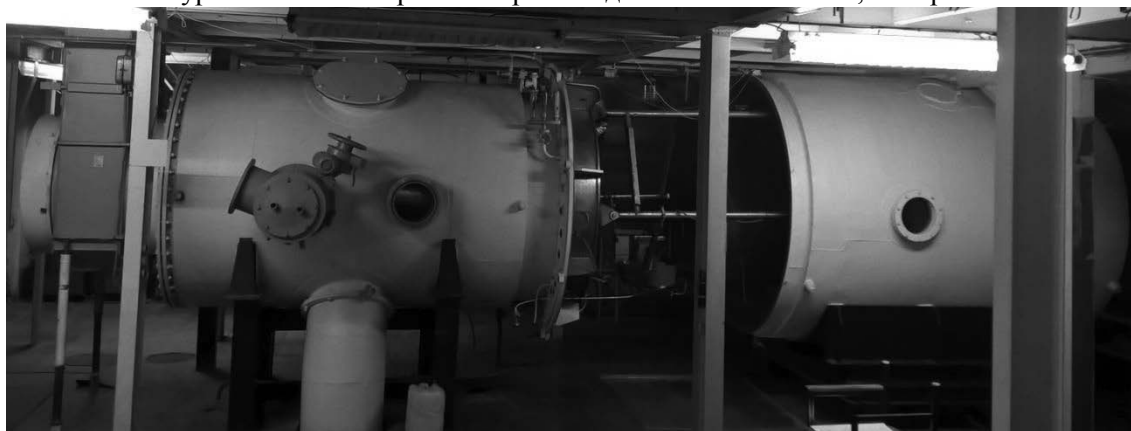


Рис. 1. Испытательный стенд 71-2-85 до модернизации.

Для модернизации стенда в части вакуумной системы (ВС) было разработано техническое задание, в котором определены цель, задачи, состав ВС и аттестуемые параметры.

Цель модернизации: обеспечение требуемой вакуумной среды в рабочей камере испытательного стенда 71-2-85 для испытания стационарных плазменных (ксеноновых) двигателей.

Задачи модернизации:

- Обеспечение полностью безмасляной вакуумной среды в рабочей камере испытательного стенда 71-2-85 с требуемыми значениями давления в статическом и динамическом режимах испытаний;
- Автоматизированное управление и мониторинг вакуумной откачной системой.

Аттестуемые параметры:

- статическое давление: не выше  $3 \cdot 10^{-6}$  Торр;
- динамическое давление: не выше  $10^{-4}$  Торр при расходе ксенона не более 10 мг/с.

Состав ВС:

- вакуумно-откачная система (ВОС);
- система водяного охлаждения (СВО);
- система пневмопитания (СП);
- система автоматизированного управления (АСУ)
- система электропитания (СЭ).

## **ХОД МОДЕРНИЗАЦИИ**

Модернизация ВС проводилась специалистами АО «Интек Аналитика» и состояла из следующих этапов:

- разработка конструкторской и эксплуатационной документации;
- изготовление и поставка на территорию ФГУП «ОКБ «Факел»;
- сборка, монтаж, пуско-наладка;
- обучение персонала ФГУП «ОКБ «Факел» работе с оборудованием.

На первом этапе был разработан технический проект в соответствии с ГОСТ2.102.2013, рассчитаны и определены основные параметры откачного и вспомогательного оборудования. На этапе рабочей документации разработаны рабочие чертежи вновь изготавливаемых элементов стенда.

### **Вакуумная откачная система**

Откачные средства, входящие в состав ВОС, полностью исключают возможность миграции масляных паров из систем насосов в рабочий объем установки.

Для форвакуумной откачки использованы безмасляные откачные посты Edwards GXS250/2600 (быстрота действия 1 900 м<sup>3</sup>/ч) и GXS160 (быстрота действия 160 м<sup>3</sup>/ч), которые располагаются под камерой на отметке 0,0 м так, чтобы обеспечить минимальную длину форвакуумного трубопровода и трубопровода откачки высоковакуумных насосов. Условный диаметр форвакуумного трубопровода – 160 мм, трубопровода откачки высоковакуумных насосов – 63 мм. Форвакуумная линия подключается через переходник DN500-DN160, привариваемый к нижнему левому патрубку камеры DN500. Дополнительно на этот переходник оборудован тремя патрубками KF40: два для жидкостных вводов водяного экрана, один для установки клапана напуска атмосферы.

Статическое давление обеспечивается двумя турбомолекулярными насосами на магнитном подвесе Edwards STPiXA4506C (быстрота действия 4 300 л/с) со интегрированным контроллером. Насосы отсекаются от камеры затворами VAT Series 11 DN320, и установлены под углом 45° на верхних патрубках камеры DN500 через переходники DN500-DN320.

Давление в динамическом режиме обеспечивается криогенным насосом VELCO 1250 Xe в специальном исполнении для улучшенной откачки ксенона. Быстрота действия по азоту и по ксенону составляет 65 000 л/с. Насос установлен на торцевую крышку неподвижной части камеры через затвор VAT Series 19.0. Для стыковки затвора изготовлен переходный патрубок DN1250, который вваривается в крышку камеры. Длина цилиндрической части патрубка минимально необходимая и достаточная монтажа затвора через пол отметки +5,0 м. Крионасос стыкуется непосредственно к фланцу затвора. Для снижения нагрузки на фланец камеры от затвора и крионасоса установлена подпорка для затвора.

Компрессоры криогенного насоса располагаются на отметке 0,0 м.

Разработанная вакуумная принципиальная схема (рис. 2) позволяет использовать оба форвакуумных откачных поста в произвольном режиме: либо для откачки камеры, либо для откачки турбомолекулярных насосов, либо для регенерации криогенного насоса.



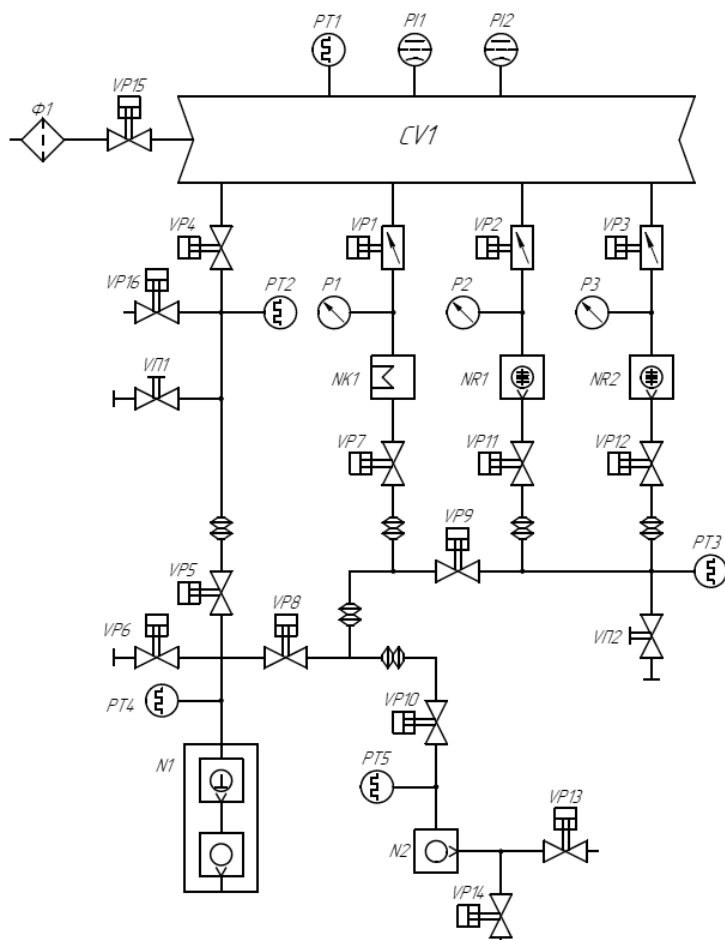


Рис. 2. Схема вакуумная принципиальная: CV1 – камера вакуумная; N1 – форвакуумный откачной пост Edwards GX250/2600; N2 – форвакуумный откачной пост Edwards GX160; NR1, NR2 – турбомолекулярный насос Edwards STPiXR4506C; NK1 – криогенный насос HSR VELCO 1250 Xe; PT1...PT5 – датчик вакуума Пирани Edwards APG100-XLC; PI1, PI2 – датчик вакуума ионизационный Edwards AIGX-S; P1...P3 – датчик вакуума широкодиапазонный Edwards WRG-S; VP1 – затвор электропневматический VAT Series 19 DN1250; VP2, VP3 – затвор электропневматический VAT Series 11 DN320; VP4...VP6 – клапан электропневматический VAT Series 26 DN160; VP7...VP10 – клапан электропневматический VAT Series 26 DN63; VP11...VP15 – клапан электропневматический VAT Series 26 DN40; VP16 – клапан электропневматический VAT Series 26 DN25; VP1, VP2 – клапан ручной VAT Series 26 DN25; Φ1 – фильтр

### Система водяного охлаждения

Система водяного охлаждения предназначена для обеспечения охлаждения оборудования вакуумной откачной системы включая: компрессоры криогенного насоса, турбомолекулярные насосы, форвакуумные посты.

СВО реализована на базе охладителей-циркуляторов (чиллеров) с воздушным охлаждением BL149 и BL455, которые располагаются на отметке +5,0.

СВО состоит из двух замкнутых непересекающихся контуров. Первый контур охлаждается чиллером BL455, к нему параллельно присоединены форвакуумные посты GX250/2600 и GX160, и пять компрессоров F-70 криогенного насоса HSR VELCO 1250

Хе. Второй контур охлаждается чиллером BL149, к нему присоединены два турбомолекулярных насоса STRiXA4506C и водяной экран.

Водяной экран из нержавеющей стали предназначен для съема теплового потока порядка 1 кВт, идущего от плазменного двигателя в процессе испытаний. Экран располагается на минимальном расстоянии от торца неподвижной части камеры. Диаметр равен внутреннему диаметру криогенного насоса, конструкция оптически непрозрачная, жалюзийного типа. Толщина элементов криоэкрана – не менее 2 мм. Подача воды осуществляется по специальным водяным вводам, установленным на левом нижнем патрубке DN500. На вход воды устанавливается клапан, управляемый АСУ ВС, позволяющий включать/выключать ее подачу. Экран съемный.

После каждого охлаждаемого устройства установлено реле расхода для контроля наличия потока охлаждающей воды. Сигналы реле подключаются к АСУ ВС.

#### **Система пневмопитания**

Система пневмопитания предназначена для обеспечения осушенным сжатым воздухом оборудования ВОС включая: клапаны, затворы, системы форвакуумной откачки.

СП реализована на базе безмасляного поршневого компрессора с ресивером и встроенным осушителем Dr.Sonic 320-50V-ES-3M.

В СП включен дополнительный ресивер перед затвором Ду1250 для компенсации скачков давления при его срабатывании.

СП оборудована манометрами с реле давления или датчиками давления, сигналы которых идут в АСУ ВС.

#### **Система автоматизированного управления вакуумной системы**

Автоматизированная система управления предназначена для автоматизированного управления технологическим процессом вакуумной откачки. АСУ ВС обеспечивает: вывод вакуумной камеры стенда 71-2-85 на режим по давлению, поддержание рабочего давления в вакуумной камере, по завершении испытания напуск атмосферы в вакуумную камеру через фильтр.

В АСУ ВС входят напольная стойка с сенсорной панелью управления и автоматизированное рабочее место оператора (АРМ). Управление ВС может производиться как с АРМ, так и с сенсорной панели.

Технологические блокировки обеспечивают максимально возможную сохранность объекта испытания и оборудования при любых состояниях вакуумной системы. В АСУ ВС предусмотрены контроль правильности выполнения автоматических функций и диагностирование, с указанием места и вида возникновения нарушений правильности функционирования АСУ ВС.

В АСУ ВС предусмотрены меры по защите внешней среды от промышленных радиопомех, излучаемых техническими средствами АСУ ВС при работе, а также в момент включения и выключения.

АСУ ВС позволяет управлять ВС в автоматизированном и ручном режимах. В автоматизированном режиме АСУ ВС автоматически открывает/закрывает затворы и клапаны, включает/выключает насосы и датчики, при этом оператору предлагается только подтвердить переход с одного этапа откачки на другой (форвакуумная откачка > откачка турбомолекулярными насосами > откачка криогенным насосом). Кроме того, АСУ ВС может самостоятельно завершить работу ВС в правильной последовательности. Ответственные операции, выполняемые оператором, проходят с использованием дополнительного подтверждения.

Алгоритм работы ВС рассчитан на двухсменный (безостановочный) режим работы операторов системы вакуумирования, а также предусмотрена возможность остановки

процесса откачки в конце смены и его продолжение вначале следующей, независимо от момента остановки.

#### **Система электропитания**

Система электропитания (СЭ) предназначена для обеспечения электропитанием оборудования вакуумной системы.

СЭ включает источник бесперебойного питания MPX-P125BP2LHM3L3, обеспечивающий работу вакуумной системы в течение 30 минут в случае несанкционированного отключения электроэнергии.

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕРНИЗАЦИИ**

В ходе проведенной модернизации все поставленные задачи были выполнены в установленные жесткие сроки – в течение 280 календарных дней.

Стенд позволяет испытывать до 16 двигателей СПД-50М за одну загрузку вакуумной камеры, один цикл.

На рис. 3...5 представлены изображения частей стенда после модернизации.



Рис. 3. Рабочая камера испытательного стенда 71-2-85 после модернизации.



Рис. 4. Форвакуумные откачные посты, гелиевые и воздушные компрессоры

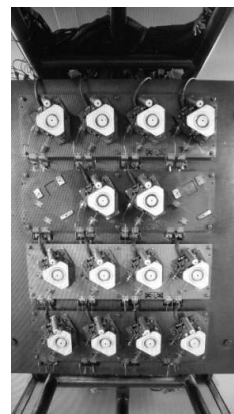


Рис. 5. Установленные в камере СПД

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. <https://www.oneweb.world>.
2. [https://fakel-russia.com/images/gallery/produczia/СПД\\_рус.pdf](https://fakel-russia.com/images/gallery/produczia/СПД_рус.pdf).

## РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ ОТКАЧКИ ВАКУУМНОГО ТРУБОПРОВОДА СКОРОСТНОГО ТРАНСПОРТА И ОЦЕНКА ПОТРЕБЛЯЕМОЙ МОЩНОСТИ

## DEVELOPMENT OF A MATHEMATICAL MODEL OF THE VACUUM PIPELINE PUMPING SYSTEM OF HIGH-SPEED TRANSPORT AND ESTIMATION OF POWER CONSUMPTION

Д.А.Калинкин, dakalinkin@yandex.ru

О.В.Белова, ovbelova@yandex.ru

С.Б.Нестеров

С.В.Горюнов, svg777r@mail.ru

М.Д.Вульф

МГТУ им. Н.Э.Баумана, г. Москва

*Рассмотрены основные параметры системы откачки вакуумного трубопровода для скоростного поезда. Разработана математическая модель системы откачки вакуумного трубопровода скоростного транспорта, проведена оценка потребляемой мощности, влияния периодов непрерывной работы вакуумной системы откачки, её размеров и материала трубопровода на параметры откачки. Проанализирована возможность создания системы откачки на базе современного оборудования.*

*The main parameters of the vacuum pipeline pumping system for a high-speed train are considered. A mathematical model of the vacuum pipeline pumping system of high-speed transport was developed, the power consumption, the influence of the periods of continuous operation of the vacuum pumping system, its dimensions and pipeline material on the pumping parameters were estimated. The possibility of creating a pumping system based on modern equipment is analyzed.*

Ключевые слова: вакуумный трубопровод, скоростной транспорт, математическая модель, поток натеканий, время откачки.

Key words: vacuum pipeline, high-speed transport, mathematical model, leakage flow, pumping time.

Вакуумный скоростной транспорт – сверхскоростной вид транспорта, транспортный путепровод которого помещен в герметичный вакуумный трубопровод [1,2,8].

Преимуществами вакуумного поезда являются высокая скорость (500...1500 км/ч) и низкие энергозатраты на перемещение, недостатком – высокая стоимость инфраструктуры [8, 9,10,11].

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим вакуумный трубопровод, в котором размещена система путепровода для высокоскоростных поездов, на примере одной из наиболее загруженных магистралей Москва–Санкт-Петербург длиной  $L = 600$  км при различных диаметрах трубопровода  $D = 2...5$  м [2,11,12,13]. Расчетная схема вакуумного трубопровода представлена на рис.1. Через равные расстояния  $l$  размещено  $N$  одинаковых вакуумных насосов или откачных агрегатов  $N_1, N_2...N_N$  быстротой действия  $S_H$  каждый. Вакуумные насосы соединены с магистральным трубопроводом цилиндрическими трубопроводами диаметром  $d_0$  и длиной  $l_0$ , включающими вакуумные затворы  $V_1, V_2...V_N$ . Поступающая в магистраль

трубопровод газовая нагрузка от натеканий и газовыделений  $q$  равномерно распределена по его длине. С целью снижения сопротивления в 500...1000 раз [9] диапазон рабочих давлений выбран от  $p_{MAX} = 5,0 \cdot 10^2$  Па до  $p_{MIN} = 10^2$  Па, средняя скорость поезда  $v = 600$  км/ч [2,3], максимальная – 1200 км/ч [13,15]. Определить зависимость изменения давления по длине трубопровода от времени его откачки.

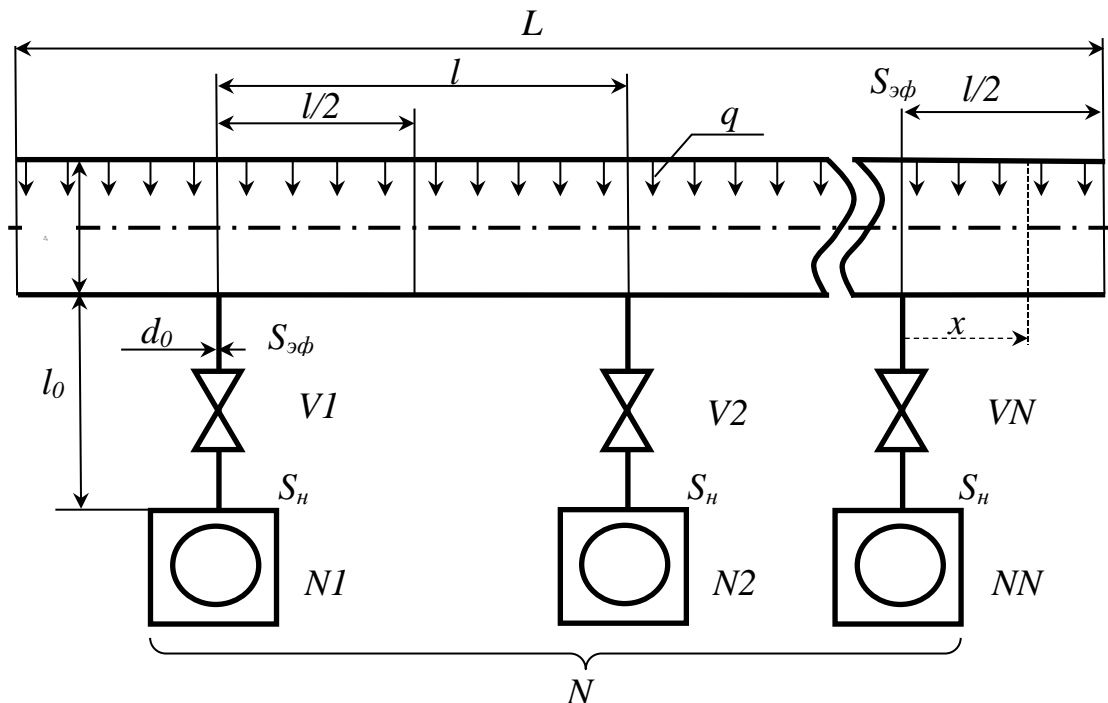


Рис.1. Расчётная схема вакуумного путепровода.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Условие квазистационарности откачки участка трубопровода может быть записано через соотношение временных постоянных откачки [5]

$$\frac{\tau_{\text{тр}}}{\tau_0} = \frac{V_{\text{тр}} \cdot U_0}{V_0 \cdot S_{\text{эф}}} \gg 1 \quad (1)$$

где  $\tau_{\text{тр}} = V_{\text{тр}}/S_{\text{эф}}$ ,  $V_{\text{тр}}$  – объем участка откачиваемого магистрального трубопровода между насосами, например, N1 и N2,  $S_{\text{эф}}$  – эффективная быстроота откачки этого объема,  $\tau_0 = V_0/U_0$ ,  $V_0$  и  $U_0$  – объем и проводимость трубопровода, соединяющего магистральный трубопровод с откачивающим насосом, например с N1 (см. рис. 1)

После подстановки в (1) геометрических размеров с учетом

$$S_{\text{эф}} = \frac{S_{\text{н}} \cdot U_0}{S_{\text{н}} + U_0} \quad (2)$$

имеем

$$\frac{\tau_{\text{тр}}}{\tau_0} = \left(\frac{D}{d}\right)^2 \cdot \frac{l}{l_0} \cdot \frac{1}{\left(\frac{S_{\text{н}}}{U_0} + 1\right)} \gg 1 \quad (3)$$

Для эффективного использования вакуумного откачного оборудования принимаем  $\frac{S_{\text{н}}}{U_0} \leq 1$ ,  $l_0 = 1 \dots 5 \cdot d$ . Диаметры входного патрубка выпускаемых вакуумных насосов находятся в диапазоне  $d=0,5 \dots 1,0$  м [5], что соответствует условию  $3 \leq \left(\frac{D}{d}\right) \leq 10$ . В этом случае  $\frac{1}{\left(\frac{S_{\text{н}}}{U_0} + 1\right)} \leq \frac{1}{2}$ . При  $l_0 = d$ , что соответствует наибольшей проводимости  $U_0$ , получим оценку параметров (3), при которых можно рассматривать режим откачки как квазистационарный

$$\frac{\tau_{\text{тр}}}{\tau_0} = \left(\frac{D}{d}\right)^3 \cdot \frac{l}{D} \cdot \frac{1}{2} \gg 1 \quad (4)$$

Условие (4) выполняется с погрешностью не более 5% уже при  $\frac{l}{D} > 3$ , что соответствует конструкции рассматриваемой протяженной вакуумной системы.

Рассмотрим последовательные процессы откачки объема магистрального трубопровода, заключенного между двумя соседними насосами, и распределение давления по длине магистрального трубопровода между средствами откачки.

Пусть  $p$  - среднее давление по объему магистрального трубопровода, ограниченного сечениями на расстоянии  $\pm l/2$  от места подсоединения патрубка диаметром  $d$  откачивающего насоса, например N1 (см. рис.1). Для этого объема запишем уравнение стационарной откачки

$$V_{\text{тр}} \frac{dp(\tau)}{d\tau} = Q_{\text{нат}\Sigma} - p \cdot S_{\text{эф}}, \quad (5)$$

где  $Q_{\text{нат}\Sigma}$  - суммарный поток натекания и газовыделений.

Допустим, что система откачки поддерживает давление в заданном диапазоне независимо от движения поезда. Суммарный поток натеканий газа в трубопровод от поезда, путепровода и негерметичности трубопровода постоянен во времени, а его величина в  $10^2$  раз превышает поток газовыделений со стенок трубопровода. В таком случае суммарный поток натекания и газовыделений  $q$  больше потока газовыделений  $Q_{\text{ГВ}}$  в трубопроводе

$$Q_{\text{нат}\Sigma} = q \cdot F = 101 \cdot Q_{\text{ГВ}}, \quad (6)$$

$$Q_{\text{ГВ}} = q_{\text{ГВ}} \cdot F$$

где  $q_{\text{ГВ}}$  – удельный поток газовыделений материала поверхности трубопровода,  $F$  – площадь поверхности трубопровода.

Рассмотрим откачку с быстрой действия  $S_{\text{эф}}/2$  участка магистрального трубопровода, расположенного на расстоянии  $L_{\text{тр}}=l/2$  от насоса, например NN (рис.1), в сторону увеличения координаты  $x$ . Дифференциальное уравнение стационарной откачки имеет вид [19]

$$U_{\text{тр}} L_{\text{тр}} \frac{dp(x)}{dx} = q(L_{\text{тр}} - x) \cdot \Pi, \quad (7)$$

где  $U_{\text{тр}}$  – проводимость участка трубопровода длиной  $L_{\text{тр}}$  и периметром сечения  $\Pi$ ; в вязкостном режиме течения газа в круглом  $\Pi = \pi \cdot D$  трубопроводе [5]

$$U_{\text{тр}} L_{\text{тр}} = \frac{\pi \cdot D^4}{\eta} (p_1 + p_2), \quad (8)$$

где  $p_1, p_2$  – минимальное давления газа в сечении  $x=0$  магистрального трубопровода диаметром  $D$  (сечение, в котором подсоединяется патрубок откачки диаметром  $d \times l_0$  от вакуумного насоса NN) и максимальное давление газа в сечении  $x=L_{\text{тр}}$ .

Среднее давление  $\bar{p}$  по объему трубопровода, ограниченного сечениями на расстоянии  $\pm l/2$  от места подсоединения патрубка диаметром  $d$  откачивающего насоса NN (см. рис.1)

$$\bar{p} = 2 \frac{1}{l} \int_0^{l/2} p(x) dx \quad (9)$$

В соответствии с введенными обозначениями в уравнении (5) получаем

$$p(\tau) = \bar{p} \quad (10)$$

Таким образом, искомой зависимостью давления от времени откачки по длине магистрального трубопровода, схематично представленного на рис.1, в вязкостном режиме течения газа, является совместное решение уравнений (2),(5),(6),(7),(8),(9),(10) которые представляют математическую модель процессов откачки при ограничениях (1), (3), (4), в виде

$$p(x, \tau) = \frac{1}{\bar{p}} \cdot p(x) \cdot p(\tau) \quad (11)$$

$p(\tau)$  получим в результате решения уравнения (5) в виде

$$p(\tau) = p_{\text{нач}} \cdot e^{-\frac{S_{\text{эф}}}{V_{\text{тр}}} \tau} + \frac{Q_{\text{нат}\Sigma}}{S_{\text{эф}}} \cdot (1 - e^{-\frac{S_{\text{эф}}}{V_{\text{тр}}} \tau}) \quad , \quad (12)$$

где первое слагаемое соответствует снижению среднего по объему  $V_{\text{тр}}$  давления газа  $p(\tau)$  от начального  $p_{\text{нач}}$  за счет откачки насосом с эффективной быстротой  $S_{\text{эф}}$ , а второе – повышению давления за счет натекания в откачиваемый объем суммарного потока  $Q_{\text{нат}\Sigma}$  натеканий и газовыделений.

$p(x)$  получим в результате решения уравнения (7) в виде

$$p(x) = \left[ p_1^2 + \frac{2 \cdot q \cdot \Pi}{U_{\text{тр}} L_{\text{тр}}} \cdot (L_{\text{тр}} \cdot x - \frac{x^2}{2}) \right]^{1/2} \quad , \quad (13)$$

Изменение давления по длине магистрального трубопровода представлено на рис.2

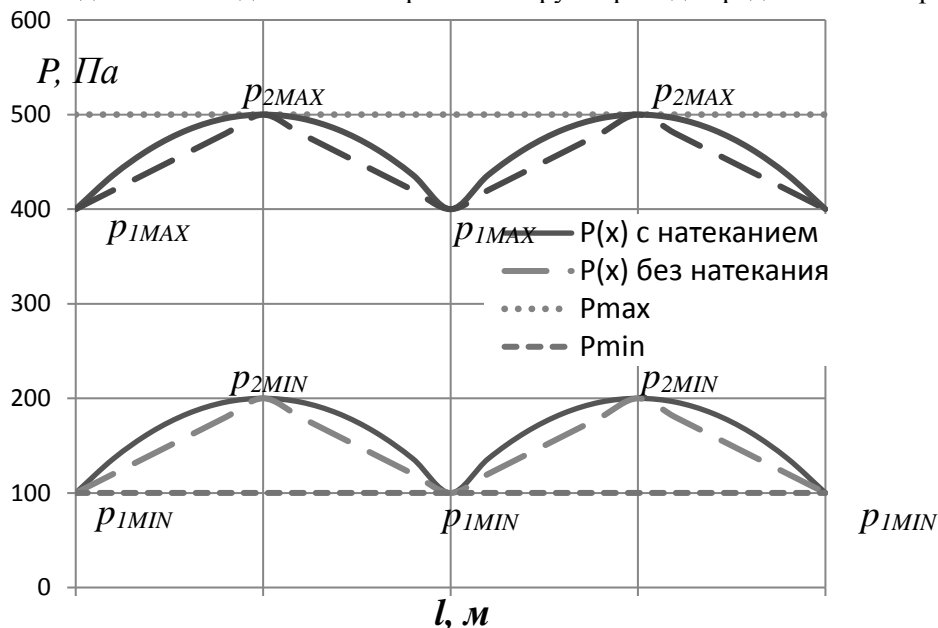


Рис.2. Изменение давления по длине магистрального трубопровода.

Распределение давления по длине трубопровода в стационарном режиме [5], представленное на рис.2, будет периодическим. Минимальное давление  $p_1$  устанавливается в местах подсоединения каждого из  $N$  насосов, максимальное давление  $p_2$  – на равном удалении  $l/2$  от насосов, пунктирные линии показывают изменение давления без натеканий, сплошные – с учетом натеканий.

Диаграмма изменения давления  $P$  в вакуумном трубопроводе от времени  $\tau$  при откачке от атмосферного давления до минимального рабочего давления и поддержании его в рабочем диапазоне  $P_{\text{min}} < P \ll P_{\text{max}}$  представлена на рис.3

Для откачки трубопровода рассмотрены различные модели насосов отечественных и зарубежных производителей [5,6,7,8,11]. Большинство средств откачки в диапазоне давлений 100...500 Па имеют быстроту действия меньше  $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$  [5, 6,7,8, 11]. Для определения количества насосов использовались данные каталогов производителей насосов. Проведен выбор откачных средств по критерию минимума энергии, затрачиваемой на откачку трубопровода насосами за год. Лучшая энергоэффективность откачки существующим оборудованием составляет  $S/W = 4,54 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{Вт})$ , где  $W$  – мощность, потребляемая вакуумным насосом, Вт [5,11].

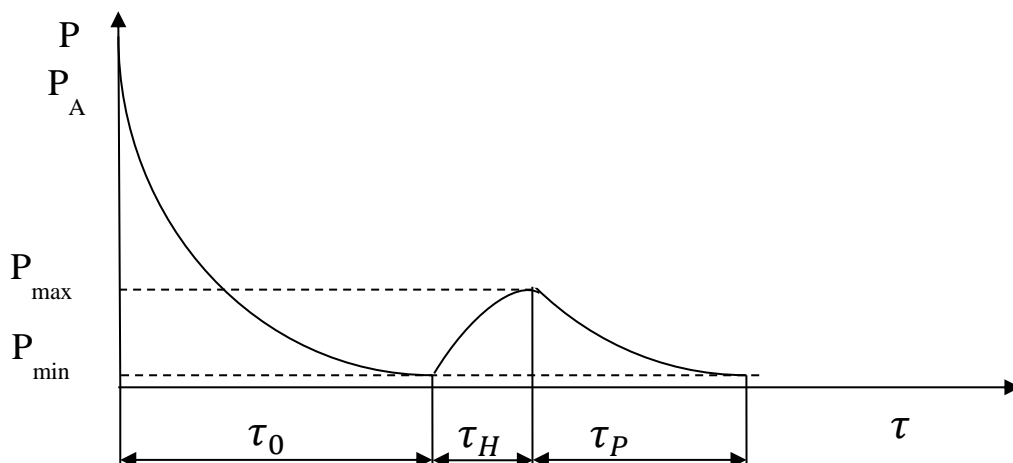


Рис.3 Зависимость среднего давления в вакуумном трубопроводе от времени.  $\tau_0$  - время откачки трубопровода от атмосферного  $P_A$  до минимального рабочего давления  $P_{min}$ ;  $\tau_H$  – время, в течение которого откачка не проводится, давление в трубопроводе растет за счет натеканий;  $\tau_P$  – время откачки в рабочем диапазоне давлений  $P_{min} < P \ll P_{max}$ .

### ОЦЕНКА ПОТРЕБЛЯЕМОЙ МОЩНОСТИ

Проведем оценку времени откачки вакуумного трубопровода до минимального давления из выбранного диапазона.

Каждый насос откачивает ближайший к нему объем трубопровода  $V_{тр}$  в соответствии с (12) от давления  $p_{2max}$  до  $p_{1min}$  за время

$$\tau = \frac{q_{ГВ} \cdot \pi \cdot D^2 \cdot L}{4 \cdot N \cdot S_{эф}} \cdot \ln \left( \frac{p_{2max} - \frac{Q_{нат\Sigma}}{S_{эф}}}{p_{1min} - \frac{Q_{нат\Sigma}}{S_{эф}}} \right), \quad (14)$$

где  $l=L/N$  – длина вакуумного трубопровода между откачными постами (насосами),  $S_{эф}$  – эффективная быстрота откачки одним насосом,  $N$  – количество насосов,  $Q_{нат\Sigma}$  – суммарный поток натеканий с учётом удельного потока газовыделений  $q_{ГВ}$  [5].

Зависимость времени откачки  $\tau_0$  трубопровода от атмосферного до минимального рабочего давления  $P_1 = 100 \text{ Па}$  с учетом потока натеканий от необходимого количества насосов представлена на рис. 4.

Ожидаемое время простоя насосов – время, за которое давление в трубопроводе увеличится с  $p_1$  до  $p_2$  за счёт натекания газа в систему без откачки, можно оценить по зависимости

$$\tau_H = \frac{(P_2 - P_1) \cdot V}{Q_{нат\Sigma}} \quad (15)$$

где  $Q_{нат\Sigma}$  – суммарный поток натекания в систему, с учётом технологического потока от системы поддержки движения и потока газовыделений  $q_{ГВ}$ .



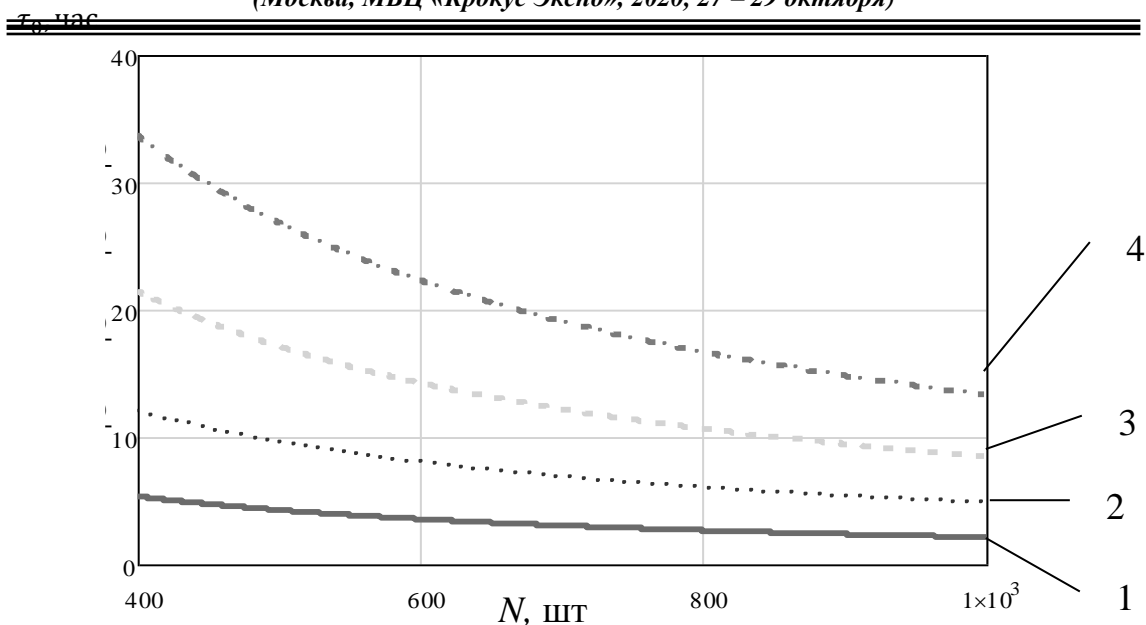


Рис.4 Зависимость времени  $\tau_0$ , час, откачки трубопровода от количества насосов  $N$  производительностью  $0,5 \text{ м}^3/\text{с}$  с учетом протечек и газовыделений. Откачка проводится с атмосферы до рабочего давления  $P_l = 100 \text{ Па}$  при различных диаметрах трубопровода: 1-  $D=2,0 \text{ м}$ ; 2 –  $D=3,0 \text{ м}$ ; 3-  $D=4,0 \text{ м}$ ; 4-  $D=5,0 \text{ м}$ .

Зависимость времени  $\tau_p$  откачки трубопровода в рабочем диапазоне давлений от количества насосов производительностью, например,  $0,5 \text{ м}^3/\text{с}$  представлен на рис.5.

Видно, что для трубопровода диаметром, равным диаметру тоннеля метрополитена  $D=5 \text{ м}$  [12] для откачки 600 насосами рабочее время  $\tau_p = 18 \text{ час}$  (поз. 5, рис. 5) и время, в течение которого насосы отключены  $\tau_H = 8 \text{ час}$  (поз. 4, рис. 5) сопоставимы между собой  $\tau_p \sim \tau_H$ . Поэтому возможна периодическая работа системы откачки.

Рассмотрены удельные потоки газовыделений [5] из вакуумных конструкционных материалов для внутренней поверхности трубопровода от максимального - у полимеров и фторопласта-4, до минимального - у низкоуглеродистой и коррозионностойкой сталей. В результате получено, что для откачки трубопровода диаметром от 3 до 4 м, изготовленного из коррозионностойкой стали, необходимое количество одинаковых энергоэффективных, например, ротационно-пластинчатых, насосов составит 500 ... 650 штук, из низкоуглеродистой стали – на 7-9% больше, а для трубопровода изготовленного из фторопласта-4 или покрытого им – насосов на 10-12% больше. Для подводных магистралей [15] дополнительная береговая форвакуумная откачка может быть проведена высокопроизводительными (до  $0,55 \text{ м}^3/\text{с}$ ) воздуходувками, например вихревыми вакуум-компрессорами типа ВВК [16] или молекулярно-вязкостными вакуумными насосами [18].

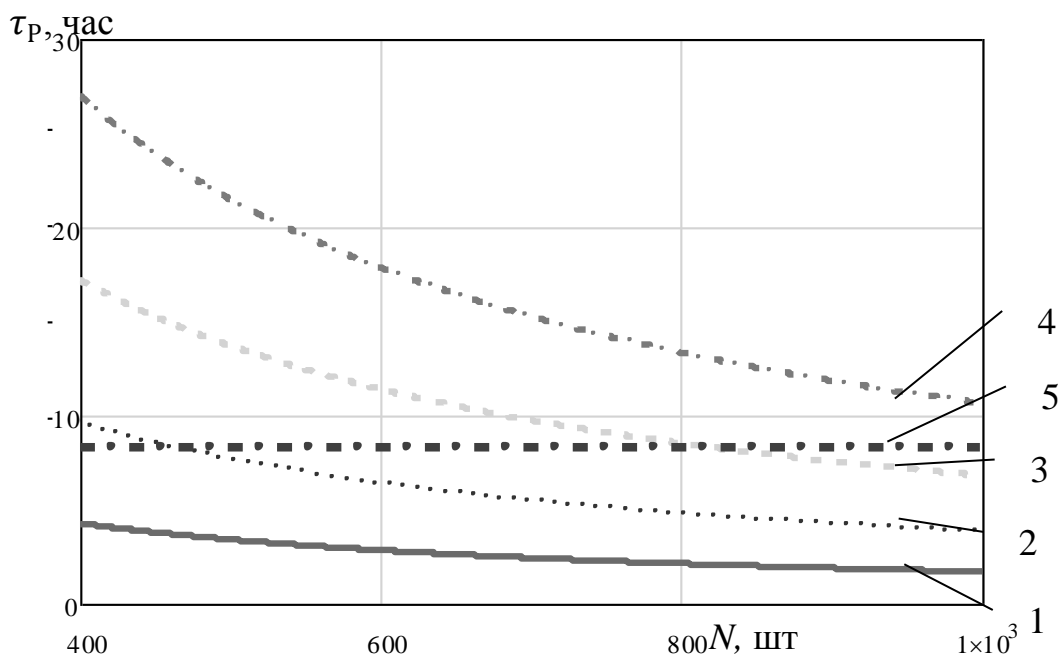


Рис.5 Зависимость времени  $\tau_p$ , час, откачки трубопровода от количества  $N$  насосов производительностью  $0,5 \text{ м}^3/\text{с}$  с учетом протечек и газовыделений. Откачка проводится от максимального  $P_{2MAX} = 500 \text{ Па}$  до минимального рабочего давления  $P_{1MIN} = 100 \text{ Па}$  при различных диаметрах трубопровода: 1-  $D=2,0 \text{ м}$ ; 2 –  $D=3,0 \text{ м}$ ; 3-  $D=4,0 \text{ м}$ ; 4-  $D=5,0 \text{ м}$ ; 5 - время  $\tau_H$  простоя насосов.

Зависимость удельной мощности, потребляемой системой откачки, от диаметра трубопровода из различных материалов представлена на рис.6. В литературе [9,11,13,17] рассматриваются диаметры от 2 до 5 м.

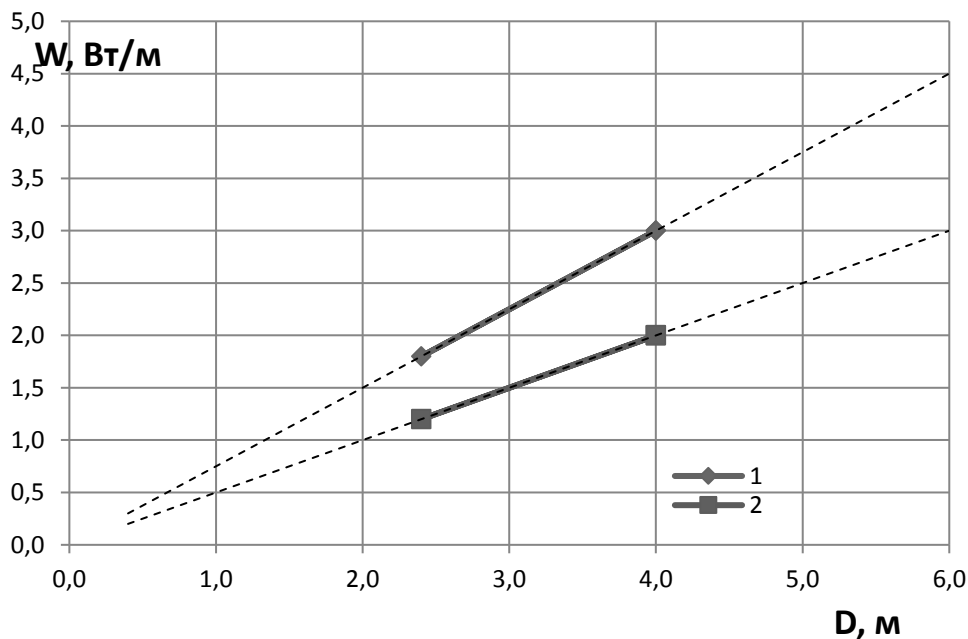


Рис.6 Зависимость удельной мощности  $W$ , Вт/м, потребляемой системой откачки, от диаметра трубопровода  $D$ , м, и его материала: 1 – полимер, фторопласт; 2 – сталь коррозионно-стойкая.

Видно, что при диаметре вакуумного трубопровода 3,0 м мощность, потребляемая системой вакуумной откачки, будет находиться в диапазоне от 2 до 3 МВт (1,2...360 Вт/м), а при увеличении диаметра до 4,0 м потребляемая мощность возрастет на 25...30%.

## **ВЫВОДЫ**

1. Разработана математическая модель распределенной системы вакуумной откачки трубопровода скоростного вакуумного трубопроводного транспорта в режиме работы, не зависящем от графика движения скоростных поездов. Давление в вакуумной системе поддерживается в диапазоне 100...500 Па, что обеспечивает минимальное сопротивление воздуха поезду, движущемуся со скоростью до 1200 км/ч.

2. С целью снижения потребляемой мощности возможно периодическое отключение вакуумных насосов на время, сопоставимое со временем их работы, без потери работоспособности вакуумной системы.

3. При использовании энергоэффективных насосов удельная потребляемая мощность системы вакуумной откачки трубопровода длиной 600 км с диаметрами 2,0...4,0 м зависит от материала трубопровода и, для традиционных конструктивных вакуумных материалов, находится в пределах от 1,0 Вт/м для коррозионностойкой стали до 3,0 Вт/м для полимерных материалов.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Форгач Р.Л. Скоростной вакуумный трубопроводный транспорт — конкурент реактивной авиации // Наземный транспорт 80-х годов. — М.: Мир, 1974.-С 121-137.

2. Фомин В.М., Наливайченко Д.Г., Терентьев Ю.А.. К вопросу выбора диапазона рабочих параметров вакуумного магнитолевитационного транспорта / Материалы XI Международной научно-технической конференции. Под ред. С.Б. Нестерова М.: НОВЕЛЛА. 2016. С. 273 – 283.

3. Фионов А.Н. Вакуумно-левитационный транспорт: перспектива или тупик? / Транспорт Российской Федерации, №3(70). 2017. С. 46-49.

4. BELOVA O.V., VULF M.D. PNEUMATIC CAPSULE TRANSPORT. /PROCEDIA ENGINEERING. V. 152. 2016. P. 276-280. DOI 10.1016/j.proeng.2016.07.703.

5. Вакуумная техника: Справочник // Под общ. ред. К.Е. Демихова, Ю.В. Панфилова. М.: Машиностроение, 2009. 590 с.

6. Oil-sealed rotary vane vacuum pumps. Режим доступа: <https://www.atlascopco.com/> (дата обращения: 06.05.2018).

7. SOGEVAC SV 630 B(F) - 750 B(F) Single-stage, oil-sealed Rotary Vane Vacuum Pumps. Режим доступа: <https://www.leybold.com> (дата обращения: 06.05.2018).

8. Пластинчато-роторные вакуумные насосы. Режим доступа: <https://vacma.ru/> (дата обращения: 06.05.2018).

9. Воробьев И.А., Кондратенко Р.О., Нестеров С.Б., Белоконев А.М. Высокоскоростной транспорт на основе магнитной левитации в разреженной среде / Материалы IX Международной научно-технической конференции. Под ред. С.Б. Нестерова М.: НОВЕЛЛА. 2014. С. 247 – 263.

10. Нестеров С.Б., Воробьев И.А., Кондратенко Р.О. Вакуумный поезд: поиск ниши на рынке перевозок пассажиров // Мир транспорта. Т.15, №3, 2017. С.112 – 121.

11. Воробьев И.А., Кондратенко Р.О., Нестеров С.Б., Белоконев А.М. Оценка характеристик вакуумной среды и энергетических параметров инфраструктуры для вакуумно-левитационного транспорта // Бюллетень объединенного ученого совета ОАО "РЖД". Под ред. С.Б. Нестерова М.: №4. 2016. С. 18 – 24.

12. Руководство по сооружению перегонных тоннелей метрополитена. ТМ X-2-79/4. М. 1983. 52 с.

13. ZHANG Ya., OSTER D., KUMADA M., YU J., LI Sh., Key\_vacuum\_technology\_issues\_to\_be\_solved\_in\_evacu// Journal of Modern Transportation. Vol. 19, N. 2, 2011, P. 110-113
14. Kireev A.V., Kozhemyaka N.M., Kononov G.N. Potential Development of Vehicle Traction Levitation Systems with Magnetic Suspension. International Journal of Power Electronics and Drive System (IJPEDS) Vol. 6, No. 1, March 2015, P. 26-31
15. Lapidus B. M. ON THE ESTABLISHMENT OF VACUUM-LEVITATION TRANSPORT SYSTEM. 2016. 13 p.
16. Сергеев В.Н. Воздуходувка ВВК-300. График давления и производительности ВВК-300. <https://bezmasla.ru/vozduhoduvka-vvk-300/>
17. OSTER D., KUMADA M., ZHANG Y. Evacuated tube transport technologies (ET3)tm : a maximum value global transportation network for passengers and cargo // Journal of Modern Transportation. Vol. 19, Num. 1, March 2011, P. 42-50 DOI: 10.1007/BF03325739.
18. Svichkar E.V., Nikulin N.K., Klyucharov V.S., Demikhov K.E. Molecular-Viscous Vacuum Pump (MVVP) // Oil and Gas Engineering (OGE-2017). AIP Conf. Proc. 1876, 020058-1–020058-7; doi: 10.1063/1.4998878
19. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 2013, 320 с.

## **ТЕПЛОФИЗИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИОТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ THERMOPHYSICAL THEORY OF CRYOTHERAPEUTIC EFFECT**

**А.В.Буторина<sup>1</sup>, А.М.Архаров<sup>2</sup>, С.Б.Нестеров<sup>2</sup>, А.В.Пушкарев<sup>2</sup>, А.В.Шакуров<sup>2</sup>,  
Н.А.Андреев<sup>2</sup>**

**A.V.Butorina, A.M.Arkharov, S.B.Nesterov, A.V.Pushkarev, A.V.Shakurov, N.A.Andreev**

<sup>1</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет им.  
Н.И.Пирогова, г. Москва

<sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана. Г. Москва

*Криотерапия оказывает интенсивное охлаждающее действие на кожный покров.*

*Cryotherapy has an intense cooling effect on the skin.*

Ключевые слова: *криотерапия, криогенные газовые среды, ультра -низкие температуры, термический шок.*

Key words: *cryotherapy, cryogenic gas media, ultra low temperatures, thermal shock.*

Применение холода для утоления боли и купирования воспаления имеет достаточно древнюю историю. На сегодняшний день, понятие «криотерапия» включает совокупность физических методов лечения основанных на отведении тепла с помощью жидких, твердых и газообразных рабочих тел (от влажных холодных обтираний до воздействия сверхнизкими и ультранизкими температурами). Причем, охлаждающее воздействие возможно как на отдельные участки, так и на организм человека в целом.

Метод терапевтического воздействия с помощью криогенных газовых сред с температурами до минус 200°С, предложенный японским учёным J. Jatauchi в середине 70-х годов, открыл новое направление в разработке высокоэффективных криомедицинских

технологий. Рабочее тело в виде криогенных газовых сред во много раз превосходит по своей терапевтической эффективности ранее применяемые источники холода.

В 1990 году на международном симпозиуме по криотерапии были представлены доказательства эффективности купирования болевых ощущений и воспалительных явлений лишь при быстром падении температуры в минимально короткое время. Полученный при этом «термический шок» приводил к рефлекторной максимальной дилатации артериоло-капиллярной сети, сопровождающейся ускорением процессов веноулярного и лимфатического оттока, что вызывало улучшение трофики тканей, снятие боли и воспаления.

Оценка человеком внешних температурных условий построена на информации, поступающей от кожных терморепцепторов, которые контролируют температуру поверхности кожного покрова. Площадь кожного покрова, у взрослого человека, составляет в среднем 1,6м<sup>2</sup>. На 1 см<sup>2</sup> кожи размещается до 200 болевых, 25 тактильных, 2 тепловых и 12-15 холодовых точек, причем холодовые рецепторы залегают ближе к поверхности кожи (0,17 мм), чем тепловые (0,3мм). Общее число терморепцепторов около 280 тысяч, в том числе 250 тысяч холодовых. Таким образом, холодовых рецепторов кожи в 10-15 раз больше, чем тепловых. Холодовые рецепторы включаются при снижении температуры поверхности кожи до +12°С. Их преобладание позволяет предположить, что воздействие низкими температурами способно оказывать выраженное действие как на местном, так и на центральном уровнях. Криотерапия оказывает интенсивное охлаждающее действие на кожный покров. Способ размещения рецепторов обеспечивает точное наблюдение за изменением температуры поверхности эпителия, которая определяется интенсивностью отвода тепла к охлаждающей среде.

В физиологии принято условное деление тканей по температурной зависимости на две различные группы (академик И.П. Павлов). Покровные ткани, или оболочка, - легко переносят значительное переохлаждение, в то время как внутренние ткани при охлаждении на 10-12°С прекращают нормальную работу. Это условное деление ограничивает область физиотерапевтического применения криотерапии пределами оболочки, так как нарушение теплового режима ядра недопустимы.

Малая экспозиция контакта тела с газообразным теплоносителем приводит к тому, что зона искусственного переохлаждения располагается только в оболочке организма пациента и не затрагивает теплочувствительных тканей внутренних органов, т.е. ядра организма. Подтверждением этого являются известные из практики криогенной физиотерапии случаи лечения пациентов с повышенной температурой, а также лиц склонных к простудным заболеваниям, когда криофизиотерапевтическое воздействие не вызывало простудных проявлений, что подтверждает изотермичность органов ядра.

Терморепцепторы кожи подают афферентные сигналы об изменении теплового равновесия в центр терморегуляции гипоталамуса. Афферентная импульсация оттуда направлена на изменение теплопродукции клетками организма. В зависимости от силы действия холода происходит сужение кровеносных сосудов и повышается теплопродукция в тканях. Холодовые рецепторы кодируют информацию о температуре кожи, она преобразуется в универсальные для мозга сигналы - нервные импульсы. Увеличение интенсивности раздражителя связано с увеличением частоты импульсной активности. Количественная связь между интенсивностью раздражителя и частотой сигналов определяется законом Стивенсона, который утверждает, что между ощущением и интенсивностью физического раздражителя существует степенная зависимость. В качестве фактора раздражающего систему терморегуляции, рассматривают пороговый сигнал, т.е. сигнал, связанный с приближением температуры регистрируемой рецепторами к значению, соответствующему терминальному рецепторному порогу терм. = -2,5°С. Реакция анализатора на приближение температуры кожи к терминальному порогу имеет гиперболический характер, т.е. интенсивность сигналов от рецепторов кожного покрова многократно возрастает по мере приближения температуры кожи к пороговому значению.

При температуре эпителия более 2°C интенсивность сигналов от холодовых рецепторов невелика. Но по мере приближения к пороговому значению -2°C интенсивность тревожного сигнала возрастает гиперболически.

Основу реакции системы терморегуляции на приближение температуры эпителия к терминальному порогу обеспечивает информация, поступающая через экстралемнисковую сенсорную систему. Эта система эволюционно наиболее древняя, её основу составляют первичночувствующие, в частности, холодовые рецепторы. Порог чувствительности первичночувствующих рецепторов высок, они активируются только при сильных раздражениях, которые создают угрозу необратимого повреждения тканей. Экстралемнисковая сенсорная система имеет следующие отличительные характеристики:

- она плохо распознаёт локализацию раздражения;
- её рецепторы реагируют только на воздействие терминального уровня;
- скорость проведения сигналов низкая - 0,4-1,5 м/с;
- сигналы системы распределяются по всему отделу терморегуляции, поэтому сильный, но локализованный сигнал не вызывает мощной ответной реакции и, наоборот;
- при передаче информация утрачивает дискретность, теряется значительная доля сведений о локализации;
- для активации экстралемнисковой системы необходимы грубые, на грани разрушения, воздействия на ткани;
- экстралемнисковая сенсорная система интегрирует кодированные сигналы, поступающие от всех участков кожного покрова; поэтому общий объём информации об опасности, угрожающей организму, определяется не только интенсивностью, но и площадью и продолжительностью раздражения.

Субъективное восприятие контакта с криогенной средой искажается тем, что изменение температуры кожи раздражает рецепторы, реагирующие на скорость изменения контролируемого параметра. Эти рецепторы принадлежат другому сенсорному каналу - лемнисковой сенсорной системе. Лемнисковая сенсорная система эволюционно появилась значительно позднее, она наиболее хорошо развита у приматов и человека. Лемнисковая сенсорная система имеет следующие отличительные характеристики:

- скорость проведения сигналов высокая - 15 м/с;
- система проводит точную информацию о локализации и интенсивности раздражения, поэтому является проводящим путём быстрой температурной чувствительности;
- не отвечает за интерпретацию раздражения, а только различает и локализует его;
- субъект острее воспринимает сигналы поступающие по второму каналу холодовой чувствительности.

Опираясь на субъективные ощущения, многие врачи и пациенты связывают лечебный эффект процедуры именно с ними и стремятся усилить гипотермический дискомфорт процедуры. В этом случае мощные сигналы лемнисковой системы могут вызывать тяжёлые осложнения вплоть до острых сердечных приступов. Усиление дискомфорта пациента в ходе процедуры бесполезно с лечебной точки зрения, поэтому следует стремиться к снижению дискомфорта.

Условием внутренней безопасности криогенной физиотерапии является факт, согласно которому на границе жирового и мышечного слоёв изменение температуры не должно превышать 1 К (1°C). Так как эта граница находится внутри оболочки, то это полностью исключает гипотермию ядра.

В условиях быстротекущих процессов криотерапевтического воздействия признаки, определяющие теплопроводящие свойства оболочки, могут быть сформулированы следующим образом:

- оболочка представляет собой трёхслойную структуру и образована эпителием, жировой тканью и мышцами;

- наружный ороговевший слой эпителия пронизан холодowymi и тепловыми рецепторами;
- рецепторы регистрируют не температуру окружающей среды, а температуру наружного слоя эпителия;
- способность к теплопродукции слоёв равномерно распределена в объёме;
- жировая клетчатка выполняет теплоизолирующую функцию и не продуцирует тепло.

Влияние ядра организма на интенсивность теплового потока через периферический участок учитывается посредством тепла, поступающего к внутренней границе оболочки за счёт процессов метаболизма во внутренних органах. Оболочка тела, по крайней мере, мышечная ткань, содержит кровеносные сосуды. Крупные сосуды способны вносить искажения в тепловую картину, но эти искажения возможны только в глубине, а на поверхности кожи они фактически не влияют на распределение температуры, потому что плотность теплоотвода многократно превышает теплоподводящую способность сосудов и перенос тепла от мышечных сосудов к коже проходит через жировую ткань, которая надёжно блокирует локальные возмущения тепловыделений.

Начальное распределение температуры покровных слоёв по известным из физиологии данным для мышечного слоя  $T_{\text{мыш.}} = 37^{\circ}\text{C}$ , эпителия  $T_{\text{эпит.}} = 32^{\circ}\text{C}$  постоянно по всей длине слоя, температура жирового слоя изменяется линейно. Отдача тепла с кожной поверхности в окружающую холодную среду складывается из теплотерь за счёт излучения и испарения, проведения и конвекции. Граничные условия переноса тепла определяются конвективным обменом с теплоносителем. Теплоотдача конвекцией зависит от того, с какой средой соприкасается кожа. Соприкосновение кожи с водой  $20^{\circ}\text{C}$  оказывает такое же охлаждающее действие, как и контакт кожной поверхности с воздухом при температуре  $0^{\circ}\text{C}$ . Это связано с большей теплопроводностью воды (примерно в 27 - 30 раз этот показатель выше, чем у воздуха).

В соответствии с теплофизической теорией криотерапии, физиотерапевтический эффект процедуры гипербарической газовой криотерапии связан с изменением температуры поверхности эпителия. Температура поверхности покровного слоя определяется не только внешним теплообменом, но и переносом тепла от внутренних тканей к периферии. Организм обладает способностью варьировать выделение тепла за счёт изменения интенсивности процессов метаболизма, но в условиях гипотермических процедур основной поток тепла, отводимый теплоносителем, многократно превышает теплотворную способность тела и в ходе процедуры наблюдается существенное снижение температуры покровных тканей. Для широкого применения криогенной физиотерапии, распространение зоны переохлаждения следует ограничить оболочкой.

С теплофизической точки зрения о поверхностном характере переохлаждения тела при криотерапии говорит тот факт, что до 30% общей массы тела приходится на ткани оболочки. Это составляет приблизительно 20 кг при теплоёмкости оболочки не менее 600 кДж/К. Для охлаждения оболочки на 10 К ( $10^{\circ}\text{C}$ ) потребуется отвести с поверхности тела 600 кДж тепла за время менее 200 секунд. Средний теплоотвод составит 3000 Вт. Значения показывают, что с энергетической точки зрения локализация процессов, сопровождающих криотерапию, достаточно обоснована.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Архаров А.М., Марфенина И.В., Микулин Е.И. Криогенные системы. Основы теории и расчета. – Москва, том 1, 1996 – 575 с.
2. Архаров А.М., Смородина А.И. Криогенные системы Основы проектирования аппаратов, установок и систем. – Москва, том 2, 1999 – 719 с.
3. Архаров А.М. и др. Машины низкотемпературной техники. Криогенные машины и инструменты. – Москва, 2011 – с. 583.

4. Будрик В.В. Физические основы криометодов в медицине. – М.: Лица, 2007, 136 с.
5. Кондратенко Р.О., Нестеров С.Б., Романько В.А. Применение промышленных газов в качестве хладагентов для нужд медицины и радиотехники. // Химическое и нефтегазовое машиностроение, вып.6, Москва, 2010, с. 22-23.
6. Кондратенко Р.О., Нестеров С.Б., Буторина А.В. Охлаждение биологической ткани в локальной криотерапии. – М.: Новелла, 2010, 50 с.
7. Кондратенко Р.О., Нестеров С.Б. Исследование температурного поля на различных поверхностях при охлаждении тонкой пленкой кипящей газовой смеси. // Вакуумная техника и технология. 2010. Т. 20, вып. 4 С. 264–267.
8. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. – М.: Энергия, 1977, 344 с.
9. Черниголовский В.Н., Курбатова И.Н. О температурах возникновения и снятия холодового стаза. – В кн.: Нейрогуморальные регуляции в деятельности органов и тканей. – Л., 1941 – с.164-178.
10. Цыганов Д.И., Архаров А.М., Микулин Е.И. Современные медико-технические аспекты создания криохирургической аппаратуры. – Вестник МГТУ, 1996, с.140-156
11. Цыганов Д.И. Теоретические и экспериментальные основы, создание криохирургической аппаратуры и медицинских технологий ее применения. Дис. док. тех. наук. М., 1994. 315с.
12. Цыганов Д.И., Птуха Т.П., Жолобов Н.И., Веденков В.Г. Криогенная медицинская техника. Методические рекомендации – М., 1991 – 56 с.
13. Kondratenko R., Butorina A., Nesterov S. The study of the temperature field in the skin cover when ispersing gas mixtures to -35.5; -25.0; -15.0°c temperature level for application in criomedicine and criotherapy. – 23<sup>st</sup> International Congress of Refrigeration, ICR 2011, Prague, Czech Republic, 2011, p. 733-739
14. Kondratenko R., Butorina A., Nesterov S. Study of Contact Methods to Cool Biological Tissue in Local Surgery. – The 12th CRYOGENICS - 2012 IIR International Conference. Dresden, Germany, 2012, p. 146 – 148



## АНАТОМО-ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КРИОТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ ТКАНИ

### ANATOMO-PHYSIOLOGICAL ASPECTS OF CRYOTHERAPEUTIC EFFECT ON BIOLOGICAL TISSUE

А.В.Буторина<sup>1</sup>, А.М.Архаров<sup>2</sup>, С.Б.Нестеров<sup>2</sup>, А.В.Пушкарев<sup>2</sup>, А.В.Шакуров<sup>2</sup>,  
Н.А.Андреев<sup>2</sup>

A.V.Butorina, A.M.Arkharov, S.B.Nesterov, A.V.Pushkarev, A.V.Shakurov, N.A.Andreev

<sup>1</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И.Пирогова, г. Москва

<sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана. Г. Москва

*Рассмотрены анатомо-физиологические аспекты криотерапевтического воздействия на биологические ткани. Показано, что более выраженный анальгетический эффект даёт кратковременное интенсивное охлаждение. Для сохранения анальгетического эффекта процедуры криотерапии целесообразно повторять с интервалом 4-5 ч.*

*The anatomical and physiological aspects of cryotherapeutic effects on biological tissues are considered. It has been shown that a more pronounced analgesic effect is produced by short-term intense cooling. To maintain the analgesic effect, cryotherapy procedures should be repeated at intervals of 4-5 hours.*

Ключевые слова: криотерапевтическое воздействие, биологическая ткань, анальгетический эффект.

Key words: cryotherapeutic effect, biological tissue, analgesic effect

### МЕХАНИЗМ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Основным механизмом воздействия методики гипербарической газовой криотерапии с использованием CO<sub>2</sub> является «термический шок» - рефлекторная максимальная дилатация артериоло-капиллярной сети с ускорением процессов венолярного оттока и лимфатического дренажа, что приводит к улучшению трофики поражённых тканей, снятию боли и воспаления.

Путём стимулирования чувствительных рецепторов кожи информация немедленно передаётся гипоталамусу, который активизирует вегетативную нервную систему по рефлекторным путям. Эта активация составляет основу лечения, которая за счёт регулирования местного гомеостаза и энзимной реакции обеспечивает немедленную терапевтическую реакцию.

**Клинически** эффекты данной методики использования сверхнизких температур, связанных с механизмом «термического шока», можно обозначить следующим образом:

- **Анальгетический** (обезболивающий) – угнетается ноцицептивная рецепция и проведение нервного импульса, что приводит к стойкому болеутоляющему эффекту (до 3-х часов). Эта реакция достигается за счёт повышения порога болевой чувствительности рецепторов боли и за счёт замедления проведения импульса по нервным волокнам, вплоть до его остановки;

- происходит выброс опиоидных эндорфинов.

- **Противовоспалительный** - отмечается снижение активности провоспалительных энзимов (коллагеназы и гиалуронидазы). Быстрое подавление воспаления с максимумом эффекта при остром процессе.

- **Вазомоторный (противоотёчный и лимфодренажный)**– холод и давление газовой струи в 50 бар улучшают дренаж, а за счёт вазодилатации обеспечивают противоотёчное действие с улучшением трофики поражённых тканей. Вслед за поверхностной вазоконстрикцией, возникающей через 7 секунд после воздействия, на 20-ую секунду отмечается максимально возможная глубокая вазодилатация.

Улучшение оттока лимфы из тканей приводит к ликвидации отёков лимфатического происхождения.

Улучшение микроциркуляции крови в тканях, увеличение артериального кровотока и венозного оттока способствует уменьшению внутрисуставного выпота, ликвидации отёков и инфильтрации васкулярного происхождения.

- **Неврологический и миорелаксирующий** – в результате воздействия на гамма-мотонейроны уменьшается рефлекторный ответ спинного мозга, снижается базальный мышечный тонус и ликвидируются мышечные контрактуры.

- **Репаративный** – стимуляция регенераторных механизмов за счёт улучшения трофики тканей.

- **Хондропротекторный** – улучшения трофики костной и хрящевой ткани.

## **ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ КРИОТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КЛЕТОЧНОМ И ТКАНЕВОМ УРОВНЕ**

Результат холодового воздействия зависит как от количества и скорости отводимого тепла, так и от характера общей и местной реактивности организма. В основе механизмов изменения реактивности лежит система обратной связи, которая компенсирует отрицательное температурное воздействие за счёт противоположно направленной реакции.

Из разных источников, выделяются основные механизмы общего и локального воздействия на организм низкотемпературных газовых сред. Наиболее значительным ответом на **общее** воздействие низкотемпературных газовых сред является расширение функциональных резервов организма без их истощения. При этом задействуются практически все компенсаторные механизмы, участвующие в саногенезе. Достоверно улучшаются биохимические показатели обменно-эндокринных процессов, нейровегетативная корреляция, психическое состояние, увеличивается резистентность организма к внешним раздражителям.

### ***Реакция иммунной системы на охлаждение.***

Самой убедительной является динамика показателей **иммунной системы**:

- количественное регулирование пулов Т- и В-лимфоцитов, к примеру, хелперно-супрессорного индекса;

- квазитончайшая модуляция функции: иммунокомпетентных клеток; гуморального иммунитета; клеточного иммунитета; неспецифической защиты на уровне цитокинов;

- тенденция к снижению титра циркулирующих иммунных комплексов и специфических антигенов до физиологических величин, регистрируемых у больных аутоиммунными заболеваниями;

- снижение интерлейкинов 1, 4, 8;

- усиление функции фагоцитарной активности;

- рост титра комплимента;

- увеличение количества интерферонов;

- увеличение количества естественных киллеров;

- снижение до номинальных величин количества нулевых лимфоцитов;

- увеличение лизосомальных катионных белков в гранулоцитах периферической крови.

Влияние однократного холодового воздействия на отдельные звенья иммунитета:

- кратковременное увеличение общего числа клеток крови после процедуры общей криотерапии, нормализующееся через 3 ч;
- снижение количества лимфоцитов в периферической крови на более чем 3-х часовой период;
- возрастание количества супрессоров в периферической крови на более чем 3-х часовой период;
- снижение способности базофилов к освобождению медиаторов воспаления у больных с холодовой крапивницей после курса холодовой десенсибилизации.

Таким образом, спектр иммуностимулирующего, иммуномодулирующего, иммунопротекторного действия после криотерапевтического воздействия достаточно широк. Структурная модуляция иммунитета происходит в разные сроки от 1-го месяца до 2-х лет.

#### ***Реакция сердечно-сосудистой системы на охлаждение.***

Общая криотерапия не создаёт чрезмерной нагрузки на кровообращение и может быть применена больным ишемической болезнью сердца в начальной стадии. У больных с нормальным АД после общей криотерапии оно повышается не более чем на 10 мм рт. ст. При гипертонии АД может повышаться более значительно, поэтому введение больных с нарушениями сердечно-сосудистой системы в криокамеру проводится в щадящем режиме и под прикрытием гипотензивных и коронарорасширяющих средств.

Локальная криотерапия не оказывает существенного влияния на АД у больных гипертонией и не вызывает обострения заболевания. Не установлено существенной динамики АД и частоты сердечных сокращений на однократные процедуры локального охлаждения. Мониторирование гемодинамики при общем и локальном криовоздействии показало отсутствие чрезмерной нагрузки на кровообращение. Отрицательной динамики показателей электрокардиограммы при локальной криотерапии не зарегистрировано, в том числе у лиц, страдающих сопутствующим кардиосклерозом, наджелудочковыми и желудочковыми экстрасистолами.

Начальная реакция мелких и средних сосудов на охлаждение выражается сужением мелких капилляров и артериол кожи, замедлением скорости кровотока. Этим объясняют гемостатические свойства криотерапии. Сужение сосудов при криовоздействии является первой защитной реакцией на охлаждение. Вторая защитная реакция - расширение просвета кровеносных сосудов, наблюдается в разное время в зависимости от дозы охлаждения. Интенсивность воздействия холодом достоверно влияет на степень реактивной гиперемии, однако линейной зависимости не выявлено. Первая защитная реакция направлена на сохранение тепла, вторая - способствует усиленному теплообразованию.

В то же время деление реакции сосудов на 1-ю и 2-ю достаточно условно. Реальная ситуация характеризуется ритмическими колебаниями процессов сужения и расширения сосудов кожи, что предотвращает ишемическое повреждение тканей. Таким образом, после локальной криотерапии возникает холодовая гиперемия, в механизме которой играют роль образование комплекса сосудорасширяющих веществ, снижение мышечного тонуса, аксон-рефлексы. Реактивная гиперемия после криовоздействия характеризуется индивидуальными отличиями, которые обусловлены как местными признаками (например, толщина кожи), так и конституционными особенностями (возраст, общий тепловой баланс перед процедурой, циркадный ритм).

#### ***Реакция нейроэндокринной системы на охлаждение.***

Температурный гомеостаз обеспечивается автономной системой терморегуляции, включающей:

- экстеро- и интерорецептивные системы;

- гипоталамус, как главный терморегуляторный центр;
- железы внутренней секреции;
- нейропептидную систему;
- системы, управляющие поведенческими реакциями;
- термогенетическую систему;
- соматомоторную систему;
- вазомоторную систему.

Установлено оптимизирующее влияние криотерапии на функции «гипоталамо-гипофизарно-надпочечниковой» системы и щитовидной железы, которое было существенным только у больных с запущенными реактивными синовитами. Ряд авторов объясняют действие криотерапии участием нейропептидной системы и образованием эндогенных опиоидов, через которые и реализуется эффект охлаждения. Ответная реакция нейроэндокринных структур на криотерапию зависит от методики лечебного воздействия, а также других причин, в частности, циркадных ритмов, половых различий и др.

#### ***Влияние криотерапии на нервно-мышечный аппарат.***

Возможность регулирования мышечного тонуса (для снятия мышечного спазма и, наоборот, для его повышения) - одно из наиболее ценных свойств криотерапии. Релаксацию мышц отмечают при длительном охлаждении в диапазоне температур около 0°C или при кратковременном, но интенсивном охлаждении. Повышение мышечного тонуса достигается кратковременным воздействием умеренно низкими температурами (около 0°C). При этом отмечается возрастание силы и выносливости мышц.

В основе реакции нервно-мышечных структур на охлаждение лежат деполяризационные явления в этих структурах. Общая и местная криотерапия не изменяют температуру мышц и нервных стволов. Миорелаксирующий (спазмолитический) эффект криотерапии реализуется через экстерорецепторный аппарат кожи и гаммамотонейронную систему спинного мозга. Более выраженное торможение функции гаммамотонейронной системы наблюдается при газовой криотерапии.

В ходе процедуры температура кожи в области воздействия снижается на 25-35°C, замедляется скорость проведения нервных импульсов, а при температуре + 5°C наступает их полная блокада. В результате отмечается снижение мышечного тонуса и выраженный продолжительностью в среднем около 3-х часов обезболивающий эффект при болевых синдромах различного происхождения. При охлаждении мышечной ткани отмечается снижение активности мышечных веретен, сократительной способности мышц и увеличение вязкости синовиальной жидкости.

#### ***Реакция вегетативной нервной системы на охлаждение.***

Реакция вегетативной нервной системы на охлаждение зависит от количества и скорости отводимого тепла и от индивидуальных особенностей организма больного. У больных с симпатикотонией оптимальный эффект отмечают при медленном отведении тепла с помощью криопакетов или более эффективный при интенсивном отведении тепла с помощью газовой криотерапией.

#### ***Влияние криотерапии на воспаление и иммунологические реакции.***

Эффекты криотерапии связаны прежде всего с возбуждением кожных рецепторов и воздействием на свободные нервные окончания (первичный ответ). Длительное охлаждение вызывает их торможение и частичную парализацию, в связи с чем находятся и субъективные ощущения больного: вначале он ощущает холод, затем чувство жжения и покалывания, далее боль, которая сменяется анестезией и аналгезией.

Противовоспалительный эффект тесно связан с аналгетическим действием криотерапии. Противоболевое воздействие криотерапии объясняют блокированием болевых рецепторов кожи и аксон-рефлексов, нормализацией антидромной возбудимости нейронов спинного мозга, выбросом эндогенных опиоидов, а также уменьшением воспалительной реакции, регуляцией сосудистого тонуса и разрывом порочного круга "боль - мышечный спазм - боль".

Показано, что более выраженный анальгетический эффект даёт кратковременное интенсивное охлаждение. Для сохранения анальгетического эффекта процедуры криотерапии целесообразно повторять с интервалом 4-5 ч.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Архаров А.М. Машины низкотемпературной техники. Криогенные машины и инструменты. – Москва, 2011, 583 с.
2. Будрик В.В. Физические основы криометодов в медицине. – М.: Лика, 2007, 136с.
3. Кондратенко Р.О., Нестеров С.Б., Романько В.А. Применение промышленных газов в качестве хладагентов для нужд медицины и радиотехники. // Химическое и нефтегазовое машиностроение, вып.6, Москва, 2010, с. 22-23.
4. Кондратенко Р.О., Нестеров С.Б., Буторина А.В. Охлаждение биологической ткани в локальной криотерапии. – М.: Новелла, 2010, 50 с.
5. Кондратенко Р.О., Нестеров С.Б. Исследование температурного поля на различных поверхностях при охлаждении тонкой пленкой кипящей газовой смеси. // Вакуумная техника и технология. 2010. Т. 20, вып. 4 С. 264–267.
6. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. – М.: Энергия, 1977, 344с.
7. Цыганов Д.И., Архаров А.М., Микулин Е.И. Современные медико-технические аспекты создания криохирургической аппаратуры. – Вестник МГТУ, 1996, с.140-156
8. Цыганов Д.И. Теоретические и экспериментальные основы, создание криохирургической аппаратуры и медицинских технологий ее применения. Дис. док. тех. наук. М., 1994. 315с.
9. Kondratenko R., Butorina A., Nesterov S. Study of Contact Methods to Cool Biological Tissue in Local Surgery. – The 12th CRYOGENICS - 2012 IIR International Conference. Dresden, Germany, 2012, p. 146 – 148

## ВАКУУМНО-ЛЕВИТАЦИОННАЯ КОНВЕЙЕРНАЯ ЛИНИЯ ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ ПОЧТОВЫХ ГРУЗОВ

### VACUUM-LEVITATION CONVEYOR LINE FOR MAIL TRANSPORTATION

Р.О.Кондратенко<sup>1</sup>, С.В.Семенов<sup>1</sup>, С.Б.Нестеров<sup>1</sup>, А.И.Холопкин<sup>1</sup>,  
Ю.А.Терентьев<sup>1</sup> / teren\_y@mail.ru, В.В.Коледов<sup>2</sup>, Г.Г.Малинецкий<sup>3</sup>, Б.В.Дроздов<sup>2</sup>,  
В.М.Осипов<sup>4</sup>, В.В.Точило<sup>5</sup>, П.С.Бражник<sup>6</sup>, Т.А.Зименкова<sup>7</sup>, М.А.Сысоев<sup>8</sup>,  
В.Г.Шавров<sup>2</sup>, А.И.Лаврентьев<sup>9</sup>, П.В.Куренков<sup>10</sup>, С.Г. Ясев<sup>11</sup>, А.В. Самвелов<sup>11</sup>

R.O.Kondratenko, S.V.Semyonov, S.B.Nesterov, A.I.Holopkin, Yu.A.Terentyev,  
V.V.Koledov, G.G.Malinezki, B.V.Drozдов, V.M.Osipov, V.V.Tochilo, P.S.Brazhnik,  
T.A.Zimenzkova, M.A.Sysoev, V.G.Shavrov, A.I.Lavrentiev, P.V.Kurenkov, S.G.Yasev,  
A.V.Samvelov

<sup>1</sup> РНТВО им. академика С.А. Векшинского, г. Москва

<sup>2</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, г. Москва

<sup>3</sup> Институт прикладной математики имени М.В.Келдыша РАН (ИПМ РАН), Г. Москва

<sup>4</sup> Российский Университет Дружбы Народов (РУДН)

<sup>5</sup> ООО «НПЦ «Криогенная энергетика»

<sup>6</sup> Национальный исследовательский центр " Курчатовский институт", г. Москва

<sup>7</sup> Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,  
г. Санкт-Петербург

<sup>8</sup> МГТУ им. Н.Э.Баумана, г. Москва.

<sup>9</sup> ЗАО «Кинетик», г. Москва.

<sup>10</sup> РУТ МИИТ, г. Москва.

<sup>11</sup> АО «ОКБ «АСТРОН», г. Лыткарино, МО

*В статье представлена вакуумно-левитационная конвейерная линия (ВЛКЛ) для транспортировки почтовых грузов на средние и дальние расстояния. Обосновываются, на основе традиционных представлений, её технические характеристики, сферы применения, приводится обобщенный план реализации проекта ВЛКЛ.*

*The article presents the vacuum-levitation conveyor line (VLCL) for transportation of postal goods over medium and long distances. Its technical characteristics, scope, a generalized plan of VLCL project implementation are given.*

Ключевые слова: почта, конвейер, груз, транспортировка, вакуум, левитация

Key words: mail, conveyor, cargo, transportation, vacuum, levitation

### ВВЕДЕНИЕ

Почтовая доставка будущего должна быть полностью автоматизированной, энергоэффективной, быстрой, а также иметь высокую **пробозную способность** (способность перевезти определённое количество грузов по одной полосе движения в единицу времени).

Далее рассматривается вакуумно-левитационная конвейерная линия (ВЛКЛ) для перевозки почтовых грузов на средние и дальние расстояния (таблица 1), которая является разновидностью наземного рельсового транспорта. Габариты ВЛКЛ могут выгодно отличаться в зависимости от ниши использования (таблица 2).

Таблица 1.

| Характеристики ВЛКЛ   |                              |        |        |
|---|------------------------------|--------|--------|
| Характеристики ВЛКЛ   | ВЛКЛ-1                       | ВЛКЛ-2 | ВЛКЛ-3 |
| Длина вакуумно-левитационной конвейерной линии, км  | 40                           | 100    | 1000   |
| Ускорение при разгоне, м/с <sup>2</sup>   | 1                            | 1      | 1      |
| Максимальная скорость транспортировки, км/ч   | 720                          | 1000   | 1000   |
| Время транспортировки капсулы с грузом, мин   | 7                            | 11     | 65     |
| Время автоматизированной загрузки почтового отправления в капсулу для транспортировки не более, с | 5                            | 5      | 5      |
| Время автоматизированной выгрузки почтового отправления из капсулы не более, с                    | 5                            | 5      | 5      |
| Тип грузонесущего органа  | Магнитолевитационное полотно |        |        |

Таблица 2.

| Ниши использования ВЛКЛ           |            |   |                      |                              |
|-----------------------------------|------------|---|----------------------|------------------------------|
| Версии грузовой ВЛТС              | Вес груза  | Габариты груза  | Диаметр трубопровода | Ускорение, м/с <sup>2</sup>  |
| Перевозки малогабаритных грузов   | До 1кг     | Менее 530x360x220 мм  | До 0,5 м             | 1,7 м/с <sup>2</sup> и более |
| Перевозки почтовых отправлений    | До 10 кг   | Размер посылки 530x360x220 мм   | 0,5-1,5 м            | 1-1,7 м/с <sup>2</sup>       |
| Перевозки крупногабаритных грузов | До 1000 кг | В грузовую капсулу должны помещаться стандартные поддоны, габариты груза 1200x800x1000 мм | 1,5-3 м              | 1 м/с <sup>2</sup> и менее   |

Далее будет рассматриваться ВЛКЛ для перевозки почтовых отправлений весом до 10 кг и размером посылки 530x360x220 мм, как наиболее оптимальная с точки зрения габаритов и растущих потребностей в пересылке таких почтовых отправлений (диаметр ГВЛТС от 0,5 до 1,5 м, ускорение от 1 до 1,7 м/с<sup>2</sup>).

Преимуществом ВЛКЛ транспортировки почтовых грузов является возможность организации полностью автоматизированной сети конвейерных линий по доставке грузов как между городами, так и с сопряженными странами, а также экологичность и энергоэффективность, сокращение стоимости и времени доставки почтовых отправлений.

Принципиальным отличием ВЛКЛ является отсутствие трения и движущихся частей в грузонесущем органе (используется система левитации), а также существенное снижение лобового сопротивления при движении грузовой капсулы (используется вакуумный трубопровод с разреженным воздухом).

## **ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ МАГНИТНОЙ ЛЕВИТАЦИИ ВЛКЛ**

Используемый ВЛКЛ принцип магнитной левитации предполагает наличие магнитолевитационного пути и грузовой капсулы, а также применение хладагента и электроэнергии в качестве энергоносителей для обеспечения левитации и тяги (рис.1).

Основание грузонесущего органа ВЛКЛ включает бесконечно длинный ненасыщенный ( $\mu\text{Fe} \rightarrow \infty$ ) ферромагнитный магнитопровод, через который замыкается магнитное поле одного или нескольких постоянных магнитов (ПМ), расположенных на нем и разделенных проставками из немагнитного материала.

Над поверхностью ПМ левитирует грузовая капсула с высокотемпературными сверхпроводниковыми (ВТСП) элементами. Расчет электромагнитных полей и сил левитации в подобных магнитных ВТСП опорах, в значительной степени определяемых их конфигурацией и сводится к решению обобщенной задачи Неймана – Дирихле.

При этом используются следующие допущения. Считается, что длина основания магнитного подвеса много больше его поперечных размеров, что позволяет перейти к двумерной постановке соответствующих электродинамических задач.

Сотрудниками МАИ [2,3] были проведены необходимые обосновывающие расчётно-теоретические и экспериментальные работы, созданы методики расчёта и реальные образцы действующих моделей атмосферного магнито-левитационного транспорта (Рис.1 справа). Данные решения возможно использовать для грузонесущего органа ВЛКЛ.

В работе [8] было получено экспериментальное подтверждение приемлемого соответствия результатов закону аддитивности отдельных составляющих площади рабочей поверхности левитирующей ВТСП капсулы, при её взаимодействии с магнитолевитационным полотном. Это даёт хорошие перспективы прямого масштабирования и переноса экспериментальных результатов, полученных на малогабаритных моделях ВЛКЛ, на более габаритные и презентабельные макеты следующего поколения.



Рис. 1. Один из макетов ВЛКЛ на входе в вакуумную оболочку (слева) и магнитный ВТСП подвес грузоподъемностью 500 кг (справа) [3].

## **ОПИСАНИЕ ВАКУУМНОГО ТРУБОПРОВОДА ВЛКЛ**

Разреженная среда, необходимая для снижения лобового сопротивления грузовой капсулы ВЛКЛ требует создания вакуумного трубопровода с давлением 10-100 Па [1,4].

Возможно, что давление в этом диапазоне будет варьироваться для разных ниш применения ГВЛТС и для разных режимов работы. Это может быть обоснованным решением с экономической точки зрения.

Приведем первичные данные по энергозатратам на создание и поддержание вакуума в ВЛКЛ для почтовых отправок с указанием необходимого количества насосов. Рабочее давление в вакуумной камере 10 Па, в качестве первичного насоса был взят LEYVAC LV 250 с быстротой действия 250 м<sup>3</sup>/ч и предельным давлением 1 Па.



Таблица 3.

Энергозатраты на создание и поддержание вакуума

| Диаметр трубопровода, м | Время откачки t, ч | Количество насосов на 1000 км для создания вакуума в 10 Па, шт | Максимальная потребляемая мощность насоса, кВт | Потребляемая мощность при минимальном остаточном давлении, кВт | Быстрота действия насоса, м <sup>3</sup> /ч | Энергозатраты создания вакуума в 10 Па на 1000 км пути, кВт·ч (за двое, трое) | Энергозатраты поддержания вакуума в 10 Па на 1000 км пути, кВт·ч (в сутки) |
|-------------------------|--------------------|--|--|--|---|---|--|
| 0,5                     | 24                 | 306  | 7,5  | 3,6  | 250   | 55 080  | 5000   |
| 0,5                     | 48                 | 153  | 7,5  | 3,6  | 250   | 55 080  | 5000   |
| 0,5                     | 72                 | 102  | 7,5  | 3,6  | 250   | 55 080  | 5000   |
| 1                       | 24                 | 1222   | 7,5  | 3,6  | 250   | 219 960   | 5000   |
| 1                       | 48                 | 612  | 7,5  | 3,6  | 250   | 220 320   | 5000   |
| 1                       | 72                 | 408  | 7,5  | 3,6  | 250   | 220 320   | 5000   |
| 1,5                     | 24                 | 2750   | 7,5  | 3,6  | 250   | 495 000   | 5000   |
| 1,5                     | 48                 | 1375   | 7,5  | 3,6  | 250   | 495 000   | 5000   |
| 1,5                     | 72                 | 917  | 7,5  | 3,6  | 250   | 495 180   | 5000   |

Как видно из таблицы 3 вакуумный трубопровод диаметром 1 м и длиной 1000 км при откачке до 10 Па потребует разово 219 960 кВт·ч энергии за 24 часа откачки, а при достижении давления в 10 Па на его поддержание будет уходить около 5000 кВт·ч в сутки. Для сравнения можно заметить, средняя американская семья потребляет в сутки 30 кВт·ч электроэнергии. Т.е. на создание разрежения в вакуумном трубопроводе диаметром 1 м и длиной в 1000 км разово понадобится электроэнергия поселка с населением до 8000 чел., а на поддержание работы малогабаритной ГВЛТС потребуются в сутки столько электроэнергии, сколько потребляют 200 человек.

Приведем основные элементы конструкции вакуумного трубопровода ВЛКЛ с расположенным внутри магнитолевитационным полотном (рис.2).

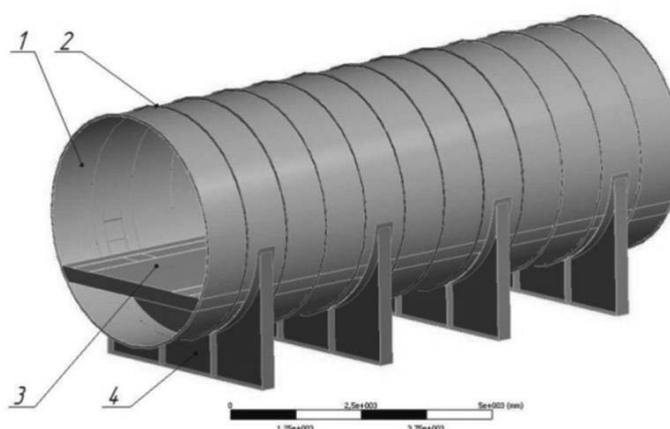


Рис.2. Общий вид секции вакуумного трубопровода.

1 – обечайка цилиндрическая; 2 – поперечные ребра жесткости; 3 – магнитолевитационное полотно; 4 – опора обечайки вакуумного трубопровода.

Опоры вакуумного трубопровода устанавливаются на ортотропную плиту или продольные балки. Ортотропная плита монтируется на ригель, а ригель в свою очередь установлен на сваях. Сваи монтируются в грунт.

Один из возможных вариантов компоновки основной строительной ячейки вакуумного трубопровода ВЛКЛ представлен на рис. 3.

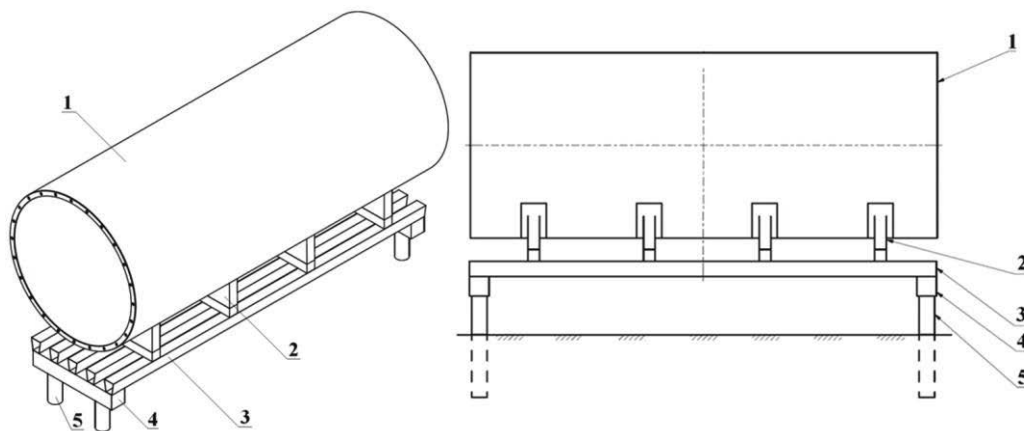


Рис.3. Способ компоновки основной строительной ячейки вакуумного трубопровода ВЛКЛ. 1 – вакуумный трубопровод; 2 – опора вакуумного трубопровода; 3 – продольные балки либо ортотропная плита; 4 – ригель; 5 – сваи.

### СКОРОСТЬ, УСКОРЕНИЕ, ПРОПУСКНАЯ И ПРОВОЗНАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЛКЛ

Оптимальное ускорение и рабочая скорость грузовой капсулы ВЛКЛ подбирается с учетом экономических требований к провозной способности системы, а также требований к перевозке груза, энергопотребления и пропускной способности.

Если для грузовой капсулы принять высокое ускорение, например, реализуемое реактивным самолетом ( $a=1,7 \text{ м/с}^2$ ), то для разгона левитационной капсулы в вакуумной среде до 1000 км/ч потребуются расстояние в 23 км и 163 секунд. Если принять ускорение поезда ( $a=1 \text{ м/с}^2$ ), то для разгона потребуются расстояние в 38,6 км и 276 секунд. Как видно, разница при дальних перевозках не большая, поэтому груз можно разгонять плавно во избежание его повреждения.

Чтобы определить оптимальную рабочую скорость транспортировки грузов по ВЛКЛ надо определить результирующую пропускную способность всех элементов системы. Она равна наименьшей пропускной способности одного из элементов системы: перегона, погрузочно-разгрузочного пункта, поста с подъездными путями, площадками для маневрирования, складскими помещениями.

При этом бесполезно повышать скорость на перегоне, если пропускная способность перегона выше, чем все остальные пропускные способности почтовой системы. В этом случае грузовые капсулы после перегона будут скапливаться в погрузочно-разгрузочном пункте или в poste с подъездными путями или на площадках маневрирования или сам груз будет скапливаться у входа в складское помещение.

Таким образом, **только в случае полной автоматизации** всех погрузочно-разгрузочных пунктов, постов, маневровых площадок и складов почтовой системы, когда их пропускная способность будет выше пропускной способности самого перегона между пунктом А и В, можно будет в полной мере реализовать скоростные характеристики данной системы. До этого момента наращивать пропускную способность ВЛКЛ можно постепенно.

Рассмотрим пропускную способность перегона. Она тесно связана со скоростью сообщения. При росте скорости  $V$  растет и путь торможения  $L$  грузовой капсулы. Поэтому

возрастает и безопасное расстояние между капсулами с минимального  $L_{min}$  до предельного значения  $L_{max}$  (рис.4).

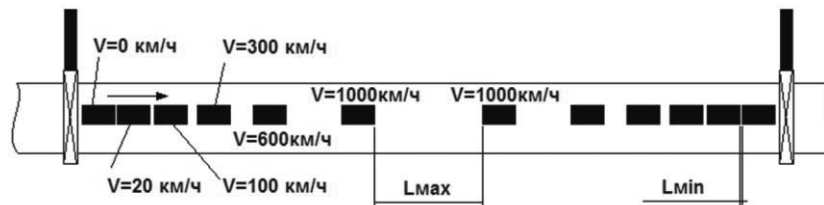


Рис. 4. Перегон отдельных грузовых капсул по ВЛКЛ.

В результате при росте скоростей движения уменьшается частота следования грузовых капсул  $\nu=V/L$ . Вместе с этим сокращается пропускная способность погрузочно-разгрузочного пункта и провозная способность ВЛКЛ. Выход здесь есть – пускать грузовые капсулы в сцепке по несколько штук.

С научной точки зрения, рабочая скорость должна быть либо ниже скорости звука, либо выше ее, поскольку при околосвуковых скоростях начинается волновой кризис, сопровождающийся ростом лобового сопротивления, появлением вибраций и др. (эти скорости зависят от аэродинамических характеристик поезда и от степени разрежения в вакуумном трубопроводе).

При давлении в вакуумном трубопроводе  $P=10$  Па скорость звука будет составлять около 1000 км/ч, что существенно меньше, чем при 1 атм. (1224 км/ч), в частности, из-за отсутствия паров воды.

Из этих соображений можно выделить две ВЛКЛ, имеющие существенные различия:

- **Дозвуковая ВЛКЛ** (до 1000 км/ч). Требуется меньших вложений, рабочая скорость будет сопоставима со скоростью гражданской авиации (800-900 км/ч).
- **Сверхзвуковая ВЛКЛ** (>1000 км/ч). Переход с дозвуковой скорости на сверхзвуковую должен выполняться настолько возможно быстрее, возможно, с использованием «форсажа» двигателя, как в авиации, чтобы избежать длительной поездки в зоне волнового кризиса. Такой вариант исполнения потребует больших вложений как в устройство грузовой капсулы, так и в устройство вакуумного трубопровода.

С учётом вышесказанного выгоднее в начале разрабатывать **дозвуковую** ВЛКЛ.

## ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ВЛКЛ

Одной из главных задач при построении ВЛКЛ является экономия при строительных работах, безопасность, надежность и равенство пропускной способности перегона между пунктом А и Б и погрузочно-разгрузочным пунктом.

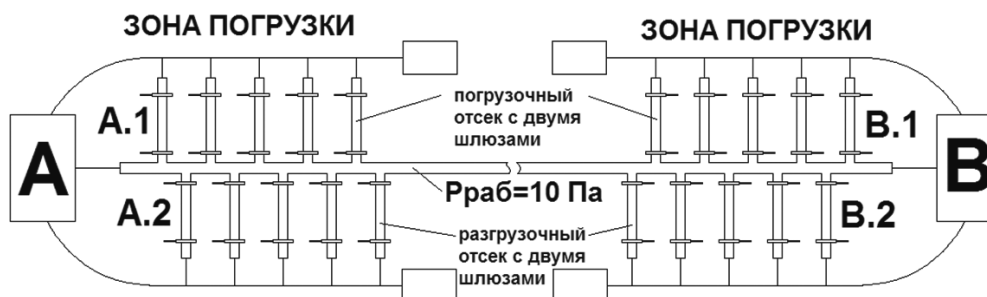


Рис.5. Схема транспортного коридора ГВЛТС.

Для первой тестовой ВЛКЛ возможно построить только один трубопровод, диаметром 0,5 м или меньше, который будет работать в циклическом режиме в обе стороны

(Рис.5.). Минимальное количество погрузочно-разгрузочных отсеков – 4. Схема работы ВЛКЛ следующая:

1. В пункте А открывается автоматический шлюз и подготовленные грузовые капсулы из предварительно откачанного погрузочного отсека А.1. отправляются в перегон А-В. Грузовые капсулы могут иметь сцепку между собой или могут поддерживать постоянное минимальное расстояние в автоматическом режиме. По приезду в пункт В состав из грузовых капсул может при необходимости быть расформирован и направлен в разные свободные разгрузочные отсеки В.2 ... В.і.
2. Пока грузовые капсулы из пункта А переправляются в пункт В, в пункте В автоматически загружаются новые грузовые капсулы в погрузочный отсек В.1., закрывается шлюз со стороны загрузки и отсек откачивается до рабочего давления, равного давлению в вакуумном трубопроводе перегона А-В (шлюз отсека В.1. со стороны перегона А-В закрыт).
3. В это же время шлюз в погрузочном отсеке А.1. закрывается и начинается процесс его разгерметизации до атмосферного давления с последующим открытием со стороны загрузки.
4. По прибытии в пункт В грузовых капсул из погрузочного отсека А.1. их направляют в свободный разгрузочный отсек В.2. с предварительно открытым шлюзом со стороны перегона А-В.
5. Шлюз отсека В.2. перекрывает доступ к перегону А-В и начинается процесс разгерметизации до атмосферного давления с последующим открытием шлюза со стороны разгрузки.
6. Во время закрытия разгрузочного отсека В.2., открывается погрузочный отсек В.1. Его грузовые капсулы направляются в перегон А-В по направлению к свободному разгрузочному отсеку А.2. В разгрузочном отсеке А.2. открывается шлюз со стороны перегона А-В.
7. В это время в погрузочный отсек А.1. автоматически загружаются новые подготовленные грузовые капсулы, после чего шлюз со стороны загрузки закрывается и начинается процесс откачки до рабочего давления перегона А-В.
8. Грузовые капсулы с погрузочного отсека В.1. приезжают в разгрузочный отсек А.2.
9. Шлюз разгрузочного отсека А.2. закрывается со стороны перегона А-В, начинается процесс разгерметизации до атмосферного давления. После открывается шлюз со стороны разгрузки.
10. Далее по п.1.

### **СУЩЕСТВУЮЩИЕ И СТРОЯЩИЕСЯ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ КОРИДОРЫ, РЯДОМ С КОТОРЫМИ МОЖЕТ УСТАНОВЛИВАТЬСЯ ПОЧТОВАЯ ВЛКЛ**

Интересы Китая в продвигаемой им масштабной стратегии «Нового шёлкового пути» крайне многообразны. Новые транспортные коридоры должны сократить сроки перевозки грузов из Китая в Европу с нынешних 45—60 сут. морским путём до 10—13 сут. сухопутным путём. Это позволит существенно оптимизировать поставки и удешевить многие китайские товары, укрепить положение Китая на европейских и азиатских рынках, а также занять новые рынки в Африке и на Ближнем Востоке.

Для России главный минус модернизации трансконтинентальной трассы через Казахстан состоит в том, что при этом снизится интерес перевозчиков к транссибирскому транзитному каналу, который уже сегодня теряет очки в соревновании с ней, страдая целым рядом застарелых пороков: наличие узких мест, малая грузовая скорость, завышенные тарифы и др. А далее подобное развитие событий отрицательно скажется на наших планах возрождения Сибири и Дальнего Востока [5].

Правда, в провинции Хэйлуцзян закончилось строительство [6] железнодорожных линий от Харбина к Транссибу и БАМу через Маньчжурию, Тунцзян и

Суйфэньхэ (что, кстати, также подается как реализация концепции Шелкового пути) с расчетом на товарные потоки из различных провинций Китая.

Также Китай предлагает инвестировать в реконструкцию КПП "Забайкальск–Маньчжурия" [7].

Поэтому, по части возможных международных маршрутов для системы ВЛКЛ следует обратить внимание на “шелковый путь”, в том числе и по северному направлению (БАМ, ТРАССИБ) (рис.6).

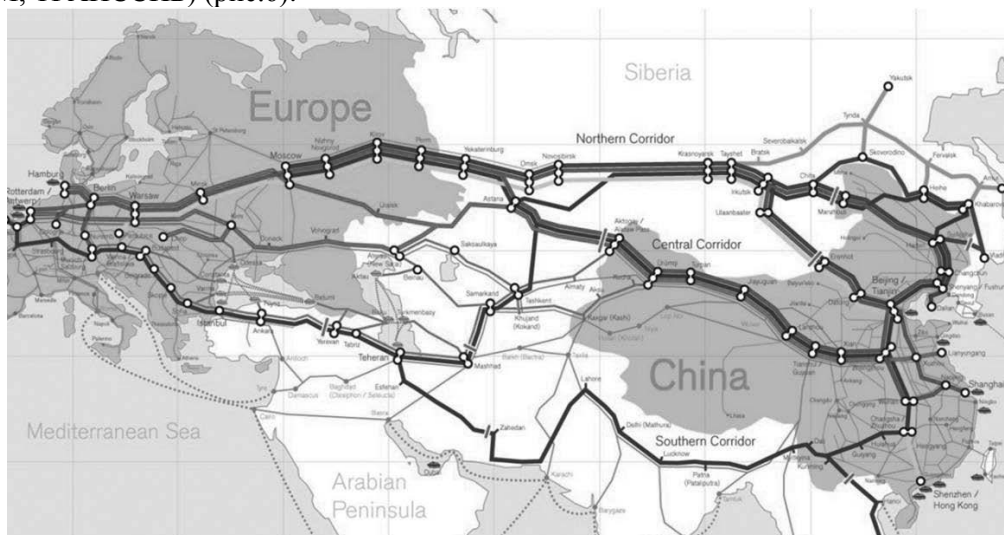


Рис.6. Транспортные коридоры из Китая в Европу.

### **ОБОБЩЕННЫЙ ПЛАН РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА ВЛКЛ**

**1 этап.** Решение принципиальных научных, технических задач по проекту, подготовка научно-технической базы (большинство принципиальных задач решено):

- задача создания магнитолевитационного подвеса для ВЛКЛ;
- задача об эффективной откатке вакуумного трубопровода ВЛКЛ;
- подбор конструкций вакуумного трубопровода;
- обеспечение устойчивости левитирующей грузовой капсулы ВЛКЛ;
- обеспечение герметичности грузовой капсулы;
- подбор легких и прочных материалов, конструкций для создания грузовой капсулы;
- обеспечение быстрой укладки вакуумного трубопровода ВЛКЛ;
- обеспечение устойчивости вакуумного трубопровода ВЛКЛ;
- подбор изолирующих систем вакуумного трубопровода;
- задача исключения вакуумного пробоя;
- системы обеспечения безопасности ВЛКЛ.

**2 этап.** Создание прототипа ВЛКЛ (часть 2 этапа реализована):

- создание прототипа системы магнитной левитации;
- создание прототипа ВЛКЛ и её основных узлов;
- исследование аэродинамических характеристик прототипа грузовой капсулы ВЛКЛ;
- исследование основных теплофизических характеристик прототипа грузовой капсулы ВЛКЛ;
- исследование герметичности прототипа грузовой капсулы ВЛКЛ;
- исследование прототипа грузовой капсулы ВЛКЛ в условиях механических нагрузок, включая акустические;

**3 этап.** Строительство опытного участка ВЛКЛ длиной в 8 км, проведение натуральных испытаний (не реализовано)

**4 этап.** Строительство рабочей ВЛКЛ (не реализовано)

## **ВЫВОДЫ**

- наиболее интересна для реализации ВЛКЛ для перевозки почтовых отправок весом до 10 кг и размером посылки 530x360x220 мм; (диаметр ВЛКЛ от 0,5 до 1,5 м, ускорение от 1 до 1,7 м/с<sup>2</sup>). В статье показано, что ее вакуумная часть является очень экономичной;

- выгоднее в начале разрабатывать дозвуковую ВЛКЛ;

- для увеличения пропускной и провозной способности возможно пускать грузовые капсулы в сцепке по несколько штук;

- для первой тестовой линии возможно построить только один трубопровод, диаметром 0,5 м или меньше, который будет работать в циклическом режиме в обе стороны. Минимальное количество погрузочно-разгрузочных отсеков – 4 (вывод сделан на основе схемы транспортного коридора ВЛКЛ и описания ее работы);

- по части возможных международных маршрутов для системы ВЛКЛ следует обратить внимание на “шелковый путь”, в том числе и по северному направлению (БАМ, ТРАССИБ).

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Р.О. Кондратенко, С.Б. Нестеров, А.Н. Белоконев, А.И. Холопкин. Перспективы и научные решения для создания вакуумно-левитационных транспортных систем // Вакуумно-левитационные транспортные системы: научная основа, технологии и перспективы для железнодорожного транспорта – М. : ООО «РАС», 2017. с. 93 – 123

2. Ковалёв Л.К., Ковалёв К.Л., Конеев С.М.-А, Пенкин В.Т., Полтавец В.Н., Ильясов Р.И. Магнитные подвесы с использованием объёмных ВТСП элементов. //Электронный журнал «Труды МАИ», Выпуск №38

3. Л.К. Ковалёв, С.М. Конеев, В.Н. Полтавец, М.В. Гончаров, Р.И. Ильясов, Д.С. Дежин. Электрические машины и устройства на основе массивных высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Л. К. Ковалёва., К. Л. Ковалёва, С.М.-А. Конеева .- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 396 с

4. Фомин В.М., Звегинцев В.И., Наливайченко Д.Г., Терентьев Ю.А. Вакуумный магнитолевитационный транспорт: поиск оптимальных рабочих параметров// Транспортные системы и технологии. 2016, вып.(3)5. <http://www.transssyst.ru/4-razdel1-2-Fomin.html>

5. Россия на новом шелковом пути. 2015. URL. [http://www.ng.ru/dipkurer/2015-03-16/9\\_silkroad.html](http://www.ng.ru/dipkurer/2015-03-16/9_silkroad.html) (дата обращения 03.08.2018)

6. Китай запустил грузовой железнодорожный маршрут Харбин — Гамбург. 2015. URL. <https://www.rbc.ru/rbcfreenews/557ccdf49a79476298666da9> (дата обращения 01.08.2018)

7. Китай предлагает инвестировать в реконструкцию КПП "Забайкальск–Маньчжурия". 2017. URL. <https://ria.ru/economy/20170413/1492135490.html> (дата обращения 03.08.2018)

8. Терентьев Ю.А., Филимонов В.В., Шавров В.Г. и др. Текущее состояние и перспективы развития интегральной транзитной транспортной системы (ИТТС) России на базе вакуумного магнитного левитационного транспорта (ВМЛТ) // Транспортные системы и технологии. – 2019. – Т. 5. – № 4. – С. 25–62. doi: 10.17816/transssyst20195425-62

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### «УСПЕХИ ХИМИИ». «ОБ ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗАХ»: НЕПРОСТАЯ СУДЬБА СТАТЬИ О.И. ЛЕЙПУНСКОГО

### «THE SUCCESS OF CHEMISTRY». «ON ARTIFICIAL DIAMONDS»: THE DIFFICULT FATE OF THE ARTICLE BY O.I. LEIPUNSKY»

**В.П.Варнин**

**V.P.Varnin**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

*В предлагаемой работе рассматривается непростая судьба статьи О.И. Лейпунского «Об искусственных алмазах». Выйдя за рамки простого литературного обзора, Лейпунский рассчитал ход линии равновесия алмаз – графит при температурах выше 1200 К и довольно точно определил вид диаграммы состояния углерода. Эти результаты активно обсуждались, критиковались и уточнялись в работах различных исследователей. Придя к выводу о трудности реализации прямого твердофазного превращения графита в алмаз, Лейпунский фактически дал описание способа получения алмаза, предложив использовать для снижения параметров процесса металлы – растворители углерода. Возможно поэтому после того как были получены первые искусственные алмазы, началось патентование и на первый план вышли коммерческие интересы, статья фактически игнорировалась. Это, на взгляд автора, подтверждается анализом некоторых американских патентов и статей. Работа Лейпунского сыграла решающую роль при отклонении иска компании «Дженерал электрик» о нарушении ее патентных прав советскими производителями искусственных алмазов. В конечном счете правота Лейпунского была признана, однако остается много вопросов, связанных с экспертизой публикаций, объективной, заинтересованной и ответственной оценкой отечественными учеными работ коллег.*

*The proposed paper considers the difficult fate of the article by O.I. Leipunsky "On artificial diamonds". Going beyond a simple literary survey, Leipunsky calculated the course of the diamond-graphite equilibrium line at temperatures above 1200 K and quite accurately determined the shape of the carbon state diagram. These results were actively discussed, criticized and refined in the work of various researchers. Having come to the conclusion that it is difficult to realize the direct solid-phase conversion of graphite into diamond, Leipunsky actually described the method of obtaining diamond, suggesting the use of metals - carbon solvents - to reduce the parameters of the process. Perhaps that's why after the first artificial diamonds were obtained, patenting began and commercial interests came to the fore, the article was virtually ignored. This, in the author's view, is confirmed by the analysis of some American patents and articles. The work of Leipunsky played a decisive role in rejecting the lawsuit filed by General Electric about the violation of its patent rights by Soviet manufacturers of artificial diamonds. In the end, Leipunsky's rightness was recognized, but there remain many questions related to the examination of publications, objective, interested and responsible assessment of the work of colleagues by domestic scientists.*

В минувшем году исполнилось 75 лет со дня публикации в журнале «Успехи химии» статьи Овсея Ильича Лейпунского «Об искусственных алмазах» [1]. В этой работе

Лейпунский не только представил обстоятельный обзор предшествовавших попыток получения искусственных алмазов, не только рассчитал линию равновесия алмаз – графит и довольно точно определил вид диаграммы состояния углерода, но фактически дал описание способа получения алмаза при высоких давлениях с использованием металлорастворителей и высказал соображения о возможных путях кристаллизации алмаза в области его термодинамической метастабильности.

В книге «Нежданная победа: как “Дженерал электрик” преуспела в химической индустрии» [2], посвященной крупным достижениям компании «Дженерал электрик» в области химических технологий, Дж. Коу, бывший вице-президент одного из подразделений компании, пишет, что работа Лейпунского привлекла мало внимания. Это не так. До середины 1950-х гг., т. е. до момента, когда в «Дженерал электрик» были получены искусственные алмазы и начались работы по патентованию, статью Лейпунского цитировали и активно обсуждали видные ученые того времени: П.У.Бриджмен – нобелевский лауреат 1946 г. за работы в области физики высоких давлений [3], Г. Эйринг и Ф. Кэгл [4], А. Нейгауз [5], Р. Берман и Ф. Симон [6]. Однако после 1955 г. и вплоть до момента возникновения патентных споров, эта работа специалистами в области технологий получения искусственных алмазов при высоких давлениях обходилась молчаливым.

### ФАЗОВАЯ И РЕАКЦИОННАЯ ДИАГРАММА УГЛЕРОДА ЛЕЙПУНСКОГО

До 1913 г. алмаз считался стабильной модификацией углерода из-за неверного определения знака разности теплот сгорания в экспериментах с алмазом и графитом. В 1913 г. В. Рот и Г. Валлаш правильно определили знак, но само значение дали с большой ошибкой, что не позволяло с приемлемой точностью рассчитать положение линии равновесия алмаз – графит на диаграмме состояния углерода [7].

В 1926 г. Симон [8] представил новые данные о линии равновесия алмаз – графит, которая в диапазоне температур 300–2000 К описывается уравнением

$$P, \text{ кбар} \approx 2 + 0,0215T \text{ (К)}.$$

Эти данные уже давали представление о реальных  $P$ ,  $T$ -параметрах линии равновесия, будучи заниженными примерно на 50–40 % по сравнению с установленными впоследствии.

В 1938 г. американским исследователям Ф.Д. Россини и Р.С. Джессопу удалось решить проблему приготовления образцов кристаллического графита достаточно чистого для получения воспроизводимых и надежных данных для разности теплот сгорания алмаза и графита при нормальных условиях [9]. Для диапазона температур от 273 до 1400 К и давлений от 0 до 20 000 атм ими получено уравнение для разности термодинамических потенциалов при превращении графита в алмаз, что позволяло рассчитывать положение линии равновесия в диапазоне температур не выше 500 К, так как уже при  $T = 470$  К значение  $P = 20\,000$  атм.

Лейпунский воспользовался результатами работы Россини и Джессопа и, сделав ряд предположений о поведении теплоемкости алмаза и графита при высоких температурах, экстраполировал значения термодинамических потенциалов на область высоких температур. Ввиду малости значений коэффициентов сжимаемости и теплового расширения и их взаимно компенсирующего влияния, он положил разность молярных объемов равной  $1,9 \text{ см}^3$  и рассчитал положение линии равновесия, представив результаты в виде таблицы. Так что не может быть и речи о простой линейной экстраполяции кривой равновесия Россини – Джессопа, как утверждается в книге Коу [10], тем более что такой кривой в работе Россини и Джессопа просто нет. Интересно, что в работе Р.М. Хейзена «Создатели алмазов» [11] эта кривая даже приведена, а имя Лейпунского упоминается только в примечаниях к главе. Есть график зависимости  $\Delta F$  от температуры для 1, 10 000 и 20 000 атм, из которого можно при желании получить только одну точку для кривой равновесия – для 20 000 атм).



Используя представленные в статье Лейпунского табличные значения, полученные только с помощью экстраполяции для температур выше 1200 К, приходим к уравнению

$$P, \text{ кбар} \approx 3,1 + 0,0276T (\text{К})$$

Если дополнительно учесть значения давлений, полученные при низких температурах уравнение принимает такой же вид, как в открытии:

$$P, \text{ кбар} \approx 5,5 + 0,0264T (\text{К}) [12].$$

При этом следует отметить, что расхождение результатов, рассчитанных с помощью этих двух уравнений, в области температур 1500–3000 К не превышает 1,5 %, в то время как точность определения параметров линии равновесия алмаз – графит на нижнем краю диапазона температур, по оценке Лейпунского, определяется значением ошибки в 10 %, полученной в работе Россини и Джессопа, и составляет около 15 % при высоких температурах.

Основываясь на данных Ж. Бассе о температуре плавления графита при низких давлениях [13] и оценив теплоту плавления графита с помощью эмпирического соотношения, связывающего температуру плавления и удельную теплоту плавления, Лейпунский определил положение линии плавления графита в зависимости от давления, что в сочетании с линией равновесия алмаз – графит позволило установить положение тройной точки алмаз – графит – жидкий углерод.

Поскольку плотность жидкого углерода не была известна, Лейпунский, возможно под влиянием работы Г. Тамманна [14], где сообщалось о получении аморфного углерода, обладавшего в отличие от известных форм аморфного углерода плотностью, превышающей плотность графита, принял, что изменение молярного объема  $\Delta V/V$  при плавлении графита может составлять  $\pm 5\%$ , т. е. допускал, что плотность жидкого углерода  $\rho_{\text{ж}}$  может быть как выше, так и ниже плотности графита  $\rho_{\text{гр}}$  и в зависимости от этого положение тройной точки графит – алмаз – жидкий углерод должно было несколько изменяться. На приведенной в статье диаграмме (рис. 1) показаны две линии плавления, отвечающие  $\Delta V/V = 0,05$  и  $\Delta V/V = 0$ , и для последнего случая, для тройной точки, получаем координаты  $T = 4040 \text{ К}$ ,  $P = 115\,000 \text{ атм}$ .



Рис. 1. Фазовая и реакционная диаграмма углерода О.И. Лейпунского, 1939 г.

В 1962 г. Ф. Банди [15] экспериментально определил ход кривой плавления графита и положение тройной точки –  $T = 4000\text{--}4200 \text{ К}$ ,  $P = 125\text{--}130 \text{ кбар}$ . При этом оказалось, что наклон кривой плавления действительно меняет знак, будучи положительным при низких

давлениях ( $P < \sim 70$  кбар) и отрицательным при приближении к тройной точке. Это означает, что при низких давлениях плотность жидкого углерода ниже плотности графита ( $\rho_{гр} > \rho_{ж}$ ), а при давлениях больше 70 кбар превышает ее ( $\rho_{гр} < \rho_{ж}$ ).

### КРИТИКА БРИДЖМЕНОМ МЕТОДА ЭКСТРАПОЛЯЦИИ

В 1947 г. Бриджмен подверг критике данные, полученные с помощью экстраполяции термодинамического потенциала [16]. По его мнению, уточнения, достигнутые Россини и Джессопом, касались лишь постоянного члена термодинамического потенциала, но не затрагивали членов, включающих изменение свободной энергии с давлением и температурой, значения для которых были получены на образцах недостаточно чистого графита. Поэтому, по мнению Бриджмена, самое большее, что можно было ожидать от результатов, полученных с помощью экстраполяции для температур 2000–3000 °С, – это лишь указание на порядок величины.

Целью указанной работы Бриджмена была попытка наращивания алмаза на алмазных затравочных кристаллах из графита без участия растворителя. Однако вместо того, чтобы расти, кристаллы алмаза графитизировались.

Бриджмен обнаружил, что степень графитизации алмаза для данной температуры уменьшается с ростом давления, стремясь к нулю при некотором его значении. Исходя из этого, он предположил, что эти значения  $T$  и  $P$  должны отвечать положению на линии равновесия. Время опыта, правда, составляло всего около секунды.

На рис. 2, заимствованном из статьи Эйринга и Кэгла [17], представлены линии равновесия, полученные Бриджменом, Лейпунским и Густавсоном. В свете явного расхождения результатов нетрудно понять, почему Бриджмен подверг критике метод экстраполяции, использованный Лейпунским. Кривая равновесия Бриджмена приведена и в первой американской публикации об искусственных алмазах «Дженерал электрик» [18].

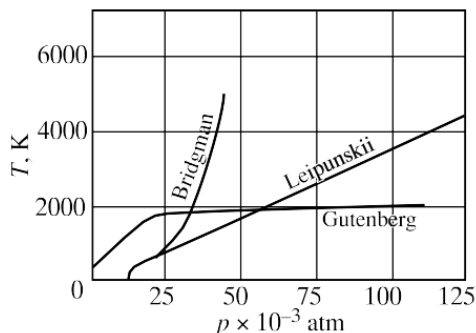


Рис. 2. Линии равновесия алмаз – графит П.У. Бриджмена и О.И. Лейпунского в сравнении с температурным градиентом Земли по расчетам Густавсона.

### ЛИНИЯ РАВНОВЕСИЯ БЕРМАНА – СИМОНА

В 1955 г. появилась работа Бермана и Симона [19] о линии равновесия графит – алмаз, в которой кроме того что использовались уточненные термодинамические данные, особое внимание было уделено анализу и оценке возможных ошибок при экстраполяции, в частности, с учетом замечаний, высказанных Бриджменом. В результате ими была получена кривая равновесия, участок которой при температурах выше 1200 К описывается уравнением

$$P, \text{ атм} \approx 7000 + 27T (\text{К}).$$

Ошибка оценивалась в 5 %. Легко убедиться, что в области температур, представляющих интерес для получения алмаза, значения давлений, полученные с

помощью этого уравнения и уравнения Лейпунского в пределах ошибок, заявленных авторами, совпадают.

Близость значений коэффициентов при  $T$  в уравнениях Бермана и Симона и Лейпунского фактически означает полную справедливость, сделанных им при экстраполяции допущений. Уравнение Бермана и Симона совпало с уравнением, полученным позднее в работе Банди и др. на основании экспериментальных данных [20], однако отличаясь значением коэффициента при  $T$  равном 30.

В дальнейшем положение линии равновесия неоднократно уточнялось. Уравнение Кеннеди (1976) [21]:

$$P, \text{ кбар} \approx 12,6 + 0,025 T (K).$$

Это уравнение получено с использованием метода измерения давления «поршень –цилиндр», считающегося наиболее надежным.

Уравнение Бермана (1979)

$$P, \text{ кбар} \approx 3,8 + 0,0301 T (K).$$

Уравнение Бермана (1996), с поправкой на данные электрохимических измерений разности энергий Гиббса алмаза и графита [22]

$$P, \text{ кбар} \approx 0,43 + 0,031 T (K).$$

В работе Г. Дея 2012 г. [23] на основе критического рассмотрения экспериментальных и термодинамических данных была получена кривая превращения алмаз – графит более крутая, однако не выходящая за расширенные рамки прежних экспериментальных и предпочтительных калориметрических данных.

Впервые в мире успешный эксперимент по кристаллизации алмаза из смеси карбида железа и графита при давлении около 80 000 атм и температуре около 2500°C был выполнен 16 февраля 1953 г. в лаборатории шведской компании АСЕА Э. Лундблатом и Х.Р. Лиандером на установке высокого давления типа разрезная сфера. В том же году шведы еще дважды успешно осуществили процесс. Однако экспериментальная камера высокого давления, изначально ориентированная фактически на однократное использование и сложная в сборке, делала процесс дорогим и коммерчески невыгодным. Некоторые полагают, что по этой причине и/или в надежде доработать процесс шведы не объявили о полученных результатах и не подали патентных заявок. Однако истинная причина, похоже, обнаружилась при рассмотрении патентных споров – шведы пытались опротестовать в арбитраже американские патенты, ссылаясь на работу Лейпунского. Они полагали, что патентноспособным может быть лишь аппарат для получения искусственных алмазов, но не способ их получения, и поэтому были очень удивлены, когда появились американские патенты [24]. И основания у шведских специалистов для этого имелись.

## **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА ПО ЛЕЙПУНСКОМУ**

Построение первой диаграммы состояния углерода является очень важным научным достижением. Однако Лейпунский этим не ограничился. Он рассмотрел возможность прямого перехода графита в алмаз и пришел к выводу, что для такого перехода значения давления должны быть более высокими, чем это следует из диаграммы состояния. Он писал:

Само собой разумеется, что наиболее прямым и естественным методом получения алмаза явилась бы кристаллизация углерода при таких условиях, когда алмаз представляет собой более устойчивую фазу, т. е. кристаллизация при высоких давлениях. Однако условия абсолютной устойчивости еще недостаточно для кристаллизации углерода в форме алмаза ... Перестройки в решетке алмаза начинаются с 1700–1800°C и при этой

*температуре нет оснований ожидать, что решетка графита будет устойчивее. Поэтому температура в 2000 К является минимальной для получения из графита в твердой фазе, причем опыт должен производиться при таком давлении, когда алмаз при этой температуре устойчивее графита, т. е. при давлении порядка 60 000 атм (курсив мой. – В.В.) [25].*

На диаграмме Лейпунского (рис. 1) эта точка обозначена цифрой 2.

Экспериментально прямой переход графита в алмаз наблюдается при более высоких значениях давления. Возможно, это связано с тем, что хотя медленные процессы рекристаллизации в графите действительно начинаются при температуре около 2000 К, однако во многих углеродистых материалах рекристаллизация имеет место лишь при температурах около 3000°С.

Рассматривая далее процесс кристаллизации алмаза, Лейпунский пишет:

*Давление, необходимое для кристаллизации алмаза в области его устойчивости, может быть уменьшено, если удастся понизить температуру, при которой возможна кристаллизация. Известно, что наличие среды, являющейся растворителем для твердой фазы или вступающей с ней в нестойкие химические соединения, может значительно облегчить рекристаллизацию ... Следовательно, если бы можно было подобрать такую среду, в которой процессы растворения углерода графита и углерода алмаза происходили бы с достаточной скоростью при температуре ниже 2000 К, то тогда кристалл алмаза можно было бы вырастить из жидкой фазы при давлении меньше 60 000 атм. Возможно, что такой средой является железо, в котором при 1500–1700 К растворяется несколько процентов углерода ... С принципиальной точки зрения, в железе можно выкристаллизовать алмазы (или вызвать рост внесенной затравки) при температуре 1500–1700 К, для чего потребуется давление порядка 45 000–50 000 атм (курсив мой. – В.В.) [26].*

С высоты сегодняшнего дня указание Лейпунского на необходимость использования металлов-растворителей, в частности, железа, для понижения параметров синтеза, прежде всего давления, может показаться тривиальным. Однако это не так. Бриджмен, по свидетельству Г.Т.Холла, долгое время пытался получить алмазы без участия растворителей, и только оценка Эйрингом [27] параметров переходного состояния и изменения скорости твердофазного превращения с температурой позволила осознать ошибочность такого пути [28]. Сам Холл, единственный из команды «Дженерал электрик» удостоенный золотой медали Американского химического общества, утверждал, что «мысль об использовании в качестве катализатора железа ... была настоящим прорывом» [29]. Вообще-то Холл сначала использовал троилит, но вскоре выяснил, что железо дает даже лучшие результаты.

### **АЛМАЗЫ И ПАТЕНТЫ «ДЖЕНЕРАЛ ЭЛЕКТРИК»**

16 декабря 1954 г. Г.Т.Холл из компании «Дженерал электрик» также успешно осуществил кристаллизацию алмаза при высоких давлениях, используя разработанный им очень эффективный аппарат высокого давления, получивший название «белт». Белт во многом предопределил этот и последующие успехи компании.

Любопытно, что на протяжении почти сорока лет считалось, что первый искусственный кристалл алмаза был получен за неделю до Холла Г.Стронгом, который использовал при синтезе затравочные кристаллы алмаза, завернутые в железную фольгу. После опыта затравочные кристаллы легко отделились и остались неизменными, а два новых кристалла, превосходивших по размеру затравочные, были обнаружены в ходе лабораторных исследований при попытке изготовления шлифа из спекшейся массы. Более крупный из «синтезированных» кристаллов был помещен в рамку, снабженную увеличительным стеклом, и почти на протяжении 40 лет украшал один из офисов «Дженерал электрик». Однако результаты Стронга никому воспроизвести не удалось, а в 1993 г. было однозначно установлено, что кристалл имеет природное происхождение [30].

В феврале 1955 г. на созванной пресс-конференции «Дженерал электрик» объявила

о своем успехе. Однако в пресс-релизе не сообщалось никаких деталей ни об оборудовании для получения высоких давлений, ни о методе синтеза. Многие известные американские ученые осуждали руководителей компании за такую секретность. В стремлении предотвратить дальнейшие неблагоприятные комментарии и восстановить доверие компания прибегла к услугам Бриджмена, который написал статью для «Сайентифик эмерикэн» [31], подтверждающую, что алмазы действительно были произведены в «Дженерал электрик».

Секретность сохранялась еще на протяжении пяти лет. Администрация Эйзенхауэра наложила мораторий на выдачу патентов. Иногда утверждается [32], что это было сделано для того, чтобы они не попали в СССР и не могли быть использованы при производстве вооружения. Однако следует иметь в виду, что к этому времени в СССР уже были начаты разработки крупных месторождений алмаза. В 1959 г. «Де Бирс» заключила контракт, а в 1960 г. фактически была вынуждена подписать соглашение о закупке в СССР значительных объемов необработанных алмазов. Холл, ушедший из «Дженерал электрик» сразу после подачи первой патентной заявки и которому эта секретность сильно затрудняла работу на новом месте, со своей стороны отмечает, что главным инициатором засекречивания был Департамент торговли, отстаивавший патентную тайну (*proprietary secrecy*) и коммерческие интересы компании, а за ускорение рассекречивания выступали, в частности, Пентагон и Министерство энергетики [33].

К 1959 г. исследовательская группа «Де Бирс», наконец, смогла повторить достижения «Дженерал электрик». Руководство последней об этом узнало и стало настаивать на отмене моратория. В середине сентября «Дженерал электрик» подала заявку в Претории на патент на свой процесс синтеза, буквально на несколько недель опередив исследователей из Южной Африки. Затем последовали долгие судебные разбирательства, потому что каждая компания требовала признания своих патентных прав на изобретение.

Обычно когда говорят о получении шведами алмазов, подчеркивают, что они держали этот факт в тайне и только в 1955 г., после того, как стало известно об успехе американцев, сообщили об этом, но вплоть до 1960 г. не приводили никаких деталей. Однако тот же упрек о нераскрытии деталей можно адресовать и американцам. Кроме самых общих и расплывчатых сведений они также не привели никаких конкретных данных. Только в 1959 г., также в «Нейчур» [34], т. е. всего за год до того, как это сделали шведы, были обнародованы некоторые детали процесса. При этом рисунок, на котором приводится фазовая диаграмма углерода, выполнен в таком мелком масштабе, что создается впечатление, будто кривые равновесия, полученные на основе термодинамических данных [35] и экспериментальным путем (со ссылкой на так и неопубликованную работу), хорошо сопрягаются. Легко убедиться, что это не так: при 1500 К по данным Бермана и Симона [36] значение давления составляет 47,5, а из рис. 1 в работе Бовенкерка и др. [37] ~ 60 тыс. атм. Экстраполяционная кривая получена, по-видимому, графическим путем. Для координат тройной точки алмаз – графит – жидкий углерод получаем примерно 180 тыс. атм при 4250 К.

Безусловно, сообщение «Дженерал электрик» об успешном синтезе алмаза имело очень большое значение, поскольку оно свидетельствовало об осуществимости процесса получения алмаза при высоких давлениях и позволило, например, «Де Бирс» сэкономить несколько лет, которые в противном случае компания была бы вынуждена потратить на проведение поисковых исследований.

Поскольку речь шла о существенных коммерческих интересах, то без учета соображений, связанных с «патентной тайной», с необходимостью создания условий, обеспечивающих успешное прохождение патентных заявок, невозможен корректный анализ публикаций и патентов, а в некоторых случаях и мотивов авторов. А о том, что у американцев была такая необходимость, свидетельствует патентный поверенный, имевший дело с четырьмя первыми патентными заявками «Дженерал электрик». Он вспоминает:

Один русский термодинамик (работу которого цитировал австрийский специалист

по определению уровня техники) уже в 1938 году рассчитал критические значения температур и давлений, необходимые для образования алмаза, аналогичные тем, что сформулированы в патентных заявках ДЭ [38].

Сразу после сообщения об успешном синтезе алмаза в феврале 1955 г. началась подача патентных заявок [39]. В августе 1960 г. в один день было выдано четыре патента на способ синтеза алмаза [40], но только один из них – патент Холла [41] – получен по заявке 1955 г., остальные – по заявкам 1958 г. Месяцем раньше также по заявке 1958 г. Холл получил патент на аппарат высокого давления типа «белт» [42]. Однако в докладе Национальной академии наук США Палате представителей [43], перечислены лишь три патента: Стронга «Синтез алмаза», Холла, Стронга и Венторфа, мл. «Метод изготовления алмазов» и патент Холла «Аппарат для высоких температур и высоких давлений».

Можно догадываться, почему в докладе не назван патент Банди, который уже в то время представлялся довольно экзотичным, поскольку в нем предлагалось использовать в качестве катализатора платину, а процесс вести при давлении выше 90 000 атм. Но почему не упомянут патент Холла [44] – единственный патент с приоритетом от 1955 г.? Знакомство с содержанием патента, озаглавленного «Синтез алмаза», наводит на мысль о том, что и американцы, возможно, не сразу пришли к уверенности в патентоспособности метода, потому что фактически в патенте заявляется метод контроля над процессом синтеза алмаза.

Действительно, первый пункт формулы гласит:

Процесс для изготовления алмаза при повышенных температурах и давлениях в присутствии металла катализатора для превращения неалмазного углерода в алмаз, отличающийся тем (*the improvement which comprises*), что включает измерение электрического сопротивления упомянутой смеси неалмазного углерода и катализатора, нагревание упомянутой смеси в течение времени достаточного для того, чтобы вызвать изменение электрического сопротивления упомянутой смеси, указывающее на плавление катализатора и начало образования алмаза, и после этого снижение давления и температуры в ответ на упомянутое отклонение сопротивления [45].

В остальных пунктах формулы конкретизируются используемые материалы и значения давлений, причем во втором пункте формулы заявляется использование в качестве катализатора *железа*. Железо стоит первым и в списке катализаторов в патенте [46].

Сразу после подачи заявки Холл уходит из «Дженерал электрик» и, возможно, поэтому его заявка не переделывается, в то время как другие заявки переоформлялись [47].

Вызывает вопросы и патент Стронга «Синтез алмаза», где утверждается:

Теоретики и экспериментаторы в области попыток синтеза алмаза давно постулировали, что существует термодинамическая линия равновесия в координатах давление-температура между алмазом и неалмазным углеродом. Эта линия равновесия обсуждается Бриджменом в *Journal of Chemical Physics*, 15, 92–98 (1947) и в цитированных в ней статьях (в том числе, стало быть, и в статье Лейпунского. – В.В.) Одна из совсем недавних линий равновесия алмаз – графит предложена Берманом и Симоном *Zeit. f. Electrochemie*, 59, 355 (1955). Эти ученые постулировали, что при сжатии углерода при температурах и давлениях, отвечающих области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода, должно происходить превращение неалмазного углерода в алмаз. Однако никто из работающих в этой области не смог осуществить такое превращение. Теперь установлены как область стабильности алмаза, так и неалмазного углерода на фазовой диаграмме углерода. Но вопреки теориям предыдущих исследователей было установлено, что, просто подвергая неалмазный углерод таким условиям, что он будет находиться в области стабильности алмаза, этого недостаточно для превращения неалмазного углерода в алмаз (курсив мой. – В.В.) [48].

Это утверждение вызывает недоумение и свидетельствует о том, что, по крайней мере, Стронг с работой Лейпунского, мягко говоря, был знаком недостаточно, в чем нетрудно убедиться, обратившись к приведенным выше выдержкам из статьи Лейпунского о твердофазном переходе и недостаточности условий абсолютной устойчивости для

получения стабильной фазы, а также важности кинетических факторов. По утверждению Стронга основное отличие его патента от патентов Холла [49], Холла и др. [50], в которых был заявлен способ синтеза при давлениях выше 75 000 атм, заключается в том, что используемые в его изобретении катализаторы позволяют *легко и воспроизводимо* осуществлять превращение углеродных материалов в алмаз *при низких значениях давлениях около 50 000 атм.* (курсив мой. – В.В.) [51].

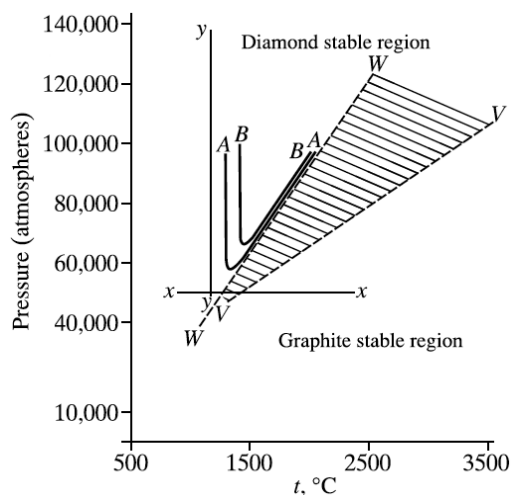


Рис. 3. Реакционная диаграмма углерода из патента Г. Стронга.

На реакционной диаграмме (рис. 3), приведенной в патенте Стронга, вместо линии равновесия указывается зона равновесия, ограниченная по давлению сверху и снизу двумя прямыми  $WW$  и  $VV$  соответственно.

Уравнение нижней линии  $VV$ ,  $P_{\text{катм}} \approx 5,3 + 0,027T$  (К) практически совпадает с уравнением Бермана и Симона, что на первый взгляд представляется естественным. Однако следует иметь в виду, что *все значения давления в патенте Стронга даны в ошибочной шкале калибровки давления.* Ошибочность используемой калибровочной шкалы стала очевидной уже к 1960 г. [52]. В основе этой шкалы лежали значения давления, при которых Бриджмен наблюдал изменение электрического сопротивления элементов при их твердофазных превращениях:  $\text{Bi}(1-2)$ ,  $\text{Tl}(1-2)$ ,  $\text{Cs}(2-3)$  и  $\text{Ba}(2-3)$ , составлявшие соответственно 25,1, 44,1, 54,2 и 78,4 кбар [53]. В новой, уточненной калибровочной шкале этим переходам отвечают значения 25,2, 37, 41,7 и 59 кбар соответственно [54]. При использовании правильных значений новой шкалы практически вся зона равновесия, обозначенная в патенте Стронга, и значительная часть результатов опытов, приведенных в примерах, попадает в область стабильности графита, примерно на 7 000–20 000 атм ниже действительной линии равновесия. Более того, в приведенном выше утверждении Стронга о воспроизводимом получении алмаза при низких значениях давления концовку фразы – «около 50 000 атм» – следует заменить на «менее 40 000 атм» (!), т. е. ниже линии равновесия, что, естественно, вызывает вопрос о достоверности результатов и / или позволяет судить о значительном интервале ошибок при контроле режимов процесса. В 1961 г. на международной конференции по углероду в США (с участием советских ученых) вопрос о «честных килобарах», поставленный в довольно острой форме Дж. Кеннеди, поставил исследователей из «Дженерал электрик» в затруднительное положение [55].

Относительно использования ошибочной шкалы можно предположить, что, скорее всего, ошибка могла бы быть выявлена и исправлена значительно раньше, возможно, даже до подачи патентных заявок, если бы не игнорирование результатов работ Лейпунского и Бермана – Симона [56]. Это тем более странно, что, говоря в своей работе [57] о первом «успешном» синтезе алмаза Стронгом, они пишут, что у них с самого начала были

сомнения в правильности измерения давления в его аппарате. Использование ошибочной шкалы ориентировало «конкурентов» на применение более мощных прессов. Кстати на фотографиях, сопровождавших публикации о первых успешных опытах, был запечатлен мощный и дорогой пресс, хотя в действительности Холл использовал старый гидравлический пресс, которых протекал во многих местах, так что, спасаясь от воды, ему приходилось работать в резиновых сапогах и использовать тряпки [58].

### РАБОТА ЛЕЙПУНСКОГО В ПУБЛИКАЦИЯХ АМЕРИКАНЦЕВ

Интересно отметить, что в американских работах цитируются статьи Бриджмена, Эйринга, Нейгауза, Бермана и Симона (последняя, правда, только с 1959 г.), в которых приводятся результаты и обсуждается статья Лейпунского. Однако вплоть до 1961 г. (т. е. до времени, когда истек год после получения патентов) ни в одной из работ американцев нет ссылок на Лейпунского. На мой взгляд, такое молчание достаточно красноречиво. Впрочем, и в работе 1961 г. [59] упоминание о ней идет в «братской могиле» с многими другими [60].

Наконец, в 1973 г. в работе Банди, Стронга и Венторфа статья Лейпунского рассматривается, но в довольно странном изложении:

Он предположил, что для реакции прямого превращения графита в алмаз потребуется по крайней мере *давление 55 кбар (?) и температура 1750 К (?)*. Он также предположил, что алмаз может быть образован *при охлаждении(?)* раствора углерода в материале растворителе, например, в железе, при давлении и температуре по крайней мере *40 кбар (?) и 1250 К (?)*. Но как будет показано ниже в этой главе, после того как синтез алмаза был осуществлен, было установлено, что *указанные значения давления и температуры были не адекватны*, что успешный процесс был *изотермическим* (курсив мой. – В.В.), и что система железо-углерод под давлением более сложна, чем это представлял себе Лейпунский [61].

Авторы даже привели диаграмму (рис. 4) однако в искаженном виде (ср. с рис. 1), выбросив из нее участок линии равновесия, полученный экстраполяцией до высоких температур, отчего становится совершенно неясно, как Лейпунский определил положение тройной точки. Более того, положение точек для рассмотренных режимов кристаллизации (в твердой фазе и через раствор углерода в расплаве металла), обозначенных цифрами 1 и 2, также не соответствует оригиналу.

Конечно, можно предположить, что авторы пользовались очень некачественным переводом или вообще не видели оригинала статьи. Так или иначе, приведенные ими данные, как читатель легко может убедиться, сверившись с приведенными выше выдержками из оригинала статьи, имеют мало общего с работой Лейпунского. (С досадой надо отметить, что в статье, посвященной юбилею Овсея Ильича [62], воспроизводится не оригинальная диаграмма, а приведенная на рис. 4.

Утверждение авторов о неадекватности значений температур и давлений опровергается их же данными об экспериментально найденных зонах роста алмаза на реакционной диаграмме углерода при использовании различных металлов, представленной на рис. 14 в работе 1961 г. [63]. При температуре  $T \sim 1650$  К в случае железа нижнее значение давления зоны роста алмаза и значение, вычисленное по уравнению Лейпунского, с учетом ошибок опыта и вычислений в 10 % , совпадают:  $P_{\text{exp}} \approx 53 \pm 5$  кбар,  $P_{\text{теор}} \approx 49 \pm 5$  кбар [64]. По данным эксперимента [65] минимальные параметры синтеза при использовании железа составляют:  $T = 1563$  К и  $P = 47$  кбар.

Только в работе Банди и др. 1996 г. было признано: ... положение линии равновесия алмаз – графит было достаточно точно определено термодинамическими расчетами основанными на измерениях физических свойств алмаза и графита в температурном диапазоне от 300 до 1200 К в работах ... [66] и дается ссылка на работы Россини – Джессопа, Лейпунского и Бермана – Симона.



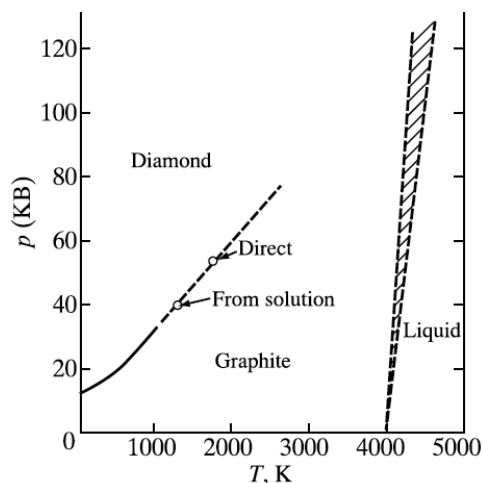


Рис. 4. Фазовая и реакционная диаграмма углерода Лейпунского из статьи Ф. Банди и др., 1973 г.

А еще раньше в докладе Комитета по сверхтвердым материалам от апреля 1990 г. констатируется: о первом воспроизводимом промышленном процессе изготовления алмаза было объявлено в 1955 году, синтез кубического нитрида бора был осуществлен к 1957 году. Обе фазы были получены осаждением из раствора при давлениях  $> 45$  кбар и температурах  $> 1100^{\circ}\text{C}$ , где они представляют собой термодинамически стабильные фазы.

В этих терминах рост происходит из раствора, и движущей силой для зарождения является различие в растворимости между алмазом и графитом при высоких давлениях и температурах. Зарождение и рост начинаются сразу, как только превышает температура эвтектики. Некоторые полагают, что процесс лучше описывается как «каталитический», поэтому в литературе часто используется компромиссный термин «растворитель-катализатор». Однако еще имеется много неясностей относительно природы раствора и транспорта в условиях высоких давлений и температур [67].

## ПАТЕНТНЫЕ СПОРЫ

Вопрос о том, является ли металл просто растворителем или катализатором, приобрел большое значение в связи с возникшими патентными спорами между «Де Бирс» и «Дженерал электрик». Специалисты последней настаивали, что имеет место каталитическое действие, обнаруженное ими у некоторых металлов. Для подтверждения этого Стронгом были поставлены опыты с применением сплава, состоящего из катализатора никеля и меди, при использовании которой в чистом виде алмаз не образовывался [68]. Реакционная способность такого сплава прямо зависела от содержания никеля, становясь нулевой при небольшом содержании никеля. Согласно Венторфу [69], независимые эксперты стали на сторону «Дженерал электрик».

В дальнейшем, однако, было показано, что алмаз образуется при использовании практических всех металлов, растворяющих углерод, в том числе и меди [70], и из самых разнообразных систем с участием карбонатов, силикатов, флюидных систем и др. Для проявления «каталитических» свойств в каждом отдельном случае необходимо подбирать соответствующие условия [71].

Другим важным вопросом опять был вопрос о шкале давлений. На этот раз представители «Дженерал электрик» подготовили «убедительный» ответ: в их патентах потому и описывается тщательно процедура проведения процесса, что не идет речи об абсолютных значениях давления. В свете этого появившееся почти через 10 лет после судебного разбирательства утверждение авторов из

«Дженерал электрик» о неадекватности указанных в статье Лейпунского значений

температур и давлений [72] представляется еще более странным.

Лейпунский считал, что термины синтез и катализ американцы использовали, руководствуясь патентными соображениями. Действительно, получаемые при высоких давлениях алмазы имеют тот же состав и те же свойства, что и природные, и поэтому их неправильно классифицировать как синтетические материалы. В оправдание использования этого некорректного термина можно только сказать, что Бриджмен употреблял его еще до получения первых искусственных алмазов.

В 1966 г. продолжительное патентное разбирательство с «Де Бирс» разрешилось в пользу «Дженерал электрик». «Де Бирс» выплатила 8 млн долларов (по другим данным – 25 млн [73]) и согласилась на выплату отчислений за использование патента. После этого «Дженерал электрик» начала агрессивную политику отстаивания своих патентных прав. Патентные претензии были предъявлены и шведским компаниям.

Шведы пытались оспорить патенты «Дженерал электрик», используя материалы статьи Лейпунского. Так, Лундبلاد сообщил суду о своем недоумении по поводу такого иска: позвольте, но все основные параметры, названные в вашем патенте, те же, что в статье русского физика Лейпунского, опубликованной в 1939 г.! Там рассчитан весь ваш процесс, так что ваш патент не имеет законной силы, он выдан ошибочно [74].

Однако французский эксперт, участвовавший в суде, утверждал, что при проведении эксперимента при значениях давления и температуры, названных в статье, алмаз не может быть получен, и «подтверждал» это результатами своих четырех экспериментов, выполненных при нижних граничных значениях давлений, указанных Лейпунским. С учетом приведенных выше значений ошибок экстраполяции и ошибок измерений, следующих из патента Стронга [75], а также работы Банди и др. [76], этот вывод представляется совершенно необоснованным. Лейпунский считал, что, по видимому, между участниками процесса был найден какой-то коммерческий компромисс.

## **ИСК «ДЖЕНЕРАЛ ЭЛЕКТРИК» К СОВЕТСКИМ ЭКСПОРТЕРАМ ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ**

20 марта 1959 г. распоряжением Совета министров СССР была поставлена задача за три года синтезировать и внедрить в производство технологию синтеза искусственных алмазов при высоких давлениях. Весной 1960 г. искусственные алмазы были получены в Институте физики высоких давлений Академии наук СССР группой Л.Ф. Верещагина с помощью созданного им конструктивно простого и высокоэффективного аппарата высоких давлений типа «чечевица». В тесном содружестве с киевским коллективом Центрального конструкторско-технологического бюро (ЦКТБ) твердосплавного и алмазного инструмента, возглавляемым В.Н. Бакулем, менее чем за год было организовано промышленное производство искусственных алмазов. Только Институт сверхтвердых материалов АН УССР, в который в 1961 г. было преобразовано ЦКТБ твердосплавного и алмазного инструмента, в 1963 г. выпустил 3 млн карат [77]. Производство искусственного алмаза быстро росло, обеспечивая внутренние потребности и экспорт.

В 1969 г. «Дженерал электрик» предъявила иск за нарушение своих патентных прав западногерманской фирме, которая в больших объемах торговала алмазом и алмазным инструментом, производимыми в СССР киевским Институтом сверхтвердых материалов АН УССР (ИСМ). Советских патентов в ФРГ не было, и сумма штрафа составляла около 100 млн долларов США.

В то время Отдел поверхностных явлений ИФХ АН СССР, возглавляемый Б.В. Дерягиным, сотрудничал с ИСМ, и во время одного из приездов к нам его директора В.Н. Бакуля мы совершенно случайно узнали о предстоящем в Мюнхене суде. Будучи знакомы с работой Лейпунского, американскими патентами и зная строгости американского законодательства, мы были удивлены, как такие патенты могли быть выданы, и в какой-то мере даже были возмущены всей этой историей со штрафом.

И хотя дело с выплатой штрафа представлялось уже решенным, нам удалось убедить руководство ИСМ подать встречный иск.

По поручению Академии наук возражения на американские претензии подготовил Лейпунский, и ... американцы свой иск отозвали.

Однако, если верить автору книги о «Нежданной победе», это тоже была победа: «ДЭ также предъявляла иски в других странах, успешно российским производителям алмаза в Германии, и наконец, с ограниченным успехом Японии» [78]. Впрочем, возможно, автор прав, если считать победой то, что мы на радостях согласились оплатить судебные издержки, составившие довольно крупную сумму.

### **САМЫЙ ДОРОГОЙ ВЫГОВОР ЗА НАРУШЕНИЕ ПРАВИЛ ПУБЛИКАЦИИ**

Во всей этой истории есть несколько поучительных и досадных моментов. Лейпунский, наш известный ученый, внес ценный вклад не только в дело получения искусственных алмазов. Во время Великой Отечественной войны он совместно с Я.Б. Зельдовичем занимается исследованием внутренней баллистики пороховых ракет («Катюши»). Им было обнаружено и объяснено явление эрозионного горения, легшее в основу целого раздела внутренней баллистики ракетных и артиллерийских систем. После войны Лейпунский участвует в работах по созданию ядерного оружия, исследуя процессы, связанные с действием проникающего излучения при ядерном взрыве и загрязнением Земли продуктами ядерного взрыва. Эти работы и обсуждение их результатов с Лейпунским послужили толчком для обращения академика А.Д. Сахарова к руководству страны с предложением о необходимости заключения договора о запрещении ядерных испытаний. Лейпунский в качестве эксперта ООН участвовал в подготовке и в проведении Женевских совещаний.

В своей статье помимо положений, о которых речь шла выше, Овсей Ильич высказал соображения и о возможности кристаллизации алмаза в области его термодинамической метастабильности. Эти высказывания помогали нам при разработке процессов газофазного осаждения алмаза в споре с аргументами скептиков типа – «этого не может быть потому, что не может быть никогда». К моему стыду я не знал, что Овсей Ильич жив и здоров. Дело в том, что в числе лауреатов премий и наград, последовавшими за успешным получением у нас искусственных алмазов, имя Лейпунского не фигурировало. К счастью, Д.В. Федосеев, возглавлявший тогда все работы по кристаллизации алмаза из газовой фазы в отделе, был хорошо знаком с ним.

Мы видим, что у американцев были причины обходить имя Лейпунского, но какие причины были у наших ученых? Недавно стало известно, что свое экспертное заключение о справедливости иска, необходимости уплаты штрафа и ухода с рынка дали авторитетные специалисты в области синтеза алмаза при высоких давлениях [79]. Это к вопросу о том, что теперь для РАН экспертная функция становится одной из главных.

В свое время академик П.Л. Капица в одном из писем, направленных руководству страны, писал по поводу книги Л.И. Гумилевского «Русские инженеры», написанной по его настоянию:

Мы мало представляем себе, какой большой клад творческого таланта всегда были в нашей инженерной мысли. Из книги ясно: первое – большое число крупнейших инженерных начинаний зарождались у нас; второе – мы сами почти никогда не умели их развивать; третье – часто причина не использования новаторства в том, что мы обычно недооценивали свое и переоценивали иностранное [80].

И последний момент, связанный с экспертизой рукописей для опубликования. Статья Лейпунского появилась фактически случайно. Рукопись была принята к публикации, когда главный редактор журнала «Успехи химии» был в отпуске и его замещал В.В. Серпинский [81]. Серпинский получил за публикацию статьи Лейпунского выговор. Вероятно, это самый дорогой выговор, принесший стране около ста миллионов долларов. Президент АН СССР М.В. Келдыш в одном из выступлений сказал: «Искусственными алмазами Л.Ф. Верещагин окупил всю Академию наук за все годы ее существования и на десять лет вперед» [82]. Можно добавить, что редакция журнала «Успехи химии», опубликовав статью Лейпунского, не только на много лет вперед окупила свое

существование, но и предотвратила урон репутации академической науки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. 1939. Т. 8. Вып. 10. С. 1519–1534.
2. Coe J.T. Unlikely Victory: How General Electric Succeeded in the Chemical Industry. New York, 2000. P. 49–69.
3. Bridgman P.W. An Experimental Contribution to the Problem of Diamond Synthesis // Journal of Chemical Physics. 1947. Vol. 15. № 2. P. 92–98.
4. Eyring, H., Cagle F.W. Jr. An Examination Into Origin, Possible Synthesis and Physical Properties of Diamonds // Zeitschrift für Elektrochemie. 1952. Bd. 56. № 5. P. 480–483.
5. Neuhaus A. Über die Synthese des Diamanten // Angewandte Chemie. 1954. Bd. 66. № 17–18. P. 525–536.
6. Berman R., Simon F. On the Graphite – Diamond Equilibrium // Zeitschrift für Elektrochemie. 1955. Bd. 59. № 5. P. 333–338.
7. Roth W.A., Wallasch H. Verbrennungs- und Umwandlungswärmen einiger Elemente. Diamant und Graphit I // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1913. Bd. 41. № 1. S. 896–911.
8. Simon F. Die Bestimmung der freien Energie // Handbuch der Physik. Bd. 10. Thermische Eigenschaften der Stoffe. Kap. 7. Berlin, 1926, P. 350–405.
9. Rossini F.D., Jessup R.S. Heat and Free Energy of Formation of Carbon Dioxide and of the Transition Between Graphite and Diamond // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1938. Vol. 21. № 4. P. 491–513.
10. Coe. Unlikely Victory... P. 51.
11. Hazen R.M. Diamond makers. Cambridge, 1999. P. 38.
12. Лейпунский О.И. Научное открытие СССР № 101, 1971 г. приоритет от 08.1939 г. «Закономерность образования алмазов (создание искусственных алмазов из графита)». М., 1972. С. 19–20.
13. Basset J. Fusion du graphite sous très haute pression d'argon jusqu'à 4000 kg/cm<sup>2</sup> // Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1939. T. 208. № 4. P. 267–269.
14. Tammann G. Über Kohlenstoff, der bei der Einwirkung von Quecksilber auf CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub> und CJ<sub>4</sub> entsteht // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1921. Bd. 115. S. 145–158.
15. Bundy F.P. Melting of Graphite at Very High Pressure // Journal of Chemical Physics. 1963. Vol. 38. № 3. P. 618–630.
16. Bridgman. An Experimental Contribution...
17. Eyring, Cagle, Jr. An Examination Into Origin... P. 480.
18. Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M., Wentorf, R. H. Man-made Diamonds // Nature. 1955. Vol. 176. № 4471. P. 51–55.
19. Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...
20. Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H.M., Wentorf R.H., Jr. Diamond – Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond // Journal of Chemical Physics. 1961. Vol. 35. № 2. P. 383–391.
21. Kennedy, C. S., Kennedy, G. C. Boundary Between Graphite and Diamond // Journal of Geophysical Research. 1976. Vol. 81. № 14. P. 2467–2470.
22. Berman R. The Diamond – Graphite Equilibrium Calculation: The Influence of a Recent Determination of the Gibbs Energy Difference // Solid State Communications. 1996. Vol. 99. № 1. P. 35–37.
23. Day H.W. A Revised Diamond – Graphite Transition Curve // American Mineralogist. 2012. Vol. 97. № 1. P. 52–62.

24. Barnard A.S. The Diamond Formula. Diamond Synthesis: A Gemmological Perspective. Oxford, 2000. P. 33.
25. Лейпунский. Об искусственных алмазах...
26. Там же.
27. Eyring, Cagle, Jr. An Examination Into Origin...
28. Bridgman P.W. Synthetic Diamonds // Scientific American. 1955. Vol. 193. № 5. P. 42–46.
29. Schulz W. First Diamond Synthesis: 50 Years Later, A Murky Picture of Who Deserves Credit // Chemical and Engineering News. 2004. Vol. 82. № 5.
30. Kiefer D.M. The Long Quest for Diamond Synthesis // Today's Chemist at Work. 2001. Vol. 10. No. 7. P. 63; Bovenkerk, H. P., Bundy, F. P., Chrenko, R. M., Codella, P. J., Strong, H. M., Wentorf, R. H., Jr. Errors in Diamond Synthesis // Nature. 1993. Vol. 365. № 6441. P. 19.
31. Bridgman. Synthetic Diamonds...
32. O'Boyle Th.F. At Any Cost: Jack Welch, General Electric, and the Pursuit of Profit. New York, 1999. P. 290–291.
33. Hall H.T. Personal Experiences in High Pressure // The Chemist. 1970. Vol. 47. P. 276–279.
34. Bovenkerk H.P., Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H., Jr. Preparation of Diamond // Nature. 1959. Vol. 184. № 4693. P. 1094–1098.
35. Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...; Rossini, Jessup. Heat and free energy of formation...
36. Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...
37. Bovenkerk, Bundy, Hall, Strong, Wentorf, Jr. Preparation of Diamond...
38. Ritscher T. Diamanten, Peanuts und Patente (Anekdoten zur Synthese von Diamanten) // EPI Information. 2008. № 4. P. 137–139.
39. Nassau K., Nassau J. The History and Present Status of Synthetic Diamond // Journal of Crystal Growth. 1979. Vol. 46. № 2. P. 157–172/
40. Hall H.T. Diamond Synthesis. US Patent 2 947 608. August 2, 1960. Filed August 29, 1955; Strong H.M. Diamond Synthesis. US Patent № 2 947 609, August 2, 1960. Filed January 6, 1958, ser. № 707 433; Bundy F.P. Diamond Synthesis. US Patent № 2 947 611, August 2, 1960. Filed January 6, 1958, ser. № 707 436; Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Method of Making Diamond. US Patent № 2 947 610. August 2. 1960. Filed January 6, 1958, ser. № 707 436.
41. Hall. Diamond Synthesis, US Patent...
42. Hall H.T. High Temperature – High Pressure Apparatus. US patent № 2 941 248. June 21, 1960. Filed January 6, 1958.
43. Suits C.G., Bueche A.M. Cases of Research and Development in a Diversified Company // Applied Science and Technological Progress. A Report to the Committee on Science and Astronautics of U. S. House of Representatives by the National Academy of Sciences. Washington, 1967. P. 297– 346.
44. Hall. Diamond Synthesis. US Patent...
45. Там же.
46. Hall, Strong, Wentorf. Method of Making Diamond. US Patent...
47. Hall. Personal Experiences in High Pressure... P. 278.
48. Strong. Diamond Synthesis. US Patent... Lines 36–58.
49. Hall. Diamond Synthesis, US Patent...
50. Hall, Strong, Wentorf. Method of Making Diamond. US Patent...
51. Strong H.M. Diamond Synthesis. US Patent...lines 68–70.
52. Hazen. Diamond makers... P. 178; LaMori, Ph. N. Discussion: "Calibration Techniques in Ultrahigh-Pressure Apparatus" (Bundy, F. P., 1961, ASME J. Eng. Ind., 83, pp. 207–213) // ASME Journal of Engineering for Industry. 1951. Vol. 83. № 2. P. 213–214.
53. Strong. Diamond Synthesis. US Patent... Col. 11. Lines 3–9.
54. Bundy, Bovenkerk, Strong, Wentorf, Jr. Diamond-Graphite Equilibrium Line... P.

- 387; LaMori. Discussion... P. 213.
55. Hazen. Diamond Makers... P. 178.
56. Лейпунский. Об искусственных алмазах...; Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...
57. Bovenkerk, Bundy, Chrenko, Codella, Strong, Wentorf, Jr. Errors in Diamond Synthesis... P. 19.
58. Hall. Personal Experiences in High Pressure...
59. Bundy, Bovenkerk, Strong, Wentorf, Jr. Diamond-Graphite Equilibrium Line...
60. Coe. Unlikely Victory...; Bridgman. An Experimental Contribution...; Eyring, Cagle, Jr. An Examination Into Origin...; Neuhaus. Über die Synthese des Diamanten...; Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...; Roth, Wallasch. Verbrennungs- und Umwandlungswärmen einiger Elemente...; Simon. Die Bestimmung der freien Energie...; Rossini, Jessup. Heat and Free Energy of Formation...
61. Bundy F.P., Strong H.M., Wentorf R.H. Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth // Chemistry and Physics of Carbon / P.L. Walker, P.A. Thrower (eds.). New York, 1973, Vol. 10. P. 213–263. P. 219–220.
62. Галевский Г.В., Руднева В.В. Профессор О.И. Лейпунский и синтез алмазов (к 100-летию со дня рождения // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 4. С. 51–55.
63. Bundy, Bovenkerk, Strong, Wentorf, Jr. Diamond-Graphite Equilibrium Line...
64. Лейпунский О.И. К истории возникновения мировой промышленности синтетических алмазов, получаемых в условиях их термодинамической устойчивости // Вопросы современной экспериментальной и теоретической физики / Ред. А.П. Александров. Л., 1984. С. 68–77.
65. Шульженко А.А. О механизме образования синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы для промышленности / Ред. В.Д. Андреев. Киев, 1973. С. 3–6.
66. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F. The Pressure – Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon; updated through 1994 // Carbon. 1996. Vol. 34. № 2. P. 141–153.
67. Status and Application of Diamond and Diamond-Like Materials: An Emerging Technology. Report of the Committee on Superhard Materials. National Material Advisory Board. Commission on Engineering and Technical Systems. National Research Council. Б. м., 1990. P. 21.
68. Strong H.M. Catalytic Effects in the Transformation of Graphite to Diamond // Journal of Chemical Physics. 1963. Vol. 39. № 8. P. 2057–2062.
69. Wentorf R.H., Jr. The Synthesis of Diamonds // Inventive Minds: Creativity in Technology / R.J. Weber, D.N. Perkins (eds.). New York, 1992. P. 154–165.
70. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka Sh. New Catalysts for Diamond Growth Under High Pressure and High Temperature // Applied Physics Letters. 1994. Vol. 65. № 6. P. 784–786.
71. Bobrov A.V., Litvin Yu.A. Mineral Equilibria of Diamond-Forming Carbonate – Silicate Systems // Geochemistry International. 2011. Vol. 49. № 13. P. 1267–1363.
72. Bundy, Strong, Wentorf. Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth...
73. Hazen. Diamond Makers... P. 180.
74. Рич В.И., Черненко М.Б. Неоконченная история искусственных алмазов. М., 1976. С. 122.
75. Strong. Diamond synthesis. US Patent...
76. Bundy, Bovenkerk, Strong, Wentorf, Jr. Diamond-Graphite Equilibrium Line...
77. Kanda, Akaishi, Yamaoka. New Catalysts for Diamond Growth...
78. Coe. Unlikely Victory... P. 62.
79. Пепекин В.И. Синтез алмаза (обзор) // Химическая физика. 2010. Т. 29 № 9. С. 52–55.
80. Медведев Р., Медведев Ж. Неизвестный Сталин. М., 2007. С. 596.
81. Известный российский физико-химик в области физической адсорбции и

сорбции, доктор химических наук Владимир Владимирович Серпинский (1909–1994) был ученым секретарем и заместителем главного редактора журнала «Успехи химии» (1938–1941, 1946–1952). С 1946 г. сотрудник Лаборатории сорбционных процессов в ИФХ АН СССР, возглавляемой академиком М.М. Дубининым, с 1966 г. заведующий Лабораторией равновесной адсорбции.

82. Новиков Н.В. Проблемы использования результатов НИОКР: историческая ретроспектива создания и промышленного производства синтетических алмазов // Наука та наукознавство. 2010. № 2. С. 32–46.

## АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ, МЫШЛЕНИЕ И РАЗУМ

### ATOMS AND MOLECULES, THINKING AND MIND

А.В. Буторина<sup>1</sup>, С.Б.Нестеров<sup>2</sup>

A.V.Butorina, S.B.Nesterov

<sup>1</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И.Пирогова, г. Москва

<sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана. Г. Москва

*Мышление - несомненно, биологическое явление, и поэтому оно должно подпадать под атомно-молекулярное описание.*

*Thinking is undoubtedly a biological phenomenon, and therefore it must fall under the atomic-molecular description.*

Ключевые слова: мышление, информационные процессы, атомно-молекулярные механизмы.

Key words: thinking, information processes, atomic-molecular mechanisms.

***«Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это – атомная гипотеза... все тела состоят из атомов – маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому. В одной этой фразе ... содержится невероятное количество информации о мире стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения».***

***R. Фейнман.***

***“If, as a result of a global catastrophe, all the accumulated scientific knowledge would have been destroyed and only one phrase would have passed to future generations of living beings, what statement made up of the smallest number of words would bring the greatest information? I believe that this is an atomic hypothesis ... all bodies are composed of atoms – small bodies that are in continuous motion, attracted at a short distance, but repel if one of them is more tightly pressed to the other. In this phrase alone ... there is an incredible amount of information about the world, all you have to do is attach a little imagination and a little thought to it.”***

***R. Feynman.***

Утверждение о том, что человек думает головой, стало уже иронией, и сомнения относительно правильности этого утверждения давно оставлены.

Народная пословица «встречают по одежке...» находит все большее отражение в общении людей друг с другом. Существует значимость внешнего облика человека в формировании того или иного мнения о нем.



Можно ли определить мышление и разум математическим путем, выведя некое уравнение?

Если можно, то задача ученого значительно упрощается, поскольку ему остается лишь применить полученные цифры. Красота и разум представляется нам как сбалансированная гармония частей лица и тела человека. Человеческий глаз не нуждается в сложных расчетах и красоту и разум нельзя рассчитать с помощью компьютера или циркуля.

Однако на протяжении многих веков вопрос дискутируется, в связи с проблемой «головой профессора Доуэля» и по поводу мыслящих машин. Подробный разбор возможности мыслить головой, отделенной от целого организма, несколько усложнил понимание проблемы, ибо выяснилось, что в процессе мышления принимает участие не только мозг, но и вся нервная система, для которой кора является своего рода «пультом управления».

Одним словом, кажется, что мыслит весь человек, а не его отдельная часть. Это подтверждается еще и тем, что многочисленные попытки локализовать в мозгу «орган мышления» оказались безуспешными.

Как бы то ни было, коре головного мозга принадлежит решающая роль в процессе мышления, и кажется, науке остается лишь раскрывать более глубоко эту роль, но ни в коем случае не отрицать ее. Сторонники мыслящей машины не без основания исключают из рассмотрения индивидуальные духовные качества человека и машины, заявляя, что они находятся вне компетенции науки, так как никто не может «влезть в чужую душу», машинную или живую, и убедиться, что она мыслит.

Самые глубокие и верные с точки зрения сегодняшней науки знания и теории принадлежат мыслителям Птолемей, Аристотель и др., а их ранним предшественникам - Фалесу, Солону, Анаксагору, Гераклиту, Пифагору ...

Что же касается загадочной даже для его современников фигуры Пифагора, принесшего грекам учение о числе как о скрытой сути вещей, то он не только объездил многие страны Востока, но, проведя 22 года в Египте, был принят в касту жрецов, пройдя для посвящения невероятные испытания воли.

Все это говорит о том, что человек во все времена был мыслящим и разумным существом. Человек получил от природы высший дар, который называется разумом.

Тело и разум - неразделимое целое. Но то единое, что есть «Я», разделяется на два потока восприятия. Я воспринимаю мысли, чувства, желания как субъективный поток, а объективный поток представлен нашим телом. На более же глубоком уровне оба потока образуют один творческий источник.

В.Гете писал: *«Человек должен верить, что непонятное можно понять, иначе он не стал бы размышлять о нем».*

Атомная гипотеза была сформулирована еще Демокритом в 4 веке до нашей эры. В течение многих веков ученые пытались определить и сформулировать возможность существования атомов.

Все мы знаем и чтим древнегреческих философов. У философов древней Греции сложилась традиция: они прогуливались в красивых тенистых садах в окружении своих учеников и вели с ними беседы и дискуссии на разные философские темы. Их окружало глубокое почитание и преклонение учеников, их считали мудрейшими из мудрых ...

И для того, чтобы мудрость была предельно великой и глубокой, они должны были осуществлять свои размышления в обстановке абсолютного творческого покоя, досуга (scholey) ... Ученикам не разрешали им отвлекаться от «священнодействия» мудрого размышления, никогда не разрешали им писать - они записывали все их мысли (между прочим, это правильно с физиологической точки зрения).

Наивысшего расцвета научные и философские школы достигли при великом Платоне (5-4 века до нашей эры). Он собирался со своими учениками в предместье Афин - в знаменитых садах «Academia», посвященных мифическому герою Академу. Отсюда название «Академия» стало символом школы высших научных знаний.

Российская Академия наук была учреждена Петром Великим в 1724 году. Здесь уместно вспомнить знаменитые строки составленного для императрицы Елизаветы Петровны М.В. Ломоносовым указа (1755 год) об открытии Московского университета: «Всякое добро происходит от просвещенного разума, а, напротив того, зло – искореняется».

Ломоносов был первым русским ученым, который утверждал, что движение материи совершается не только в живых организмах, но и в неживой природе.

Время шло. Все больше и больше наука накапливала факты о строении вещества. Уже было ясно, что атомы являются кирпичиками мироздания. Были установлены точные закономерности в превращениях веществ, открыты многие химические элементы. Неясным оставался только механизм взаимодействия между собой атомов этих элементов. Как комбинируются простейшие частички вещества?

В своей химической лаборатории М.В. Ломоносов производил опыты, задумываясь над причинами и механизмом превращения веществ. И постепенно в его сознании начала складываться новая теория - теория химического взаимодействия атомов. Он пришел к выводу, что в природе существуют простые вещества - элементы - и сложные вещества, составленные из этих элементов. Каждый элемент состоит из атомов, характерных только для данного элемента, со строго определенными свойствами. Атомы разных элементов, соединяясь между собой при химических реакциях в строго определенном порядке, образуют более сложные, составные вещества.

Мало кому известно, что А.С. Пушкин решением декабрьского (1832 года) заседания Российской Академии наук был избран академиком. Царь Николай I открыл для него запретные архивы, материалы которых послужили канвой для многих произведений писателя. Эта информация заимствована из тайных архивов поэта, хранившихся по собственному завещанию А.С.Пушкина за семью печатями в тайном Донском архиве. Только теперь она стала доступна и опубликована в брошюре «Тайна Пиковой Дамы». Суть математических исследований А.С.Пушкина заключается в установлении циклических закономерностей, происходящих как в жизни человека, общества, так и во всей Вселенной. Наш великий соотечественник А.С.Пушкин, естественно, не знал и не мог знать основы квантовой механики, но обладал гениальным предвидением в эмоциональной сфере, составляющей неотъемлемую часть единого информационного поля.

Ко второй половине 19-го века наука накопила уже довольно много сведений о поведении атомов. Стали понятными закономерности превращений элементов. Уже были известны десятки химических элементов и точно установлено, что из этих элементов, атомы которых комбинируются при химических реакциях определенным образом, получаются все остальные вещества. Но, оставалось неясным: почему одни элементы ведут себя так, а другие иначе? Почему некоторые элементы проявляют примерно одинаковые свойства, а их атомные веса сильно отличаются? Почему одни тяжелее, а другие легче? И таких «почему» было много. Не было настоящего порядка в мире веществ. Вернее, порядок-то был, - это еще Ломоносов предсказывал, - но какой он, в чем заключаются закономерности этого порядка - было неясно.

1 марта 1869 г. – дата открытия Д.И.Менделеевым периодического закона (таблица «Опыт системы элементов, основанный на их атомном весе и химическом сходстве»). До сих пор имеет хождение миф о том, что таблица приснилась ему во сне. Считается, что плотно работать над этой тематикой он начал после участия в Международном конгрессе химиков в Карлсруэ (1860). Сам Д.И.Менделеев на вопрос об открытии периодической системы отвечал: «Я над ней, может быть, 20 лет думал, а вы думаете: сидел и вдруг... готово». Эта мысль Д.И. Менделеева была высказана им в своих «Заветных мыслях»: *«Хочется-то мне выразить заветнейшую мысль о нераздельности и сочтанности таких граней познания каковы вещество, сила и дух, инстинкт, разум и воля, свобода, труд и долг».*

«Разум человека развивался соответственно тому, как человек научился изменять природу». (Фридрих Энгельс)

Хорошо известно, что человек и, естественно, все части его тела состоят из атомов и молекул. Опираясь на атомно-молекулярную структуру мозга, американский математик Маккалок, писал: «Поскольку природа уже дала нам работающую модель, нам не нужно спрашивать теоретически, могут ли быть построены машины, обрабатывающие информацию подобно мозгу». Другими словами, атомно-молекулярная структура мозга якобы гарантирует на все сто процентов возможность построения искусственного мозга. Правда, ученый оставляет логическую лазейку, говоря лишь о машинах, «обрабатывающих информацию подобно мозгу».

Мышление - несомненно, биологическое явление, и поэтому оно должно подпадать под атомно-молекулярное описание.

А когда наука установила, что сложные молекулы ДНК и РНК способны выполнять функцию хранения и передачи информации, это еще больше утвердило веру в то, что сложные информационные процессы, в том числе и мышление, осуществляются атомно-молекулярными механизмами.

Однако еще Ленин прозорливо высказывался против возможности вульгарно-материалистического описания сложных явлений природы. Это всегда нужно помнить, особенно если идет речь о таком сложном и таинственном явлении, как интеллектуальная деятельность человека.

Атомы и молекулы мозга находятся при температуре около 310 К и, следовательно, пребывают в интенсивном тепловом движении. Работа информации и работа мышления каким-то образом противостоят хаотической «броунизации» атомов и молекул, придавая всему процессу направленный характер.

Таким образом, проблема заключается в следующем; каким образом броунирующая атомно-молекулярная система, каковой предположительно является мозг, в термодинамическом смысле, «стыкуется» с известными сейчас закономерностями информации и мышления. Ситуация здесь не только, сходна формально, но действительно имеем дело с глубокой физической связью явлений.

*«Жизнь коротка, путь искусства долог, удобный случай скоропреходящ, опыт обманчив, суждение трудно. Людские нужды заставляют нас решать и действовать. Но если мы будем требовательны к себе, то не только успех, но и ошибка станет источником знания».* (Гиппократ)

Жизнь - не инструкция, она сложна и противоречива.

*«Логика естествознания в своих основах, - писал В.И. Вернадский, - теснейшим образом связана с геологической оболочкой, где проявляется разум человека, т.е. глубоко и неразрывно связана с биосферой».* Человеческая мысль, есть функция среды (биосферы), а не только организма - писал В.И. Вернадский.

**Норберт Винер** писал: *«В биологических процессах подходящий отбор и разумность проявляются в основном в регулировании; живой организм, если он действует «разумно», ведет себя так, чтобы поддержать себя живым. Другими словами, он действует так, чтобы поддержать основное переменное, от которого зависит его существование в биологических границах».*

А.Ф.Билибин писал: *«Одна из особенностей современной науки та, что она начала «познавать себя».*

*Я движусь с бесконечностью во власти Природы, во мне огонь духа, во мне животворящая и исцеляющая сила. ( Риг Веда)*

Нельзя объять необъятного. Мир природы и антимир человечества балансируют на грани взрыва. Логика и антилогика – как и все сущее управляются временем. Именно в противоречии состоит вся тайна великого управления в природе.

*«Разум есть способность видеть связь общего с частным».*

*Иммануил Кант*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бичев Г.Н. Теория триединства строения мира. - Москва, 2001, 160 стр.
2. Плеханов С.Н. Остров пурпурной ящерицы. - Москва, 1984, 225 стр.
3. Пушкин А.С. Тайна Пиковой Дамы. - Материалы Тайного Донского архива. Ростов-на-Дону, 1996.
4. Менделеев Д.И. в воспоминаниях современников. - Москва, 1973, 173 стр.
5. Мицкевич А. Термодинамика, информация. – Журнал «Техника молодежи», 1966, №9, стр. 7-9
6. Ставицкий А.И., Никитин Н.А. На одном языке с природой. - Санкт-Петербург, 1997, 136 стр.
7. Тюрюканов А.Н., Федоров В.М. Н.В.Тимофеев-Ресовский: Биосферные раздумья. - Москва, 1996, 368 стр.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИНФОРМАЦИИ И МЫШЛЕНИЯ THERMODYNAMIC MODEL OF INFORMATION AND THINKING

А.В.Буторина<sup>1</sup>, А.М.Архаров<sup>2</sup>, С.Б.Нестеров<sup>2</sup>

A.V.Butorina, A.M.Arkharov, S.B.Nesterov

<sup>1</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И.Пирогова, г. Москва

<sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана. Г. Москва

*Теория информации, подобно термодинамике, вводит в качестве меры информации величину, связанную с вероятностью суждения о системе, и также называет эту величину энтропией.*

*Information theory, like thermodynamics, introduces as a measure of information a quantity associated with the probability of judging a system, and also calls this quantity entropy.*

Ключевые слова: *термодинамика, энтропия, теория информации.*

Key words: *thermodynamics, entropy, information theory*

## ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ

Энтропия - одно из сложных понятий термодинамики, которое часто ставит ученых в тупик. В процессах, происходящих без дополнительного притока энергии извне (изоэнергетические процессы), уменьшение внутренней энергии системы сопровождается пропорциональным увеличением энтропии и наоборот.

Во всех известных самопроизвольных физических процессах энтропия стремится к возрастанию, и этот факт явился причиной более глубокого анализа энтропии. Такой анализ и был выполнен в прошлом столетии Больцманом. Оказывается, энтропия выражает вероятность физической системы находиться в данном состоянии.

Если информационная и мыслительная деятельность действительно связана с атомно-молекулярными механизмами, то на них должны распространяться все законы термодинамики, и, в частности, закон сохранения энергии и закон возрастания энтропии.

### **Что это значит?**

В любом физическом, химическом или биологическом процессе принимают участие атомы и молекулы. В каждое мгновение их теплового движения создает ситуацию (состояние), не похожую на ту, которая была секунду назад.

Так, энтропия является мерой перехода тела или системы тел из менее вероятного состояния в более вероятное, из менее устойчивого состояния в более устойчивое. При этом энтропия возрастает.

Возрастание энтропии не есть что-то таинственное. Оно непосредственно следует из атомно-молекулярной структуры всех тел во вселенной, а так как атомы и молекулы всегда пребывают в движении, они стремятся разлететься по всему бесконечному пространству.

Это не случится только в одном случае: если прекратится всякое тепловое движение, то есть при температуре абсолютного нуля. Тогда энтропия обратится в нуль. Но такого случая в природе быть не может.

Если энтропию считать мерой вероятности физической системы, а ее рост означает переход от большего порядка к меньшему, то можно сделать ряд обобщений.

Важнейшее из них появилось, когда возникла теория информации. Теория информации, подобно термодинамике, вводит в качестве меры информации величину, связанную с вероятностью суждения о системе, и также называет эту величину энтропией.

Дело здесь не только в формальной аналогии. Связь между энтропией системы и информацией, то есть знанием о ее состоянии, значительно глубже.

Представим себе сосуд, наполненный водородом. С этим объемом газа можно проделать ряд опытов, определить его температуру, давление и указать, что все атомы совершают тепловое движение в данном участке пространства. Тем самым мы можем получить некоторую информацию о рассматриваемом газе.

Что случится, если сосуд открыть и дать возможность атомам водорода смешаться с окружающим воздухом?

Энтропия газа начнет непрерывно возрастать, а наши сведения о нем с каждой секундой будут все более неопределенными, пока мы полностью не «потеряем его из виду», то есть перестанем знать о нем что-либо конкретное!

Выходит, с ростом энтропии уменьшается информация о системе! Для того чтобы привести оба понятия к одной форме, информацию намеряют так же, как и энтропию, но только со знаком «минус».

Аналогично термодинамической энтропии для уменьшения степени незнания о системе также нужно совершать работу. Она называется работой получения информации.

Прогресс науки - объективный закон познания и развития. «Нельзя допустить, чтобы люди направляли на свое собственное уничтожение те силы природы, которые они сумели открыть и покорить» - Ф. Жолио-Кюри.

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИНФОРМАЦИИ**

Человеческое сознание является хранилищем разнообразной информации, почерпнутой в результате опыта или благодаря обучению. Этой информацией человек пользуется каждое мгновение в течение всей своей сознательной жизни. Она ему нужна для выполнения самых различных трудовых задач.

Каждую секунду он извлекает из этого гигантского хранилища нужные сведения, как бы «забывая» об огромном количестве иной информации, которая ему может понадобиться в другие моменты его жизни.

Извлекая конкретную информацию из сознания, он понижает энтропию всей системы, совершая при этом работу, в точности равную уменьшению первоначальной энтропии.

Сознание, в котором хранится информация, можно представить себе в вид некоторого объема, где информация распределена определенным образом (например, «записана» в молекулах рибонуклеиновой кислоты).

До того момента, пока усилием воли человек не выбрал из всего хранилища вполне определенную, нужную ему в данный момент информацию, ее положение напоминает положение знакомого, об адресе которого нам ничего не известно. После совершения работы информации человек извлекает из сознания нужные ему данные, что соответствует переходу системы во вполне однозначное состояние, когда сознание зафиксировано только на одном «исходе» (то есть на точном адресе).

Эти аналогии позволяют создать модель сознания, рассматривая его в виде некоторого объема, заполненного гипотетическим объемом, каждая из частиц которого представляет один из возможных исходов информационного поиска.

Выбор необходимой информации сводится к переводу всех знаний в одну и сжатию всего объема до того значения, которое однозначно соответствует искомой информации.

Расчет термодинамической работы над таким объемом знаний приводит к значению, которое в точности соответствует работе информации, вычисленной американскими учеными Шенноном и Винером на основе общей теории информации.

Моделирование информации в виде идеального объема приводит к выводам, согласующимся с теорией информации, и из этого следует, что все информационные процессы могут совершаться на атомно-молекулярном уровне.

Мы знаем, что хранителями информационного потенциала во всех древних цивилизациях были касты жрецов. Знания сохранялись ими в глубокой тайне и передавались из поколения в поколение лишь избранному кругу «посвященных».

Существует легенда о том, что индийский император Ашока основал в III веке до нашей эры «Общество девяти неизвестных», целью которого было засекречивание опасных для человечества знаний. Полагают, что оно просуществовало вплоть до XIX века. В 1927 году в книге Тэлбота Манди, прослужившего четверть века в британской полиции в Индии, подробно рассказывалось об «Обществе девяти неизвестных» и о тех знаниях, которыми оно располагало. Среди них, упоминаются микробиология (кстати, еще в древнеиндийских «Ведах» можно прочесть детальное описание прививки), исследования о средствах коммуникации - земных и внеземных, секреты гравитации, трансмутации металлов, знания законов вселенной, свойств света и т. д.

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЫШЛЕНИЯ**

Информация в отличие от мышления не может появиться как продукт чистого умозаключения из других данных. Нельзя, не затратив никакой работы, просто стоя на перроне, путем «чистых» рассуждений узнать адрес знакомого. Путем умозаключений нельзя установить, где находится в данном объеме та или иная молекула газа.

Информационные данные логически независимы друг от друга, это как бы ниоткуда не выводимый набор «первичных», независимых сведений (в физической химии - система невзаимодействующих частиц)

Мышление (особенно в его предельной, формально-логической форме) оперирует с информационными данными по законам логики, и это напоминает химическое взаимодействие «разнородных» частиц газовой смеси, вступающих в реакцию по строго определенным законам.

Результатом мышления является вывод, который можно записать. Туда входят различные элементы исходной информации.

«Мышление возникает там, где начинается акт суждения, как результат сознательного отборе исходных данных или посылок в виде некоторых сведений (информации), самоочевидных положений (аксиом) или определенных допущений (гипотез), и применение к ним некоторого алгоритма, сконструированного в согласии с законами логики».

При данной системе информации, аксиом и гипотез процесс мышления всегда приводит к однозначному выводу. Это очень важное свойство мышления. Оно аналогично некоторому самопроизвольному процессу, исход которого независимо от физических и химических свойств среды, где он происходит, всегда один и тот же!

Это как движение с горки по рельсовой дороге. Пункт прибытия не зависит ни от чего. Он определяется только стремлением системы перейти в устойчивое состояние.

Окончательный результат акта мышления - вывод или умозаключение - и есть устойчивое состояние сознания в термо-динамическом смысле этого слова.

Умозаключения можно повторять бесчисленное число раз с одним и тем же результатом. Например, можно сколь угодно часто повторять доказательство теоремы Пифагора. Это значит, что вероятность термодинамической системы, которая осуществляет процесс мышления, всегда равна единице, что отвечает единственно возможному состоянию ответственных за мышление микрочастиц, их полной упорядоченности и неподверженности тепловому хаосу.

Следовательно, логические суждения принципиально безэнтропийны (упорядочены и однозначны). А это физически соответствует только одному условию: частицы, из которых построен аппарат мышления, должны находиться при температуре абсолютного нуля!

Вытекает вывод принципиальной важности: механизм мышления не может находиться на Атомно-молекулярном уровне, осуществляемом известными нам частицами.

К этому заключению ученый делает многозначительное замечание. Отвергнув в качестве «ответственного» за мышление электронный газ высокой плотности, он пишет: «Однако нельзя считать, что все виды частиц и статистик Исчерпаны и что не могут быть найдены новые легкие частицы со свойствами и статической, обеспечивающими безэнтропийность их совокупности при обычной температуре и малой плотности. Нейтрино с полуцелым спином (фермион), с отсутствием заряда и нулевой массой как будто уже приближается к этим требованиям».

А.Ф.Билибин писал: *«Одна из особенностей современной науки та, что она начала познавать себя».*

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Бичев Г.Н. Теория триединства строения мира. - Москва, 2001, 160 стр.
2. Плеханов С.Н. Остров пурпурной ящерицы. - Москва, 1984, 225 стр.
3. Пушкин А.С. Тайна Пиковой Дамы. - Материалы Тайного Донского архива. Ростов-на-Дону, 1996.
4. Менделеев Д.И. в воспоминаниях современников. - Москва, 1973, 173 стр.
5. Мицкевич А. Термодинамика, информация. – Журнал «Техника молодежи», 1966, №9, стр. 7-9
6. Ставицкий А.И., Никитин Н.А. На одном языке с природой. - Санкт-Петербург, 1997, 136 стр.
7. Тюрюканов А.Н., Федоров В.М. Н.В.Тимофеев-Ресовский: Биосферные раздумья. - Москва, 1996, 368 стр.

## **ПОЗДРАВЛЕНИЯ С ЮБИЛЕЕМ**

**АКАДЕМИК ЮРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ГУЛЯЕВ**  
**член Президиума РАН, д.ф.-м.н., профессор,**  
**Президент Международного и Российского Союзов научных и инженерных**  
**общественных объединений**

Гуляев Юрий Васильевич родился 18 сентября 1935 года в поселке Томилино, Люберецкого района Московской области.



В 1952 г. Ю.В. Гуляев с отличием окончил Люберецкую среднюю школу, в 1958 г. - Московский физико - технический институт (МФТИ), радиофизический факультет (с отличием). Во время учебы в МФТИ Ю.В. Гуляев активно занимался спортом, в частности, плаванием (имел 1 разряд) и общественной работой - неоднократно избирался комсоргом группы. В 1958 г. поступил в очную аспирантуру Института радиотехники и электроники Академии наук СССР (ныне Институт радиотехники и электроники (ИРЭ) им. В.А. Котельникова Российской академии наук), где его научным руководителем стал профессор Виктор Леопольдович Бонч-Бруевич. В 1960 г. Ю.В. Гуляев принят на работу в институт в качестве младшего научного сотрудника, в 1962 г. - защитил кандидатскую диссертацию и в том же году был направлен на стажировку в Англию, где в течение 10 месяцев работал в Манчестерском, Оксфордском и Брунельском университетах. В 1970 г. он защитил докторскую диссертацию.

В ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН Ю.В. Гуляев прошел путь от младшего научного сотрудника до директора. В настоящее время Ю.В. Гуляев - главный научный сотрудник, научный руководитель ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

В 1989-91 гг. Ю.В. Гуляев - народный депутат СССР, председатель Комитета по связи и информатике Верховного Совета СССР.

В 1979 г. Ю.В. Гуляев был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР (ныне Российской академии наук), в декабре 1984 г. избран в действительные члены Академии наук СССР. С 1992 г. - член Президиума Российской академии наук. В настоящее время Ю.В. Гуляев - заместитель академика-секретаря Отделения нанотехнологий и информационных технологий (ОНИТ) РАН, председатель секции вычислительных, локационных, телекоммуникационных систем и элементной базы ОНИТ РАН.

Академик Ю.В. Гуляев более 45 лет занимается активной педагогической деятельностью. С 1972 г. он возглавляет кафедру твердотельной электроники и радиофизики Московского физико-технического института, им подготовлено более 100 кандидатов наук, из которых более 20 человек стали докторами наук, из них один академик и один член-корреспондент РАН.

Академик Ю.В. Гуляев - известный ученый в области радиофизики, электроники и информатики, один из создателей новых областей физики и техники твердого тела - акустоэлектроники, акустооптики, спин-волновой электроники. В 1968 г. Ю.В. Гуляевым и независимо и одновременно с американским физиком Дж. Блюстейном был предсказан и изучен новый фундаментальный тип ПАВ, известный в мировой литературе под названием волн Блюстейна-Гуляева («Blustein-Gulyaevwaves»). Эти и другие работы



Ю.В. Гуляева в области акустоэлектроники привели к возникновению нового направления в технике обработки информации, связи, радиолокации. Мировой выпуск акустоэлектронных изделий, являющихся важными компонентами телевизоров и радиоприемников, систем радиолокации и связи, а в последние годы сотовых телефонов, составляет сегодня миллиарды штук в год.

Ю.В. Гуляев внес большой вклад в развитие акустооптики и ее практических применений. Он вместе с академиками В.А. Котельниковым, А.М. Прохоровым, Ж.И. Алферовым, Г.Г. Девятковым, В.И. Пустовойтом, профессором В.П. Гапонцевым и рядом других ученых и инженеров был одним из организаторов работ по исследованию и практическому применению волоконно-оптических систем в связи и в других областях науки и техники в нашей стране.

Ю.В. Гуляев внес большой вклад в развитие спин-волновой (магнитной) электроники. Им было предсказано существование так называемых «вторых спиновых волн» в ферромагнетиках (аналог 2-го звука в жидком гелии, предсказанного Л.Д. Ландау) и построена их гидродинамическая теория.

Ю.В. Гуляевым предложен и успешно развивается новый «радиофизический» подход к изучению функционирования организма человека, основанный на комплексном измерении физических полей и излучений человека в процессе его жизнедеятельности. На основе этих измерений вместе с коллективами ряда ведущих медицинских организаций разработаны и продолжают разрабатываться новые методы неинвазивной ранней медицинской диагностики, что является основой превентивной медицины будущего.

Академик Ю.В. Гуляев - крупный организатор отечественной науки. По его инициативе созданы отделения ИРЭ РАН в городах Саратове (в 1979 г.) и Ульяновске (в 1990 г.). Он является одним из создателей и организаторов Саратовского научного центра РАН (в 1981 г.) и его бессменным руководителем. Созданный в ИРЭ РАН по его инициативе отдел технологии микроэлектроники в 2002 г. выделился в отдельный Институт СВЧ-полупроводниковой электроники РАН.

Ю.В. Гуляев организовал новый институт Российской академии наук по одному из наиболее важных научных направлений, признанных государством - Институт нанотехнологий микроэлектроники и в 2006-2009 гг. был его директором-организатором и сейчас работает активно в этом актуальном направлении науки и технологии.

Академиком Ю.В. Гуляевым опубликовано единолично и в соавторстве более 700 научных трудов, включая 11 монографий, и получено около 100 авторских свидетельств на изобретения и патентов.

Ю.В. Гуляев является главным редактором журналов «Радиотехника и электроника», «Прикладная нелинейная динамика», «Биомедицинская радиоэлектроника», «Наука и технологии в промышленности», членом редколлегий ряда журналов, включая «Успехи физических наук».

Академик Ю.В. Гуляев имеет высокий научный авторитет в России и в мире. Он возглавляет Международный и Российский Союз научных и инженерных общественных объединений, Российской научно-техническое общество радиотехники, электротехники и связи им. А.С. Попова, Академию инженерных наук им. А.М. Прохорова. Ю.В. Гуляев - иностранный член Польской и Молдавской национальных академий наук, иностранный член Китайской академии инженерных наук, член Консультативного научного совета «Фонда развития Центра разработки и коммерциализации новых технологий» в Сколково, продолжительное время являлся членом Исполкома Всемирной федерации инженерных организаций.

Вклад академика Ю.В. Гуляева в развитие науки и техники отмечен присуждением ему высоких премий и наград. Он дважды лауреат Государственной премии СССР (1974 г. и 1984 г.), дважды лауреат Государственной премии РФ (1993 г. и 2007 г.), лауреат премии Совета Министров СССР (1989 г.), лауреат премии Правительства РФ в области образования (2009 г.), лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники (2012 г.), лауреат Государственной премии РФ им. Маршала Советского Союза Г.К.

Жукова (2013 г.) в области военной науки, премии им. Б.П. Константинова РАН (1991 г.), награжден Золотой медалью им. А.С. Попова РАН (1985 г.). Ю.В. Гуляев награжден многими орденами и медалями, включая орден Трудового Красного Знамени (1985 г.) и ордена «За заслуги перед Отечеством» IV (1995 г.) и III (1999 г.) степени.

От имени членов Российского вакуумного сообщества сердечно поздравляю нашего дорогого Юрия Васильевича с юбилеем! Желаем ему здоровья, счастья, новых творческих успехов!

Президент РНТВО им. академика С.А.Векшинского,  
член координационного совета РОСНИО  
С.Б. Нестеров



**ЛИ ИЛЛАРИОН ПАВЛОВИЧ,**

директор Технического центра «Базовые технологии ЭВП», кандидат технических наук.

Родился 28 мая 1950 года.

В 1977 году, после окончания кафедры Электроники Физического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова, поступил на работу в ОКБ предприятия «Плутон» на должность инженера-технолога.

В 1983 году по результатам теоретических и экспериментальных исследований эмиссии с монокристалла молибдена на фронте ударной волны (механоэлектронная эмиссия) Ли И.П. вместе с сотрудниками МГУ им. М.В. Ломоносова Шишкиным Б.Б. и Брандтом Н.Б. получили авторское свидетельство на изобретение «Электронный прибор». В 1995 году группа исследователей, сформированная из специалистов предприятия «Плутон» и Обнинского института атомной энергетики (ОИАТЭ), впервые в мировой практике нашла решение по созданию на поверхности эффективных катодов и твёрдых тел (систем Cu-W, Fe-W, W-Os и др.) специальных структур за счёт воздействия на них высокоэнергетических потоков импульсной плазмы. По результатам этих исследований авторами было получено три авторских свидетельства.

В 1986 году Ли И.П. возглавил катодную лабораторию, а в 1999 году - отделение катодных систем, сформированное из сохранившихся специалистов катодной лаборатории и катодного цеха, основной задачей которого являлось обеспечение серийного производства катодно-подогревательными узлами.



Катодная лаборатория, 1987 г.

В 2009 году Ли И.П. возглавил специальный отдел разработки катодов, а в 2015 году - Технический Центр «Базовые технологии электровакуумных приборов» (ТЦ «БТ ЭВП»), предназначенный для разработки и внедрения в серийное производство

высокоэффективных инновационных технологий в области катодной и вакуумной техники.

К настоящему времени сотрудниками ТЦ «БТ ЭВП» получено 10 патентов РФ на изобретения, опубликовано порядка 200 научных статей, разработаны и внедрены в серийное производство технологии синтеза эмиссионно-активных соединений, процессов изготовления высокостабильных и надёжных катодных систем, технологий откатки приборов и др.

В январе 2020 г. вышла в свет монография Капустина В.И. и Ли И.П. «Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ - приборов». В настоящее время монография переведена и подготовлена к печати:

- в Англии (издательством Cambridge International Science Publishing);
- в США (издательством CRC Press Tomson and Frensis).



Технический центр «Базовые технологии ЭВП», 2019 г.

Технический центр «Базовые технологии ЭВП», состоящий из целой плеяды молодых специалистов, трёх аспирантов, доктора физико-математических наук и шести кандидатов наук под руководством Ли И.П. за последние шесть лет организовал и провел три научно-технических конференции «Электрoвакуумные приборы, материалы и технологии» с участием молодых специалистов АО «Плутон».

Технический центр «Базовые технологии ЭВП» является уникальным по своей структуре и составу подразделением и успешно ведёт работу, как в сфере серийного производства, так и в области научных изысканий.

От имени членoв Российского вакуумного сообщества сердечно поздравляю Иллариона Павловича с юбилеем! Желаето ему здоровья, счастья, новых творческих успехов!

Президент РНТВО им. академика С.А.Векшинского  
Нестеров С.Б.

**АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ**

|                    |                 |                  |         |
|--------------------|-----------------|------------------|---------|
| <b>А</b>           |                 | <b>Е</b>         |         |
| Абдуев А.Х.        | 73,79           | Егоров В.К.      | 99      |
| Алексеев Д.К.      | 143             | Егоров Е.В.      | 99      |
| Алтынов В.А.       | 170             | Елинсон В.М.     | 217,223 |
| Андреасян О.Г.     | 54              | <b>Ж</b>         |         |
| Андреев Н.А.       | 283,288         | Жировов Е.В.     | 262     |
| Архаров А.М.       | 283,288,322     | <b>З</b>         |         |
| Асваров А.Ш.       | 73,79           | Зау Йе Мьинг     | 248     |
| АунгЧжо У          | 228             | Захаров А.Н.     | 128     |
| Ахмедов А.К.       | 73,79           | Зверев А.М.      | 262     |
| <b>Б</b>           |                 | Зименкова Т.А.   | 293     |
| Багдасарян А.С.    | 133             | Зимин А.М.       | 79      |
| Белова О.В.        | 275             | Злобин И.С.      | 228     |
| Беляев В.В.        | 73              | <b>И</b>         |         |
| Белянин А.Ф.       | 133             | Иракин П.А.      | 42      |
| Борейшо А.С.       | 264             | Исаева А.А.      | 54      |
| Борисова А.С.      | 73              | <b>Й</b>         |         |
| Бражник П.С.       | 293             | Йе Хлаинг Хтун   | 228     |
| Бурмаков А.П.      | 85              | <b>К</b>         |         |
| Бурмистров А.В.    | 33              | Калин Б.А.       | 99      |
| Буторина А.В.      | 283,288,319,322 | Калинкин Д.А.    | 275     |
| <b>В</b>           |                 | Капустин Е.Н.    | 22,33   |
| Варакин В.М.       | 42              | Кобзев В.А.      | 262     |
| Варнин В.П.        | 302             | Коваль В.В.      | 269     |
| Васильева Т.М.     | 228,248         | Козырев А.Г.     | 148     |
| Васильев Д.Д.      | 46,254          | Коледов В.В.     | 293     |
| Васильев М.Н.      | 248             | Колесник Л.Л.    | 194     |
| Вульф М.Д.         | 275             | Колесников А.Г.  | 112     |
| <b>Г</b>           |                 | Команов А.П.     | 217     |
| Гайнутдинов Р.В.   | 170,177         | Кондратенко Р.О. | 293     |
| Гараева В.В.       | 228             | Косарев И.Н.     | 243     |
| Гильман А.Б.       | 191             | Костишин В.Г.    | 153     |
| Гончаренко И.М.    | 123             | Косьянчук В.В.   | 67      |
| Горюнов С.В.       | 275             | Кравец Л.И.      | 170,177 |
| Гребнев Н.А.       | 46              | Крюков Ю.А.      | 112     |
| Глушко В.В.        | 194             | Кузнецов А.А.    | 191     |
| Гойхман А.Ю.       | 261             | Кузьмичёв А.И.   | 90      |
| Горбунов Н.В.      | 112             | Кукушкин Д.Ю.    | 202,235 |
| <b>Д</b>           |                 | Кукушкин С.А.    | 233     |
| Данилова Т.В.      | 22              | Кулешов В.Н.     | 85      |
| Деев Я.Д.          | 143             | Купцов А.Д.      | 46      |
| Демьянова А.В.     | 184             | Куренков П.В.    | 293     |
| Дешевая Е.А.       | 223             | <b>Л</b>         |         |
| Дителева А.О.      | 202,235         | Лаврентьев А.И.  | 293     |
| Долгополов В.М.    | 42              | Леденцова Н.Е.   | 165     |
| Дорофеев Н.М.      | 67              | Лепешко Д.А.     | 184     |
| Дроздов Б.В.       | 293             | Лизунов Н.Е.     | 170,177 |
| Друкаренко С.П.    | 15              | Ли И.П.          | 160,165 |
| Дулиенко О.В.      | 143             | Ловцюс Д.В.      | 269     |
| Духопельников Д.В. | 143             |                  |         |

---

---

|                  |                             |                  |         |
|------------------|-----------------------------|------------------|---------|
| <b>М</b>         |                             |                  |         |
| Максимова К.Ю.   | 261                         | Смирнов П.Г.     | 264     |
| Малинецкий Г.Г.  | 293                         | Смоленцев С.С.   | 264     |
| Маснавиев Б.И.   | 243                         | Смолянин Т.А.    | 112     |
| Мезенцев Д.О.    | 194                         | Сотников Д.А.    | 194     |
| Мельниченко М.С. | 90                          | Степанов С.А.    | 148     |
| Миронович А.Ю.   | 153                         | Столяров А.В.    | 85      |
| Митрофанов Е.А.  | 184                         | Сушенцов Н.И.    | 148     |
| Моисеев А.А.     | 264                         | Сысоев М.А.      | 293     |
| Моисеев К.М.     | 46,254,269                  | <b>Т</b>         |         |
| Муслимов А.Э.    | 73                          | Терентьев Ю.А.   | 293     |
| <b>Н</b>         |                             | Тимофеев В.А.    | 153     |
| Налимов С.А.     | 133                         | Точило В.В.      | 293     |
| Наумова И.К.     | 248                         | Тюрин А.В.       | 33      |
| Нестеров С.Б.    | 264,275,283,288,293,319,322 | <b>Ф</b>         |         |
| <b>О</b>         |                             | Федоров И.Б.     | 12      |
| Одинокое В.В.    | 42                          | Филатов А.А.     | 264     |
| Осипов В.М.      | 293                         | Финагина И.А.    | 73      |
| Оскирко В.О.     | 123,128                     | Фляжникова Л.С.  | 73      |
| <b>П</b>         |                             | Фролов В.И.      | 243     |
| Павленко А.Д.    | 254                         | <b>Х</b>         |         |
| Павлов А.П.      | 123,128                     | Ханбеков И.Ф.    | 160     |
| Павлюкова Е.Р.   | 133                         | Холопкин А.И.    | 293     |
| Панин С.В.       | 153                         | <b>Ц</b>         |         |
| Панфилов Ю.В.    | 37                          | Цырков Р.А.      | 202     |
| Пархоменко И.Н.  | 85                          | <b>Ч</b>         |         |
| Петров В.С.      | 160                         | Часилуиса П.С.С. | 73      |
| Пискарев М.С.    | 191                         | Чжо Зо Лвин      | 202,235 |
| Полунина А.А.    | 160                         | Чубаров О.Е.     | 262     |
| Прокопович П.П.  | 261                         | <b>Ш</b>         |         |
| Пушкарев А.В.    | 283,288                     | Шавров В.Г.      | 293     |
| <b>Р</b>         |                             | Шакирзянов Р.И.  | 153     |
| Работкин С.В.    | 128                         | Шакуров А.В.     | 283,288 |
| Райков А.А.      | 33                          | Шашин Д.Е.       | 148     |
| Редьков А.В.     | 233                         | Шешин Е.П.       | 243     |
| Рогачев А.А.     | 177                         | Шведов А.В.      | 217     |
| Рыбальченко Я.Г. | 254                         | Шулаев В.М.      | 90      |
| Рязанов В.А.     | 143                         | <b>Щ</b>         |         |
| <b>С</b>         |                             | Щур П.А.         | 223     |
| Савин А.В.       | 264                         | <b>Ю</b>         |         |
| Савченко К.А.    | 269                         | Юлдашева А.Р.    | 67      |
| Саликеев С.И.    | 33                          | <b>Я</b>         |         |
| Самвелов А.В.    | 293                         | Якунчиков А.Н.   | 67      |
| Сафонов Д.А.     | 99                          | Якупов Э.С.      | 194     |
| Семенов В.А.     | 123,128                     | Ярмоленко М.А.   | 177     |
| Семенов С.В.     | 293                         | Ясев С.Г.        | 293     |
| Сенатулин Б.Р.   | 191                         | <b>Д</b>         |         |
| Серушкин С.В.    | 79                          | Dinescu G.       | 170     |
| Сидорова С.В.    | 46                          | <b>М</b>         |         |
| Симакин С.Б.     | 184                         | Mitu B.          | 170     |
| Сипкин А.М.      | 184                         | <b>S</b>         |         |
| Скрылева Е.А.    | 191                         | Satulu V.        | 170     |
| Слепцов В.В.     | 202,217,235                 |                  |         |

**ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА, МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ  
(МОСКВА, МВЦ «КРОКУС ЭКСПО», 2020, 27 – 29 ОКТЯБРЯ)**

Ответственный за выпуск  
Г.Н. Иванова

Технический редактор  
Е.В. Беляева

Российское научно-техническое вакуумное общество  
им. академика С.А. Векшинского  
РФ, Москва  
[www.vacuum.org.ru](http://www.vacuum.org.ru)  
e-mail: [ivanova@vacuum.org.ru](mailto:ivanova@vacuum.org.ru)  
Г.Н. Иванова

Подписано в печать 15.10.2020

Отпечатано в типографии ООО «Копиринг»  
г. Москва, ул. Нагатинская, д.3 А,

e-mail: [copyring@mail.ru](mailto:copyring@mail.ru), [www.copyring.ru](http://www.copyring.ru)  
усл. печ. листов: 19 Формат: А4  
Тираж: 100 экз.

ISBN 978-5-6044949-3-6



9 785604 494936 >