БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ФИЗИКА

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

PHYSICS

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 1, Физика. Математика. Информатика»)

Выходит три раза в год

3 2022

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор — **ВОРОПАЙ Е. С.** – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: voropay@bsu.by

Заместитель главного редактора — **ТИВАНОВ М. С.** – кандидат физико-математических наук, доцент; декан физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: tivanov@bsu.by

Ответственный секретарь — **КАБАНОВА О. С.** – кандидат физико-математических наук; научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики и спектроскопии кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: kabanovaos@bsu.by

Анищик В. М. Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
Бондаренко Г. Г. Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», Москва, Россия.
Жуковский П. В. Люблинский технический университет, Люблин, Польша.
Кислицин С. Б. Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алма-Ата, Казахстан.
Козлов С. А. Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия.
Кучинский П. В. НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
Максименко С. А. НИУ «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
Маскевич С. А. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
Машлан М. Оломоуцкий университет им. Палацкого, Оломоуц, Чехия.
Патрин А. А. Кошалинский технический университет, Кошалин, Польша.
Погребняк А. Д. Сумский государственный университет, Сумы, Украина.
Рамакришна Редди К. Т. Университет Шри Венкатесвара, Тирупати, Индия.
Ремнев Г. Е. Томский политехнический университет, Томск, Россия.
Толстик А. Л. Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
Туроверов К. К. Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.
Ушаков Д. В. Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
Хайнтцманн Р. Институт физической химии Йенского университета, Йена, Германия.
Чалов В. Н. Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания.
Шандаров С. М. Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Ануфрик С. С. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.
Гусев О. К. Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
Казак Н. С. Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Килин С. Я. Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Кононов В. А. СП «ЛОТИС ТИИ», Минск, Беларусь.
Маляревич А. М. Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
Пенязьков О. Г. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Пилипенко В. А. Государственный центр «Белмикроанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» – управляющей компании холдинга «Интеграл», Минск, Беларусь.
Плетюхов В. А. Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь.
Семченко И. В. Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Федосюк В. М. ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь.
Шкадаревич А. П. Научно-производственное унитарное предприятие «Научно-технический центр “ЛЭМТ” БелОМО», Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief	**VOROPAY E. S.**, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: voropay@bsu.by
Deputy editor-in-chief	**TIVANOV M. S.**, PhD (physics and mathematics), docent; dean of the faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: tivanov@bsu.by
Executive secretary	**KABANOVA O. S.**, PhD (physics and mathematics); researcher at the laboratory of nonlinear optics and spectroscopy, department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: kabanovaos@bsu.by

Anishchik V. M.	Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Bondarenko G. G.	Moscow Institute of Electronics and Mathematics of the National Research University «Higher School of Economics», Moscow, Russia.
Chalov V. N.	Imperial College London, London, United Kingdom.
Heintzmann R.	Institute of Physical Chemistry of the Jena University, Jena, Germany.
Kislitsin S. B.	Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan.
Kozlov S. A.	Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia.
Kuchinski P. V.	A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Maksimenko S. A.	Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Maskevich S. A.	International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Maslan M.	Palacký University, Olomouc, Czech Republic.
Patryn A. A.	Politechnika Koszalińska, Koszalin, Poland.
Pogrebnjak A. D.	Sumy State University, Sumy, Ukraine.
Ramakrishna Reddy K. T.	Sri Venkateswara University, Tirupati, India.
Remnev G. E.	Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.
Shandarov S. M.	Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia.
Tolstik A. L.	Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Turoverov K. K.	Institute of Cytology, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia.
Ushakov D. V.	Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Zhukowski P. V.	Lublin University of Technology, Lublin, Poland.

EDITORIAL COUNCIL

Anufrik S. S.	Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus.
Fedosyuk V. M.	State Scientific and Production Association «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus.
Gusev O. K.	Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
Kazak N. S.	State Scientific and Production Association «Optics, Optoelectronics and Laser Technology» of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Kilin S. Y.	National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Kononov V. A.	«LOTIS TII», Minsk, Belarus.
Malyarevich A. M.	Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
Penyazkov O. G.	A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Pilipenko V. A.	JSC «Integral», Minsk, Belarus.
Pletyukhov V. A.	Brest State University named after A. S. Pushkin, Brest, Belarus.
Semchenko I. V.	State Scientific and Production Association «Optics, Optoelectronics and Laser Technology» of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Shkadarevich A. P.	Unitary Enterprise «STC "LEMT" of the BelOMO», Minsk, Belarus.

Оптика и спектроскопия

Optics and spectroscopy

УДК 535.417:535.421

ЭФФЕКТ «ЗЛОВЕЩЕЙ ДОЛИНЫ» ПРИ ПЕРЕДАЧЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

С. А. ШОЙДИН[1)]***, А. Л. ПАЗОЕВ***[1)]

[1)]*Сибирский государственный университет геосистем и технологий, ул. Плахотного, 10, 630108, г. Новосибирск, Россия*

Качество компьютерно-синтезированных изображений непрерывно улучшается, что приводит к увеличению объема файлов, содержащих эти изображения. Однако восприятие изображений человеком проходит несколько этапов. Если первоначально усложнение изображения и приближение его к реальному облику человека производят благоприятное впечатление, то потом наступает момент испуга и отторжения. Масахиро Мори назвал это эффектом «зловещей долины». С целью избежать этого эффекта все новые технологии представления внешнего вида человека подвергаются тестированию. Следует уделять особое внимание эффекту «зловещей долины» при сжатии и последующем восстановлении сложных изображений. В настоящей работе показано положение относительно «зловещей долины» 3D-изображений, восстановленных голограммой, синтезированной и переданной со сжатием по радиоканалу в соответствии с патентом RU2707582C1.

Ключевые слова: голография; голографическая информация; 3D-объект; эффект «зловещей долины»; передача информации; 3D дополненная реальность; качество 3D-изображений.

Образец цитирования:
Шойдин СА, Пазоев АЛ. Эффект «зловещей долины» при передаче голографических изображений. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:4–9 (на англ.).
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-4-9

For citation:
Shoydin SA, Pazoev AL. «Uncanny valley» effect in holographic image transmission. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:4–9.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-4-9

Авторы:
Сергей Александрович Шойдин – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры фотоники и приборостроения Института оптики и технологий информационной безопасности.
Артем Левонович Пазоев – аспирант кафедры фотоники и приборостроения Института оптики и технологий информационной безопасности. Научный руководитель – С. А. Шойдин.

Authors:
Sergey A. Shoydin, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of photonics and device engineering, Institute of optics and information security technologies.
shoydin@ssga.ru
https://orcid.org/0000-0002-2186-7928
Artem L. Pazoev, postgraduate student at the department of photonics and device engineering, Institute of optics and information security technologies.
pazoev-al2018@sgugit.ru
https://orcid.org/0000-0003-0302-4860

«UNCANNY VALLEY» EFFECT IN HOLOGRAPHIC IMAGE TRANSMISSION

S. A. SHOYDIN [a], ***A. L. PAZOEV*** [a]

[a] *Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10 Plakhotnogo Street, Novosibirsk 630108, Russia*

Corresponding author: S. A. Shoydin (shoydin@ssga.ru)

The quality of computer-synthesised images is continuously improving, increasing in the volume of files representing them. It is noticed that passing from simple schematic images to increasingly complex ones, their perception goes through different stages. If initially the complication of the image and its approximation to the real image of a person makes a favourable impression, then there comes a moment of fright and rejection. Masahiro Mori called it the «uncanny valley» effect. Since then, all new technologies for presenting human images have been tested in order to avoid this effect. This effect should be treated especially carefully when compressing and then restoring complex images. This paper shows the position relative to the «uncanny valley» of the reconstructed 3D images, reconstructed by a hologram synthesised and transmitted with compression over the communication channel in accordance with patent RU2707582C1.

Keywords: holography; holographic information; 3D object; «uncanny valley» effect; information transfer; 3D augmented reality; 3D image quality.

As it was shown in [1–4], in order to transmit 3D holographic video content via conventional communication channels, it is necessary to organise a significant compression of holographic information. However, as it was shown in [5], based on the analysis of the current state of work, traditional methods of entropy coding today are far from being able to implement the 106 times compression of holographic information required for such transmission. Therefore, a method was proposed for transmitting 3D holographic information in the form of two main 3D image modalities – 2D texture of the surface of the holographic object and its 2D topographic depth map [6], which allow transmitting 3D holographic information with significant compression, similar to the transmission of a radio signal by SSB method.

In [5–8], the results of the synthesis of such a computer hologram were shown and an experimental test of the possibility of transmitting 3D holographic information in this way with a television frame scan frequency, according to which a computer hologram was synthesised at the receiving end of the communication channel, restoring a three-dimensional image of the holographic object with quasi-continuous parallax and high quality of the restored image, not worse than the Full HD standard.

The quality of the 3D image restored by such a hologram is significantly closer than all previously known methods to the real perception of a human image. Dynamic virtual holographic image is even closer to reality.

And here there is a danger – the so-called «uncanny valley» effect [9], when the degree of similarity of the robot image, or 3D model, approaching the image of the living original does not yet reach one hundred percent coincidence, but it is already close enough. It is difficult to quantify this «close», but before reaching this limit, the 3D model emotionally suddenly begins to be perceived by a person as a danger, as a being of another, incomprehensible and even afterlife (fig. 1).

There are a number of studies of such an emotional reaction of people to the appearance of robots. At first, the results were predictable: the more the robot looks like a human, the cuter it seems, but only up to a certain limit. The most humanoid robots unexpectedly turned out to be unpleasant to people because of minor inconsistencies in reality, causing a feeling of discomfort and fear (fig. 1).

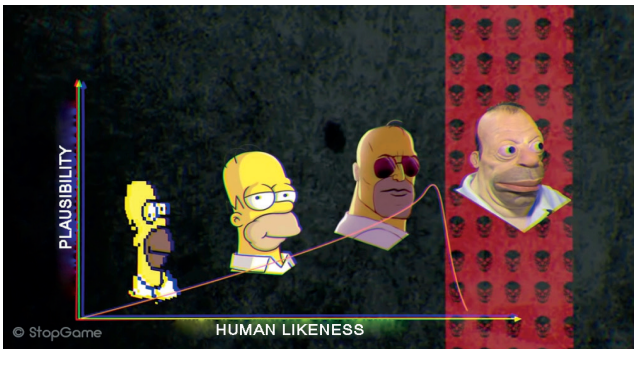
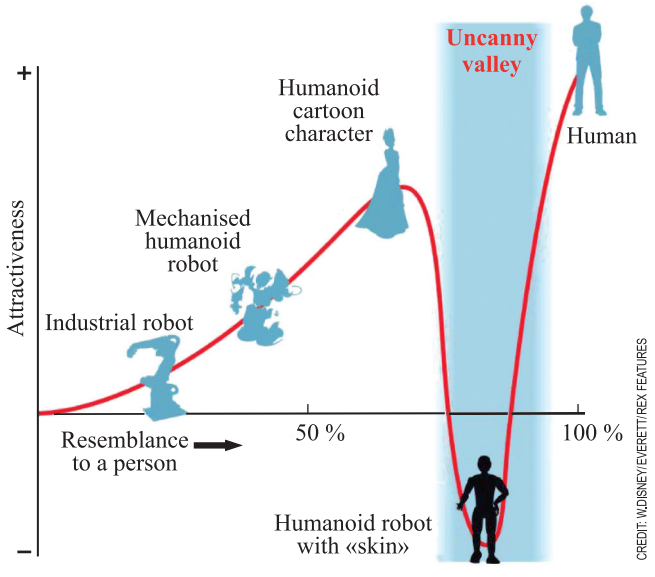


Fig. 1. An increase in the degree of human likeness leads, at a certain level, to a failure of plausibility

The unexpected decline in the «sympathy» graph (fig. 2) was called the «uncanny valley», moreover, it was found that animation enhances both positive and negative perceptions manifested near the «uncanny valley». Negative emotions first tell us that such details cannot exist in a living object, it is something inanimate, then, when approaching the image of a living person, negative emotions go through the roof.

a



b

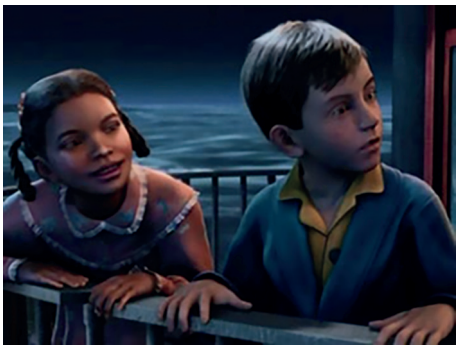


Fig. 2. Emotional assessment of a person:
a – with an increase in the degree of human likeness of the image or the observed object has a sharp decline near full similarity;
b – a humanoid with «skin»

And only then, with a further increase in the degree of similarity, emotions rise quite sharply, reaching the level of a full-fledged benevolent perception.

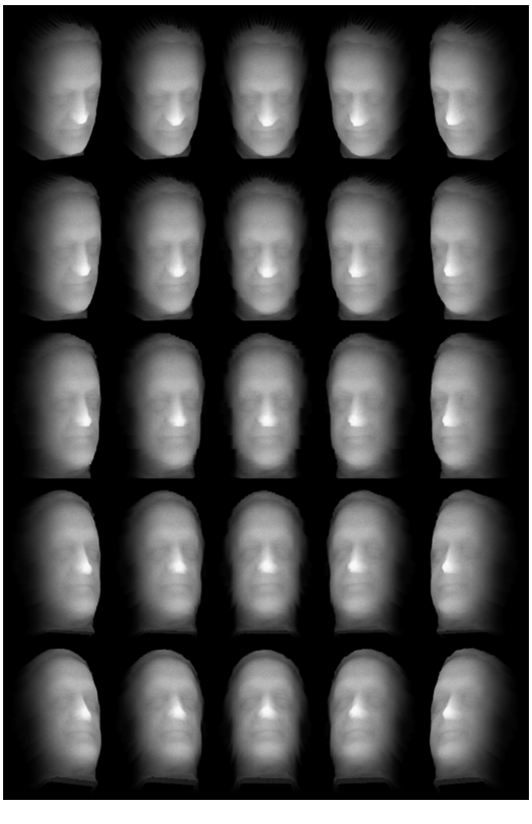
Of course, in our research we could not but touch on this problem, although throughout our work in the last 10 years nothing like this has ever been found regarding the 3D images we have studied. This is probably due to the high level of image resolution taken from the very beginning, comparable or even exceeding the standards of today's high-definition television, such as Full HD and 4K. The resulting texture of real 3D images processed in this paper has long been known to us from modern photo and video materials. Figure 3 shows the assembly of images of a colour frame which has been transmitted in a series of frames as a short TV plot. You can also see the image of a living person; you can see both vertical and horizontal parallax.

There is also clearly no «uncanny valley» effect. There is no feeling of discomfort and fear when perceiving these images either in static or in dynamics. This means that the virtual 3D image transmitted and restored in this way is located significantly to the right of the so-called «uncanny valley».

It should also be noted that the depth map of the holographic object obtained in this work and the texture of its surface (fig. 4) are also not perceived as images of hostile humanoid creatures.

Fig. 3. Storyboard of the video image
which has been transmitted over the radio channel

a



b

Fig. 4. Storyboard of the video image transmitted over the radio channel:
depth maps (*a*); textures (*b*)

Moreover, the assembly in fig. 4, *a*, which shows the parallax of only the depth map of a 3D object (mask), is really perceived as a mask similar to the death mask that we know, for example, from the famous mask of A. S. Pushkin, and therefore somewhat alarming, although it does not cause significant negative emotions. This can be explained by the same «uncanny valley» effect, since the image is already close to the real one, but still different, resembling the smooth surfaces of polygonal technology. But the assembly of texture images in fig. 4, *b*, which have undergone affine transformations corresponding to the isometric projections of the previous two image assemblies, does not cause negative emotions at all.

Comparing the above images with the images in fig. 2, *b*, it can be seen that the 3D polygonal representation, despite the fact that it creates a significantly greater computational load than 3D images under the patent of the Russian Federation No. 2707582C1, that significantly inferior to the latter, which have a smaller amount of information transmitted over the communication channel. Taking as a basis the chart developed in [9], we can add our place on this graph.

The marks I and II shown on the curve (fig. 5) correspond to the emotional assessment of the image (see fig. 4, *b*, and fig. 3). Interestingly, both colour (see fig. 3) and black-and-white frames (see fig. 4, *b*) caused approximately the same sense of perception among the respondents. Marks I and II on the emotional perception curve of a complete 3D colour image (see fig. 3) represent the range of variance of the assessments of a group of 64 surveyed students of different courses. Mark I corresponds to the worst emotional perception of the image restored by the hologram at the receiving end of the communication channel (see fig. 3 and fig. 4, *b*), and mark II corresponds to the best in both fig. 4, *b*, and fig. 3. The range of the spread of the estimated marks I and II on the graph (see fig. 5) did not exceed 5.7 %.

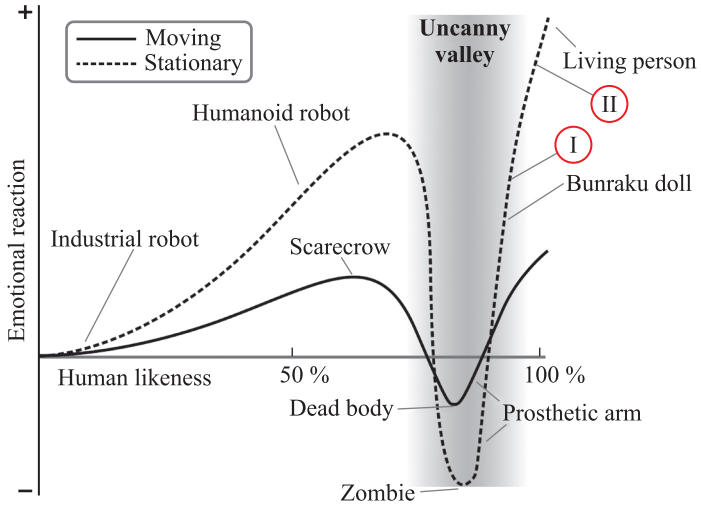


Fig. 5. The emotional reaction of a person with an increase in the degree of human likeness of the image of the observed object has a sharp decline near full similarity. Marks I and II correspond to the range of perception of images from fig. 3 and fig. 4, *b*

According to the survey results, it can be concluded that the presented images of 3D portrait projections of a person are perceived as an image of a real, living object, emotionally closer to a living person than to a humanoid bunraku doll, which itself is already evaluated without a sense of fear and is on the graph in the field of positive emotions.

Apparently, such a good result of the evaluation of the presented images is associated with the high resolution of the standard of the photo image used, which transmits even small wrinkles on a person's face, bringing his perception closer to the real one. Together with the image of a 3D mask, this allows you to create quite adequate TV content, closer to 3D augmented reality than 3D content with polygonal graphics, not to mention voxel graphics.

This confirms the viability of the method used in this work for representing a 3D dynamic stream of a holographic image in the form of two streams of 2D dynamic, mutually consistent content, in which each 3D holographic frame is digitally synthesised by two corresponding frames, one of which represents a map of the surface of the object, and the other – the texture of its surface.

Библиографические ссылки

1. Титарь ВП, Богданова ТВ. Проблемы создания голографической телевизионной системы. *Радиоэлектроника и информатика.* 1999;2:38–42.

2. Денисюк ЮН. Достаточно ли известны фундаментальные принципы голографии для создания новых типов объемного кинематографа и искусственного интеллекта? *Журнал технической физики.* 1991;61(8):149–161.

3. Комар ВГ. Информационная оценка качества изображения кинематографических систем. *Техника кино и телевидения.* 1971;10:9–22.

4. Lucente M. Computational holographic bandwidth compression. *IBM Systems Journal.* 1996;35(3.4):349–365. DOI: 10.1147/sj.353.0349.

5. Шойдин СА, изобретатель; Шойдин СА, патентообладатель. Способ дистанционного формирования голографической записи. Патент Российской Федерации RU2707582C1. Опубликовано 28.11.2019.

6. Пазоев АЛ, Шойдин СА. Передача 3D голографической информации по радиоканалу. В: Университет ИТМО. HoloSchool XXXII. *Доклады XXXII Международной школы-симпозиума по голографии, когерентной оптике и фотонике; 30 мая – 3 июня 2022 г.; Санкт-Петербург, Россия.* Санкт-Петербург: Университет ИТМО; 2022. с. 132–134.

7. Shoydin SA, Pazoev AL. Transmission of 3D holographic information via conventional communication channels and the possibility of multiplexing in the implementation of 3D hyperspectral images. *Photonics.* 2021;8(10):448–473. DOI: 10.3390/photonics 8100448.

8. Shoydin SA, Odinokov SB, Pazoev AL, Tsyganov IK, Drozdova EA. Recording a hologram transmitted over a communication channel on one sideband. *Applied Sciences.* 2021;11(23):11468. DOI: 10.3390/app112311468.

9. Mori M, MacDorman KF, Kageki N. The uncanny valley [from the field]. *IEEE Robotics and Automation Magazine.* 2012; 19(2):98–100. DOI: 10.1109/MRA.2012.2192811.

References

1. Titar VP, Bogdanova TV. Issues in creating holographic television system. *Radioelektronika i informatika.* 1999;2:38–42. Russian.

2. Denisyuk YuN. Are the known basic principles of holography adequate for creating new types of 3-dimensional cinematography and artificial-intelligence? *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki.* 1991;61(8):149–161. Russian.

3. Komar VG. [Information assessment of the image quality of cinematographic systems]. *Tekhnika kino i televideniya.* 1971;10: 9–22. Russian.

4. Lucente M. Computational holographic bandwidth compression. *IBM Systems Journal.* 1996;35(3.4):349–365. DOI: 10.1147/sj.353.0349.

5. Shoydin SA, inventor; Shoydin SA, assignee. Method of holographic recording remote formation. Russian Federation patent RU2707582C1. 2019 November 28. Russian.

6. Pazoev AL, Shoydin SA. Transmission of 3D holographic information via radio channel. In: *ITMO University. HoloSchool XXXII. Doklady XXXII Mezhdunarodnoi shkoly-simpoziuma po gologrаfii, kogerentnoi optike i fotonike; 30 maya – 3 iyunya 2022 g.; Sankt-Peterburg, Rossiya* [HoloSchool XXXII. Proceedings of XXXII International school-symposium on holography, coherent optics and photonics; 30 May – 3 June 2022; Saint Petersburg, Russia]. Saint Petersburg: ITMO University; 2022. p. 132–134. Russian.

7. Shoydin SA, Pazoev AL. Transmission of 3D holographic information via conventional communication channels and the possibility of multiplexing in the implementation of 3D hyperspectral images. *Photonics.* 2021;8(10):448–473. DOI: 10.3390/photonics 8100448.

8. Shoydin SA, Odinokov SB, Pazoev AL, Tsyganov IK, Drozdova EA. Recording a hologram transmitted over a communication channel on one sideband. *Applied Sciences.* 2021;11(23):11468. DOI: 10.3390/app112311468.

9. Mori M, MacDorman KF, Kageki N. The uncanny valley [from the field]. *IEEE Robotics and Automation Magazine.* 2012; 19(2):98–100. DOI: 10.1109/MRA.2012.2192811.

Received 07.07.2022 / revised 27.07.2022 / accepted 27.07.2022.

УДК 535.32+535.44

ФОТООРИЕНТАЦИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРОФИЛЕЙ ЗА СЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

В. Ю. СТАНЕВИЧ [1)]***, А. А. МУРАВСКИЙ*** [1), 2)]

[1)]*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,*
ул. Франциска Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Даны представления о геометрической фазе, или фазе Панчаратнама – Берри, ее природе и применении для создания фотонных жидкокристаллических устройств в виде фотоориентированных тонких пленок нематических жидких кристаллов. Отражено значение сильной азимутальной энергии сцепления, а также двулучепреломления в пленке фотоориентанта жидкого кристалла для формирования градиентов геометрической фазы. Показана зависимость набега фазы циркулярно поляризованного света, проходящего через полуволновую фазовую пластину, от азимутального угла ориентации пластины, и отмечено что данная зависимость лежит в основе формирования распределения геометрической фазы оптических жидкокристаллических устройств, работающих в циркулярно поляризованном свете. Введен эффективный показатель преломления для характеристики оптических свойств линейной периодической структуры жидкого кристалла, формирующей профиль поверхности геометрической фазы. Приведены примеры успешной реализации фотонных жидкокристаллических устройств (поляризационная дифракционная решетка, кольцевая дифракционная решетка, *q*-пластина, *q*-пластина с фазовым ядром), для которых выполнен анализ распределений геометрической фазы и построены профили фазовых поверхностей, обеспечивающих функционирование устройств.

Ключевые слова: фазовый профиль; геометрическая фаза; фаза Панчаратнама – Берри; фотоориентация; жидкие кристаллы; фотоника жидких кристаллов.

LIQUID CRYSTAL'S PHOTOALIGNMENT FOR FORMATION OF PHASE PROFILES VIA GEOMETRIC PHASE DISTRIBUTION

V. Yu. STANEVICH [a]***, A. A. MURAVSKY*** [a, b]

[a]*Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,*
36 Francyska Skaryny Street, Minsk 220141, Belarus
[b]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
Corresponding author: V. Yu. Stanevich (veronika.stanevich@gmail.com)

Basic understandings on the concept of geometric phase, also known as Pancharatnam – Berry phase, and its application to creation of photonic liquid crystal devices as thin-films of photoaligned nematic liquid crystals are presented.

Образец цитирования:
Станевич ВЮ, Муравский АА. Фотоориентация жидких кристаллов для формирования фазовых профилей за счет распределения геометрической фазы. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:10–25.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-10-25

For citation:
Stanevich VYu, Muravsky AA. Liquid crystal's photoalignment for formation of phase profiles via geometric phase distribution. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:10–25. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-10-25

Авторы:
Вероника Юрьевна Станевич – стажер младшего научного сотрудника лаборатории материалов и технологий ЖК-устройств.
Александр Анатольевич Муравский – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией материалов и технологий ЖК-устройств[1)], доцент кафедры физической оптики и прикладной информатики физического факультета[2)].

Authors:
Veranika Yu. Stanevich, trainee of junior researcher at the laboratory of materials and technologies of LC devices.
veronika.stanevich@gmail.com
Alexander A. Muravsky, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of materials and technologies of LC devices[a] and associate professor at the department of physical optics and applied informatics, faculty of physics[b].
alexander.muravsky@ichnm.by

The significance of the strong azimuthal anchoring energy and the role of birefringence in liquid crystal photoalignment layer for formation of geometric phase gradients are shown. The dependence of phase retardation of circular polarised light passing through the half-wave phase plate on the azimuthal angle of the plate orientation is explained in details, as it gives ground to formation of geometric phase distribution of optical liquid crystal devices, working in circular polarised light. The effective refractive index is introduced for characterisation of the optical properties of linear periodic liquid crystal's structure that forms profile of geometric phase surface. The successful implementations of photonic liquid crystal devices (polarisation diffraction grating, annular diffraction grating, *q*-plate, *q*-plate with a phase core) are analysed in terms of geometric phase distributions and the corresponding equations of profile of the phase surfaces that ensure functioning of the devices are presented.

Keywords: phase profile; geometric phase; Pancharatnam – Berry phase; photoalignment; liquid crystals; liquid crystal photonics.

Введение

За последние 15 лет успехи технологий жидких кристаллов (ЖК) дали импульс появлению передовых оптических материалов для создания новых фотонных устройств. Значительный успех обусловлен развитием технологий ориентации ЖК и разработкой эффективных фотоориентирующих материалов, тонкие пленки которых обеспечивают возможность задавать направление ориентации ЖК на их поверхности согласно ориентации линейной поляризации предшествующего светового воздействия. Это позволило реализовать колоссальный потенциал ЖК-пленок как трехмерно-структурированных анизотропных оптических материалов для создания тонкопленочных оптических устройств, основанных на пространственной модуляции геометрической фазы, или фазы Панчаратнама – Берри.

Классические оптические устройства (линзы, призмы, зеркала и др.) основаны на преломлении или отражении света на границах раздела сред с различным показателем преломления. При этом эффект оптического преобразования заключается в изменении направления распространения светового пучка на входе в оптическую систему устройства и выходе из нее, что определяется набегом оптической фазы для каждой точки поверхности устройства, пересекаемого пучком. Механическая обработка форм поверхностей элемента оптической системы и комбинация материалов с различным показателем преломления определяют итоговый профиль фазовой поверхности устройства, обусловливающий его функционал. При этом возможно уменьшить толщину и материалоемкость оптического элемента путем исключения объема материала, кратного набегу фазы 2π. Такие оптические элементы, известные как линзы Френеля, призмы Френеля и др. [1, с. 78–85], являются плоскими и имеют сложную форму, получаемую путем разрыва профиля фазовой поверхности. При создании формы точное воспроизведение разрыва фазы требует бесконечного градиента высоты, что на практике аппроксимируют резким перепадом высоты, который имеет ограничения при любом методе изготовления (механическая обработка, фотолитография и др.). Неточность изготовления эквивалента профиля фазовой поверхности снижает качество плоских оптических устройств.

Высокотехнологичное структурирование анизотропных оптических материалов, таких как ЖК, открывает альтернативный способ формирования профиля фазовой поверхности за счет распределения геометрической фазы, применимый для создания полнофункциональных оптических устройств. Этот способ не является широко известным, и в настоящее время в мире ведутся активные исследования по разработке технологии геометрической фазы для создания фотонных устройств. Изготовление плоских оптических устройств на основе профилирования геометрической фазы требует глубоких знаний в области технологий ЖК, фотоориентации, анизотропной оптики и голографии. В данной работе изложены представления о природе геометрической фазы, приведены примеры успешной реализации фотонных ЖК-устройств, для которых выполнен анализ распределений геометрической фазы и построены профили фазовых поверхностей, обеспечивающих функционирование устройств.

Материалы и методы, теоретические основы исследования

Благодаря технологиям фотоориентации [2] существует возможность формировать заданные распределения азимутального угла ориентации ЖК поверхностью слоя фотоориентанта, экспонированного задающим распределением ориентаций линейной поляризации света постоянной интенсивности. Для этого на стеклянную подложку жидкостным методом наносится пленка фотоориентирующего материала, толщина которой после сушки, как правило, составляет 10–80 нм. Особенностью такой фоточувствительной пленки является свойство фотоиндуцированного поверхностного анизотропного взаимодействия с ЖК-материалом, благодаря чему после экспонирования поляризованным светом ее поверхность приобретает способность ориентировать ЖК (рис. 1).

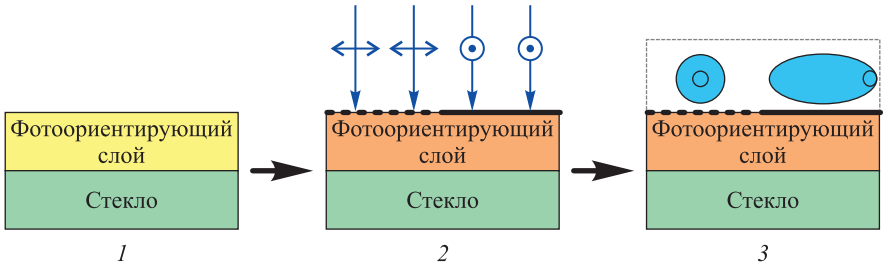


Рис. 1. Основные этапы процесса фотоориентации ЖК:
1 – нанесение фотоориентирующего слоя и сушка;
2 – экспонирование линейно-поляризованным светом;
3 – ориентация ЖК поверхностью фотоориентирующего слоя

Fig. 1. Process flow of liquid crystal's photoalignment: *1* – film coating and baking;
2 – linearly polarised light exposure; *3* – surface alignment of liquid crystal

В зависимости от типа фотоориентирующего материала возможна ориентация ЖК параллельно [3] или перпендикулярно [4] направлению линейной поляризации экспозиции. Однако для точного формирования структуры фотонных ЖК-устройств желательно иметь фотоориентирующие слои, обеспечивающие минимальные отклонения направления ориентации директора ЖК ($\vec{n}_0$) на поверхности от направления, задаваемого поверхностью фотоориентирующего слоя (рис. 2). Такая характеристика фотоориентанта называется константой азимутальной энергии сцепления материала W_a. Она определяет величину поверхностной энергии A_a, которая возникает при отклонении директора ЖК на поверхности от направления φ, задаваемого ориентантом в плоскости подложки, на угол Δφ.

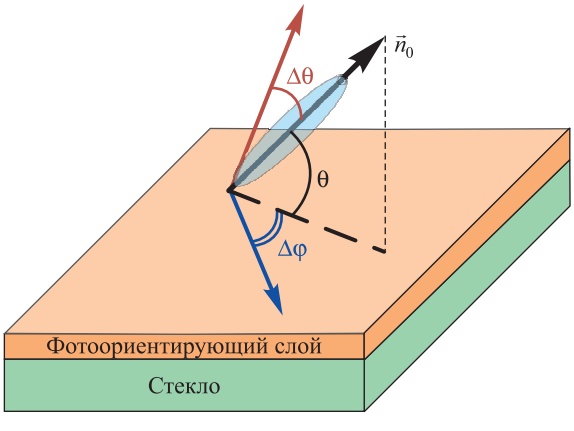


Рис. 2. Схема ориентации директора ЖК ($\vec{n}_0$)
на поверхности фотоориентирующего слоя с отклонениями
от задаваемой ориентации в полярном (Δθ) и азимутальном (Δφ) направлениях

Fig. 2. Orientation scheme of liquid crystal director ($\vec{n}_0$)
on the photoalignment film surface with deviations
from the target orientation in the polar (Δθ) and azimuthal (Δφ) directions

В приближении Рапини – Папулара [5] азимутальная энергия сцепления имеет вид

$$A_a = \frac{1}{2} W_a \sin^2 \Delta\varphi.$$

Стоит отметить, что в общем случае для характеристики ориентантов ЖК также используют полярный угол θ, отклонение от задаваемого угла подвеса на поверхности Δθ и связанную с ним величину константы полярной энергии сцепления W_p. Однако во всех известных случаях для констант энергии сцепления имеет место неравенство $W_p > W_a$, подтверждающее теоретические представления об азимутальной энергии сцепления как части полярной энергии сцепления [6]. В то же время при нормальном экспонировании фотоориентантов, как правило, получают нулевые значения угла подвеса, т. е. $\theta \equiv 0$, поэтому свойства фотоориентирующих материалов оценивают посредством константы азимутальной энергии сцепления.

Ориентанты со значением константы азимутальной энергии сцепления, превышающим 10^{-5} Дж/м^2, принято считать материалами с сильным сцеплением. Особенности применения отображения информации в ЖК-устройствах на практике не требуют больших градиентов азимутального направления,

поэтому незначительные отклонения азимутального угла эмпирически учитываются при проектировании оптической системы и не оказывают существенного влияния на оптические характеристики ЖК-дисплеев. В то же время в общем случае фотонные ЖК-устройства требуют гораздо более резких изменений азимутального угла и значительных градиентов $\frac{\partial\varphi}{\partial x}$, $\frac{\partial\varphi}{\partial y}$ азимутального направления. При этом неточности ориентации ЖК в азимутальном направлении, связанные с отклонениями директора на поверхности из-за недостаточных значений константы азимутальной энергии сцепления, снижают точность воспроизведения структуры распределения директора на ориентирующей поверхности и в объеме ЖК-материала, что ограничивает свойства получаемого фотонного ЖК-устройства. Так, для плоской ЖК-линзы диаметром 20 мм, изготовленной по технологии геометрической фазы на основе азокрасителя-фотоориентанта PAAD-72 и полимеризуемого ЖК RLCS-7, минимальный период структуры на краю составлял около 20 мкм [7]. Уменьшение периода структуры для увеличения градиента фазы и размера ЖК-линзы ограничивается возможностями фотоориентирующего материала.

Из многообразия фотоориентантов ЖК наибольшими значениями константы азимутальной энергии сцепления обладают азокрасители типа AtA-2 ($2{,}4 \cdot 10^{-4}$ Дж/м^2) [8], SD-1 ($7{,}2 \cdot 10^{-5}$ Дж/м^2) [9] и BY ($2{,}2 \cdot 10^{-6}$ Дж/м^2) [10].

Существенной особенностью азокрастителя AtA-2 является способность к наведению двулучепреломления в пленке фотоориентанта при ее фотоэкспонировании, благодаря чему при рассмотрении тонкопленочной оптической системы ЖК-устройства возникают условия автокомпенсации оптического эффекта отклонения директора ЖК на поверхности от задаваемого направления за счет фазовой задержки δ_1, индуцированной в ориентанте [11]. Это позволяет получать оптически корректные распределения фазы ЖК-структуры со значительными градиентами азимутального угла при конечной азимутальной энергии сцепления. Таким образом, фотоориентанты типа AtA-2 являются наиболее подходящими для создания фотонных ЖК-устройств на основе геометрической фазы, или фазы Панчаратнама – Берри.

Для понимания природы геометрической фазы рассмотрим преобразование параметров света жидкокристаллической фазовой пластиной нулевого порядка. При постоянной толщине незакрученного слоя ЖК, соответствующей полуволновой фазовой пластине, азимутальное направление ориентации в плоскости подложки задает величину фазовой задержки для циркулярно поляризованного света. Для пояснения рассмотрим нормальное прохождение циркулярно поляризованного света $\tilde{E}_0$ через полуволновую фазовую пластину, повернутую под некоторым углом α (рис. 3).

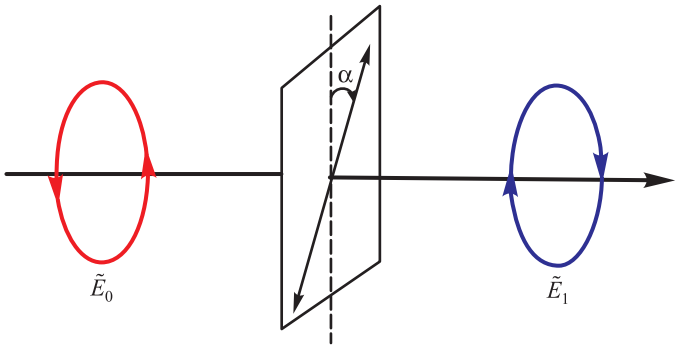


Рис. 3. Нормальное прохождение циркулярно поляризованного света $\tilde{E}_0$ через полуволновую фазовую пластину, повернутую под некоторым углом α

Fig. 3. Normal transmission of circular polarised light through a half-wave plate rotated at some angle α

Согласно формализму метода матриц Джонса вектор выходной поляризации $\tilde{E}_1$ имеет вид

$$\tilde{E}_1 = R(\alpha) M_{\lambda/2} R(-\alpha) \tilde{E}_0, \tag{1}$$

где $R(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix}$ – матрица поворота; $M_{\lambda/2} = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$ – матрица полуволновой пластины [12, p. 376].

Перемножив матрицы формулы (1), получим [13]

$$\tilde{E}_1 = -i \begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & \sin(2\alpha) \\ \sin(2\alpha) & -\cos(2\alpha) \end{pmatrix} \tilde{E}_0. \tag{2}$$

Запишем векторы напряженности светового поля для правоциркулярной и левоциркулярной поляризации [12, p. 376]:

$$\tilde{E}_R = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix}, \tag{3}$$

$$\tilde{E}_L = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix}. \tag{4}$$

Пусть $\tilde{E}_0$ – правоциркулярный свет, т. е. $\tilde{E}_0 = \tilde{E}_R$, тогда, подставляя формулу (3) в выражение (2), получаем

$$\tilde{E}_1 = e^{i\left(\frac{3\pi}{2}-2a\right)}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix} = e^{2\pi i}e^{-i\left(\frac{\pi}{2}+2a\right)}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix} = e^{-i\left(\frac{\pi}{2}+2a\right)}\tilde{E}_L. \tag{5}$$

Если $\tilde{E}_0$ – левоциркулярный свет, т. е. $\tilde{E}_0 = \tilde{E}_L$, то после подстановки формулы (4) в выражение (2) имеем

$$\tilde{E}_1 = e^{i\left(\frac{\pi}{2}+2a\right)}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\end{pmatrix} = e^{i\left(\frac{\pi}{2}+2a\right)}\tilde{E}_R. \tag{6}$$

Из формулы (5) видно, что при прохождении через фазовую пластину $\frac{\lambda}{2}$ правоциркулярно поляризованный свет становится левоциркулярным и приобретает дополнительную оптическую фазу $-\frac{\pi}{2}$ и геометрическую фазу (фазу Панчаратнама – Берри) -2α.

Увеличение набега фазы в среде на 2π равнозначно повороту азимутального угла на π, что не требует разрыва континуума азимутальной ориентации директора в силу оси симметрии C_2 нематической ЖК-среды. Это является существенным преимуществом перед френелевскими оптическими устройствами.

Формула (6) показывает преобразование фазовой пластиной левоциркулярно поляризованного света в правоциркулярный с приобретением дополнительной оптической фазы $\frac{\pi}{2}$ и геометрической фазы (фазы Панчаратнама – Берри) 2α.

Формулы (5) и (6) можно объединить, используя обозначение σ (для правоциркулярного света $\sigma = +1$, для левоциркулярного света $\sigma = -1$):

$$\tilde{E}_1 = e^{-i\sigma\left(\frac{\pi}{2}+2a\right)}E_{-\sigma}.$$

Часть фазы, зависящая от азимутального угла ориентации полуволной пластины α, называется фазой Берри и, как показано в работе [14], записывается в виде

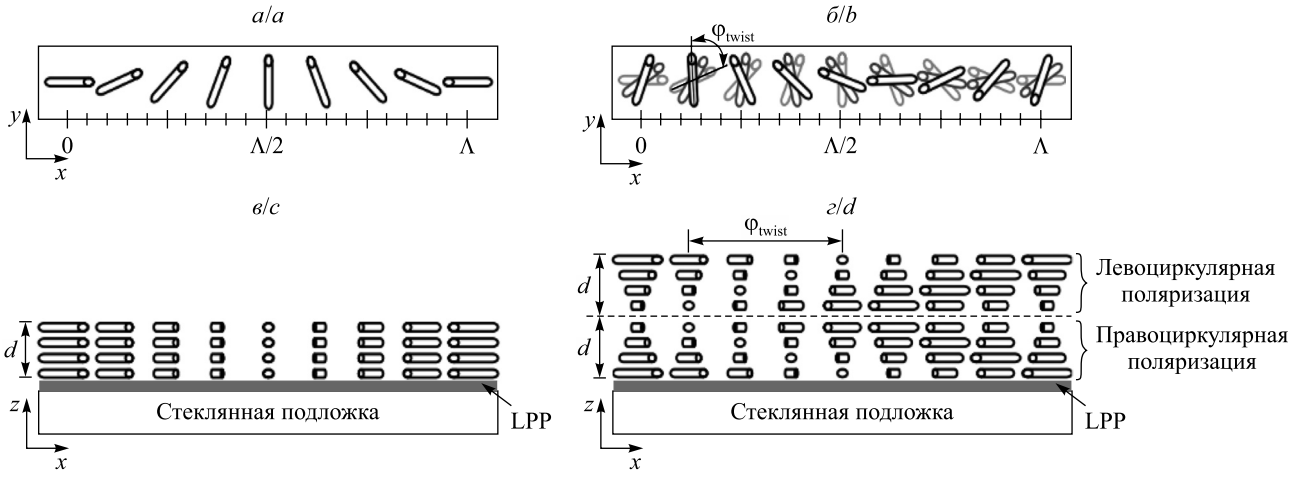
$$\Phi_B = 2\sigma\alpha. \tag{7}$$

В случае холестерических ЖК эффект набега фазы проявляется в отраженном свете для циркулярно поляризованного света, соответствующего знаку хиральности холестерических ЖК, и зависит от азимутальной ориентации ЖК-материала, задаваемой поверхностью ориентанта [14].

Распределение геометрической фазы в ЖК-устройствах

ЖК-устройства на основе геометрической фазы представляют собой слой ЖК, фазовая толщина которого соответствует полуволновой пластине, и отличаются распределением директора ЖК в азимутальном направлении, формируемым методом фотоориентации.

Фазовый профиль – плоскость. ЖК-устройства с одномерным распределением директора ЖК в азимутальном направлении называются поляризационными дифракционными ЖК-решетками. При линейном увеличении азимутального угла ориентации ЖК φ вдоль направления $\vec{x}$ на расстоянии Λ, называемом периодом структуры, угол совершает оборот на π. В работе [15] предложены ахроматические поляризационные решетки, получаемые путем комбинации двух закрученных слоев ЖК с разным знаком закрутки (рис. 4). Экспериментальные образцы таких поляризационных решеток [16] демонстрируют дифракцию неполяризованного света преимущественно в порядки $m = \pm 1$ (рис. 5, *а*, *б*). При этом происходит разделение светового потока по поляризации: в порядок $m = +1$ попадает правоциркулярно поляризованный свет, а в порядок $m = -1$ – левоциркулярно поляризованный свет (рис. 5, *в*).



LPP (linear photopolymer) – линейный фотополимер

Рис. 4. Базовая геометрия поляризационной решетки (*а* – вид сверху; *в* – вид сбоку). Ахроматическая поляризационная решетка с двумя хиральными слоями ЖК с разным знаком закрутки (*б* – вид сверху; *г* – вид сбоку).
Источник: [15]

Fig. 4. Basic geometry of a polarisation grating (*a* – top view; *c* – side view). Achromatic polarisation grating with two chiral layers (opposite twist sense) (*b* – top view; *d* – side view).
Source: [15]

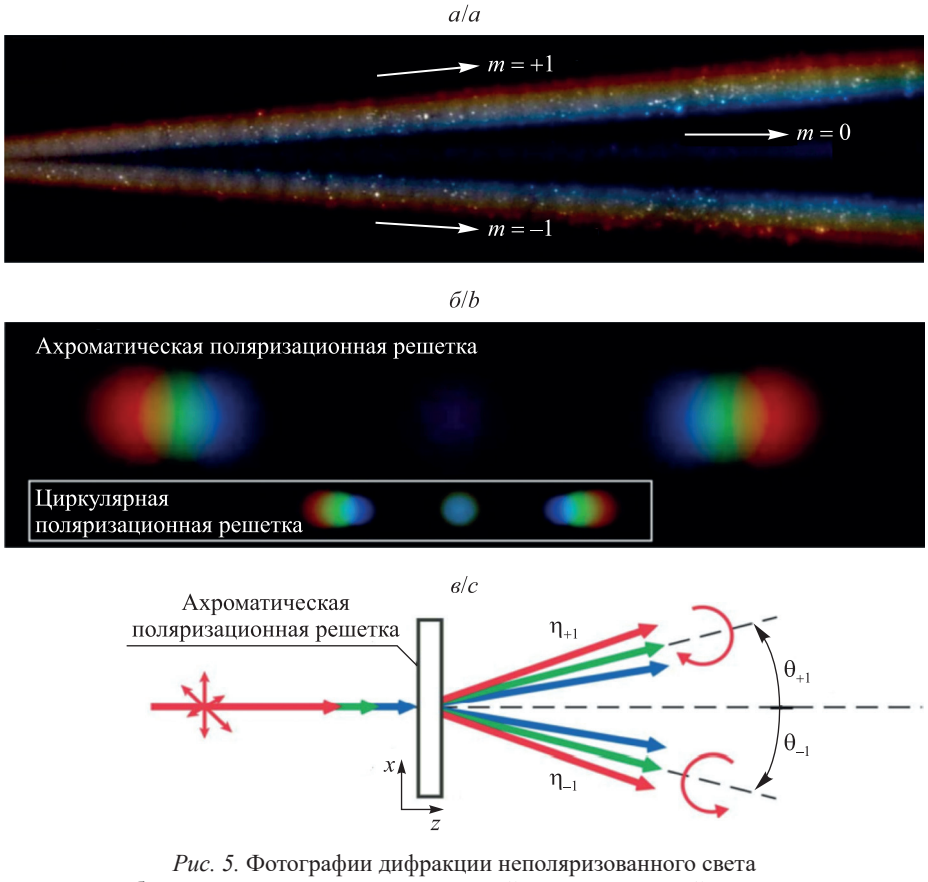


Рис. 5. Фотографии дифракции неполяризованного света белого светодиода на ахроматической поляризационной решетке (*а* – вид сверху (при пересечении белой карты); *б* – вид картины на экране). Оптическая схема дифракции (появляются только порядки $m = \pm 1$) (*в*).
Источник: [16]

Fig. 5. Photographs of unpolarised white LED light diffraction on an achromatic polarisation grating (*a* – plan view (intersecting a white card); *b* – projected screen view). Diffraction geometry (note only the $m = \pm 1$ orders emerge) (*c*).
Source: [16]

Для правоциркулярно поляризованного света лазерных длин волн 473; 535 и 633 нм эффективность дифракции ахроматической решетки в порядок $m = +1$ (η_{+1}) составила более 99 % при периоде структуры $\Lambda = 6{,}5$ мкм [16].

Рассмотрим геометрическую фазу, соответствующую распределению ЖК-структуры, представленной на рис. 4. Толщина слоя ЖК обеспечивает фазовый набег, эквивалентный полуволновой фазовой пластине. Обозначим через α азимутальный угол ориентации оси фазовой пластины, который зависит от координаты x следующим образом:

$$\alpha(x) = \frac{\pi x}{\Lambda}.$$

По формуле (7) получаем зависимость фазы Берри вида

$$\Phi_B(x) = 2\pi\sigma\frac{x}{\Lambda}.$$

Такая зависимость определяет поверхность геометрической фазы в виде наклонной плоскости. Ее фазовый профиль представлен на рис. 6.

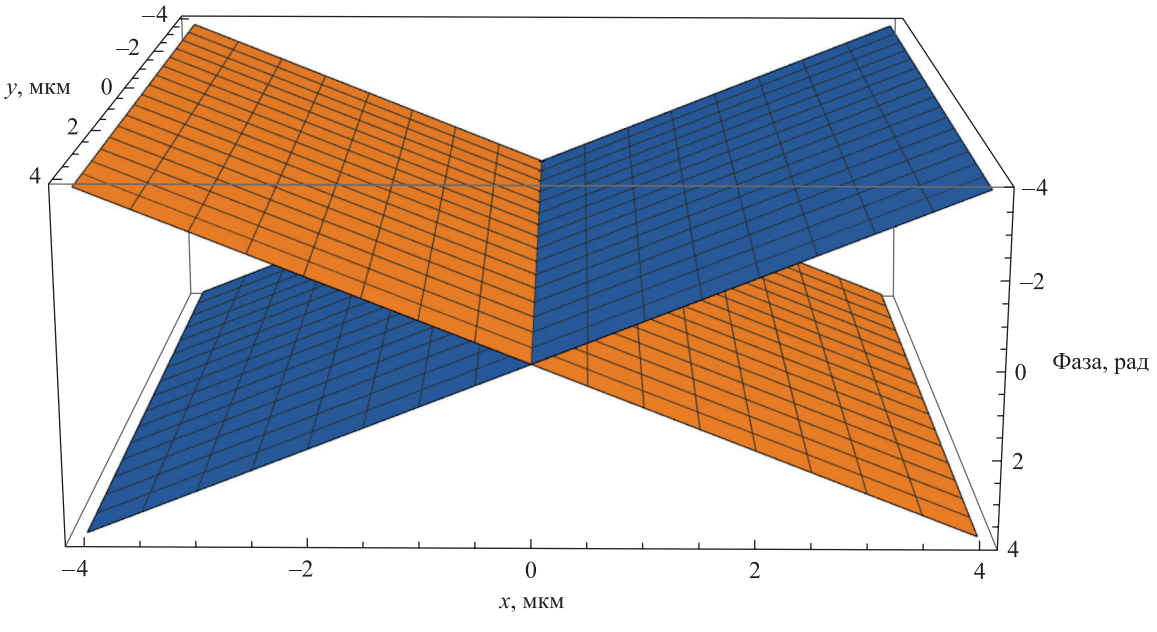


Рис. 6. Профиль поверхности геометрической фазы для поляризационной дифракционной ЖК-решетки

Fig. 6. Profile of the geometric phase surface for a polarisation diffraction liquid crystal grating

Поляризационной дифракционной решетке соответствуют два различных фазовых профиля – две наклонные плоскости, угол наклона каждой из которых (υ_σ) зависит от σ-поляризации падающего света.

При распространении неполяризованного света через поляризационную решетку на основе полимерной пленки, формируемой из полимеризуемого ЖК (рис. 7), направление азимутальной ориентации которого задается одной стеклянной подложкой методом фотоориентации, неполяризованный свет можно представить как содержащий две ортогональные циркулярно поляризованные компоненты.

Оранжевым цветом изображены профиль фазовой поверхности и ход распространения световой волны для исходной левоциркулярно поляризованной компоненты $\tilde{E}_{-1}$ ($\sigma = -1$). Угол наклона фазовой плоскости является отрицательным ($\upsilon_{-1} < 0$) и направлен по часовой стрелке.

Синим цветом изображены профиль фазовой поверхности и ход распространения световой волны для исходной правоциркулярно поляризованной компоненты $\tilde{E}_{+1}$ ($\sigma = +1$). Угол наклона фазовой плоскости является положительным ($\upsilon_{+1} > 0$) и направлен против часовой стрелки.

Из анализа точек волнового фронта, имеющих одинаковую фазу, следует, что распределение набега фазы Берри в полуволновом слое фотоориентированного ЖК приводит к повороту направления распространения прошедшей плоской световой волны, причем исходная σ-поляризованная компонента при прохождении меняет знак поляризации: $\tilde{E}_{-1} \xrightarrow{\text{turnCCW}} \tilde{E}_R$ и $\tilde{E}_{+1} \xrightarrow{\text{turnCW}} \tilde{E}_L$ (CCW – против часовой стрелки, CW – по часовой стрелке).

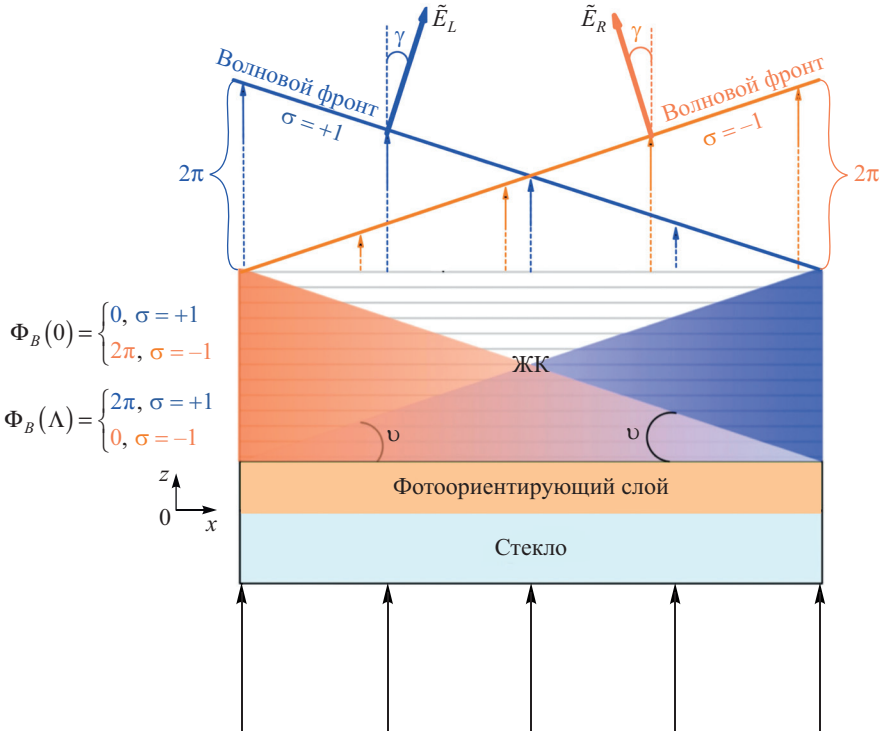


Рис. 7. Распространение неполяризованного света через поляризационную решетку на основе полимерной пленки из фотоориентированного ЖК. Для визуализации прохождения левоциркулярной ($\sigma = -1$) и правоциркулярной ($\sigma = +1$) компонент неполяризованного света использованы оранжевый и синий цвета соответственно

Fig. 7. Propagation of unpolarised light through a polarisation grating based on a polymer film of photoaligned liquid crystal. Orange and blue colours were used to visualise transmission of the left-circular ($\sigma = -1$) and right-circular ($\sigma = +1$) components of unpolarised light respectively

Рассмотрим линейный набег оптической фазы $\delta(x)$, соответствующий по величине фазе Берри $\Phi_B(x)$, что эквивалентно распределению оптической фазы в призме:

$$\delta(x) = \frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{eff}} d(x) = \frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{eff}} \operatorname{tg}(\upsilon_\sigma) x,$$

где d – высота эквивалентной призмы; n_{eff} – эффективный показатель преломления эквивалентной призмы.

Тангенс угла наклона основания эквивалентной призмы может быть определен через частную производную от фазы по координате x [17, с. 61] следующим образом:

$$\operatorname{tg}(\upsilon_\sigma) = \frac{\lambda}{2\pi n_{\text{eff}}} \frac{\partial \delta}{\partial x} = \frac{\lambda}{2\pi n_{\text{eff}}} \frac{\partial \Phi_B}{\partial x} = \frac{\lambda \sigma}{n_{\text{eff}} \Lambda}.$$

В каждой точке фазовой поверхности Φ_B можно построить касательную плоскость с помощью частных производных от Φ_B по координатам x и y для определения нормали к основанию эквивалентной призмы, где происходит преломление σ-циркулярно поляризованного света (рис. 8).

Рассмотрим преломление света, падающего под углом υ_σ на грань модельной эквивалентной призмы, учитывая экспериментальный факт, что для данной поляризационной дифракционной решетки циркулярно поляризованный свет дифрагирует в порядок $m = +1$ или $m = -1$ и подчиняется соотношению $\sin\gamma = \frac{m\lambda}{\Lambda}$, где γ – угол дифракции.

Эффективный показатель преломления в модели эквивалентной призмы определяется по формуле

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\Lambda^2}}.$$

Данное соотношение имеет смыл при условии $\Lambda > \lambda$.

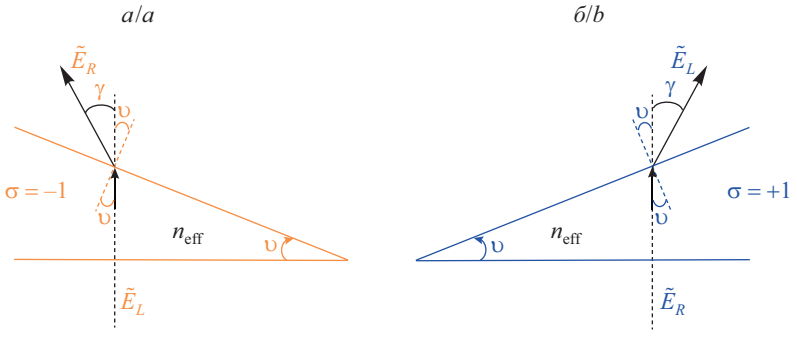


Рис. 8. Оптические схемы модели эквивалентной призмы для левоциркулярно поляризованного (*а*) и правоциркулярно поляризованного (*б*) света, нормально падающего на поляризационную дифракционную ЖК-решетку

Fig. 8. Optical schemes of the equivalent prism model for the left-circular polarised (*a*) and right-circular polarised (*b*) light with normal incidence on a polarisation diffraction liquid crystal grating

Применяя технологию фотоориентации, можно создавать оптические элементы с малым периодом структуры Λ. Так, на рис. 9 представлено распространение неполяризованного лазерного излучения через поляризационную дифракционную ЖК-решетку с периодом структуры 2 мкм. Наблюдается дифракция в порядки $m = \pm 1$, более высокие порядки отсутствуют. Дифракционная эффективность ограничивается точностью задания полуволнового фазового набега слоя ЖК. Технологическое получение ахроматического полуволнового слоя ЖК является отдельной актуальной научной задачей.

Рис. 9. Оптическая схема измерения угла дифракции: *1* – лазер; *2* – поляризационная дифракционная ЖК-решетка (период структуры 2 мкм); *3* – экран

Fig. 9. Optical scheme of diffraction angle measurement: *1* – laser; *2* – polarisation diffraction liquid crystal grating (structure with period 2 μm); *3* – screen

Таким образом, фазовый профиль можно представить как некоторую отражающую или преломляющую поверхность. Плоские устройства с различной формой фазового профиля позволяют производить довольно сложные преобразования света.

Фазовый профиль – конус. Кольцевая решетка является фотонным элементом для детектирования момента импульса света. В работе [18] рассмотрен метод измерения углового орбитального момента вихревых пучков с помощью кольцевых решеток (рис. 10). В данном случае используются амплитудные и фазовые решетки, а в качестве оптимального указывается радиус кольца 3 мм. Вихревые пучки с разными значениями топологического заряда, т. е. состояниями углового орбитального момента (см. рис. 10, *а*), освещают кольцевые решетки в смещенном от центра решеток положении (красное кольцо на рис. 10, *б*). Картины интенсивности дифракции регистрируются в дальней зоне после прохождения через кольцевые решетки. Величина топологического заряда соответствует числу темных полос в дифракционном пятне. Знак топологического заряда вихревого пучка определяет наклон дифракционной картины, который различен для положительных и отрицательных вихревых пучков (см. рис. 10, *в*). Как следствие, можно измерить полную величину и установить знак заряда вихревых пучков [18].

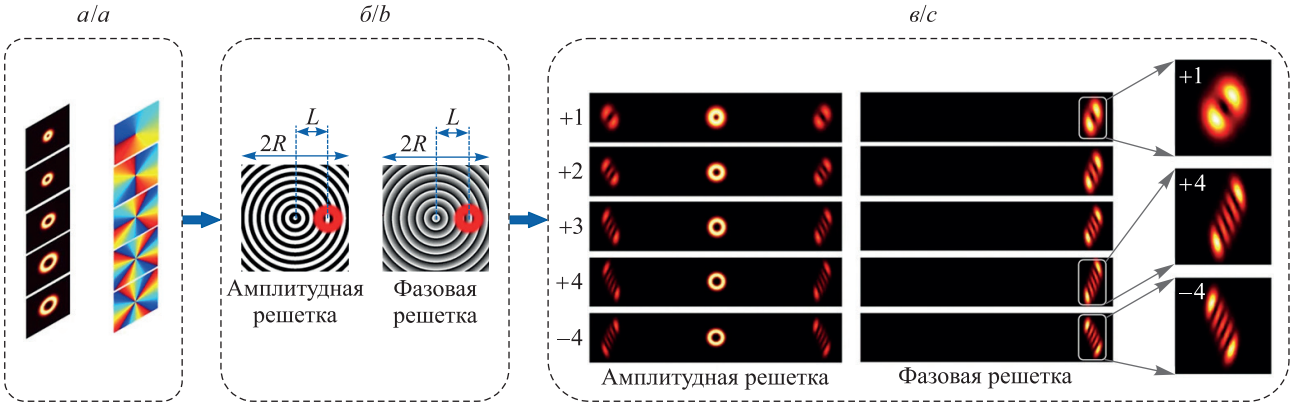


Рис. 10. Принцип измерения момента импульса с помощью кольцевых решеток:
а – вихревые (вортексные) пучки; *б* – кольцевые решетки; *в* – дифракционные картины.
Источник: [18]

Fig. 10. Concept and principle of measuring
orbital angular momentum states of vortex beams with annular gratings:
a – vortex beams; *b* – annular gratings; *c* – diffraction patterns.
Source: [18]

Фазовый профиль кольцевой решетки представляет собой конус (рис. 11). Для построения фазового профиля использовалась каноническая форма записи уравнения конуса с учетом того, что направляющая кривая есть окружность. Каноническое уравнение конуса имеет вид

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2} = 0,$$

где вершина конуса расположена в начале координат, а направляющая кривая представляет собой эллипс с полуосями a и b, плоскость которого находится на расстоянии c от начала координат [17, с. 157–160].

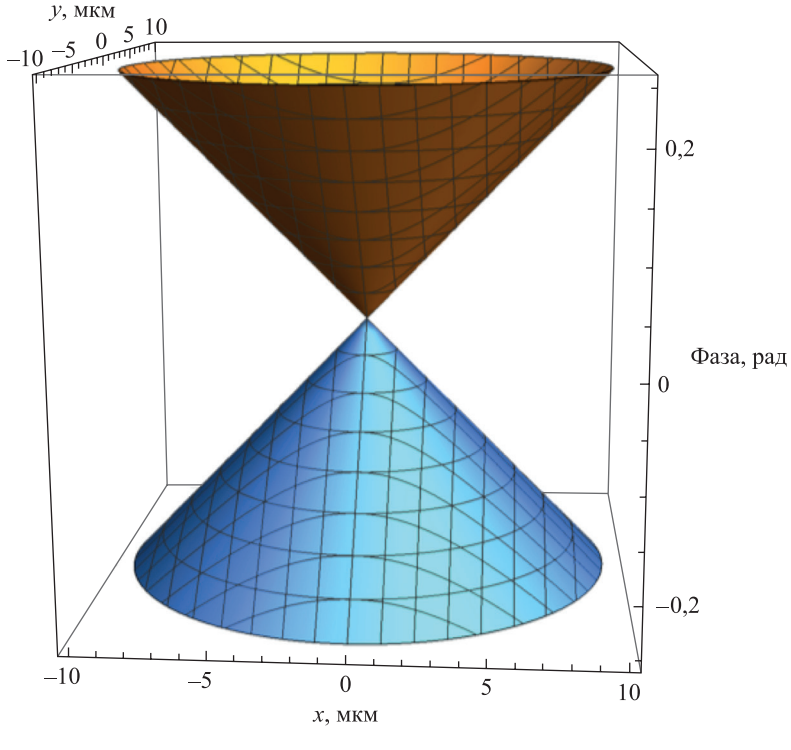


Рис. 11. Фазовая поверхность кольцевой решетки
(Λ = 120 мкм, λ = 1,55 мкм)

Fig. 11. Phase surface of the annular grating
(Λ = 120 μm, λ = 1.55 μm)

В данном случае $a = b = r$ – радиус направляющей окружности конуса (согласно работе [18] оптимальный радиус r равен 3 мм), $c = \frac{r\lambda}{\Lambda}$. Таким образом,

$$x^2 + y^2 - \frac{z^2\Lambda^2}{\lambda^2} = 0,$$

$$z = \pm\frac{\lambda}{\Lambda}\sqrt{x^2 + y^2}.$$

Тогда эквивалентный профиль поверхности геометрической фазы кольцевой решетки, используемой в работе [18], определяется по формуле

$$\Phi_B = \frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{eff}} z = \pm\frac{2\pi}{\Lambda} n_{\text{eff}} \sqrt{x^2 + y^2}.$$

Альтернативный фазовый профиль – цилиндр. Для детектирования топологического заряда можно использовать не только кольцевые решетки с изменяющимися радиусами колец. Функциональным аналогом выступает двумерная поляризационная дифракционная ЖК-решетка, представляющая собой равноотстоящие дуги (рис. 12).

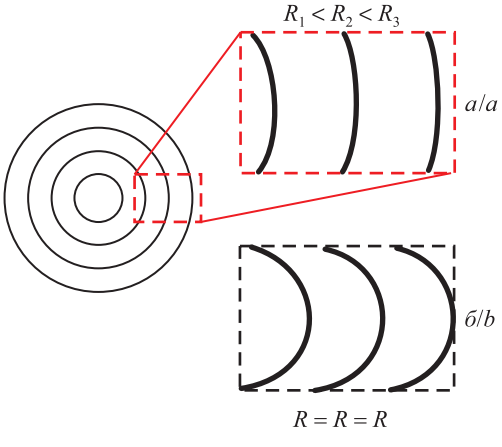


Рис. 12. Схематические изображения кольцевой решетки (*а*) и решетки с равноотстоящими дугами (*б*)

Fig. 12. Schemes of the annular grating (*a*) and the grating with equally spaced arcs (*b*)

Уравнение наклонного цилиндра [17, с. 157–160] имеет вид

$$\left(x - z\frac{\Lambda}{\lambda}\right)^2 + y^2 - r^2 = 0,$$

$$z = \frac{\left(x \pm \sqrt{r^2 - y^2}\right)}{\Lambda}\lambda.$$

Тогда цилиндрический профиль поверхности геометрической фазы (рис. 13) является функциональной альтернативой кольцевой решетке для детектирования топологического заряда вихревого пучка и определяется по формуле

$$\Phi_B = \frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{eff}} z = \frac{\pi}{\Lambda}\sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\Lambda^2}}\left(x \pm \sqrt{r^2 - y^2}\right).$$

Такой фазовый профиль перспективен в качестве фотонного устройства и может быть получен голографическим экспонированием фотоориентанта ЖК.

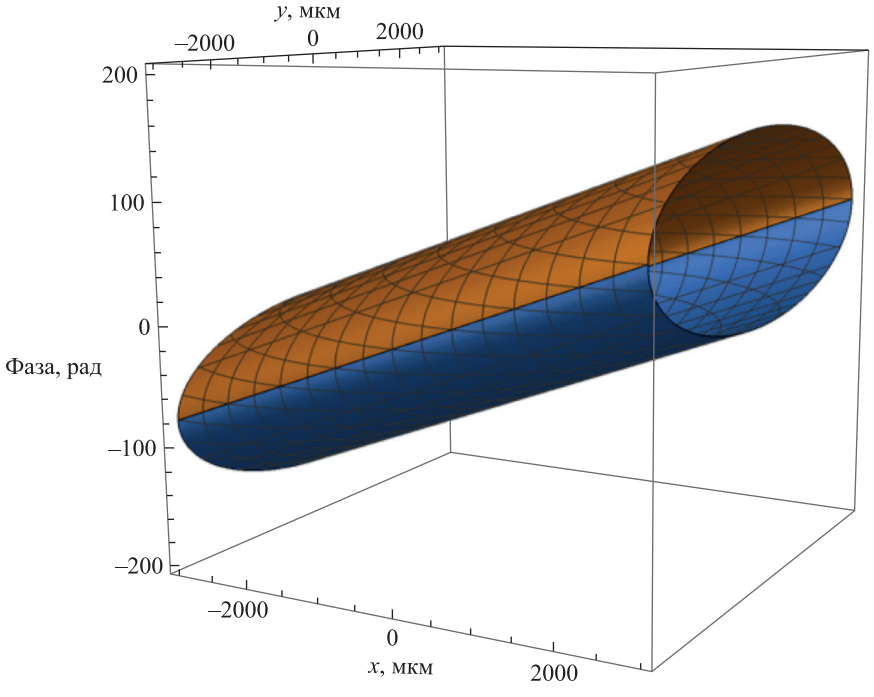


Рис. 13. Фазовая поверхность дифракционной решетки с равноотстоящими дугами (наклонный цилиндр) (r = 3 мм, Λ = 120 мкм, λ = 1,55 мкм)

Fig. 13. Phase surface of the diffraction grating with equally spaced arcs (inclined cylinder) (r = 3 mm, Λ = 120 μm, λ = 1.55 μm)

Фазовый профиль спиральной фазовой пластины – *q*-пластина. Интересен для рассмотрения фазовый профиль спиральной фазовой пластины [19], позволяющий создавать вихревые пучки из гауссового пучка. Его функциональный аналог на основе геометрической фазы получил название *q*-пластины [20]. *q*-Пластина имеет центральную симметрию распределения азимутальной ориентации ЖК (рис. 14), формулируемого в полярных координатах следующим образом [13]:

$$\alpha(\rho, \varphi) = q\varphi + \alpha_0, \tag{8}$$

где α – распределение директора ЖК в плоскости ЖК-ячейки; ρ, φ – полярные координаты; q – топологический заряд; α_0 – начальный угол ориентации директора ЖК.

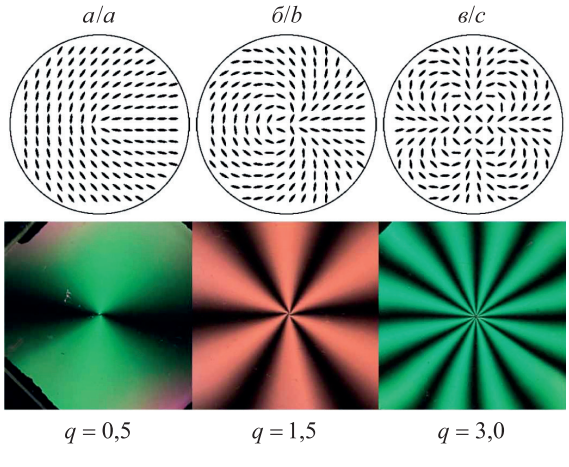


Рис. 14. Примеры картин ЖК с разными топологическими зарядами (*а* – 0,5; *б* – 1,5; *в* – 3,0) и фотографии соответствующих образцов, помещенных между скрещенными поляризаторами.
Источник: [20]

Fig. 14. Examples of the liquid crystal patterns with different topological charges (*a* – 0.5; *b* – 1.5; *c* – 3.0) and photos of the corresponding samples under crossed polarisers.
Source: [20]

В декартовых координатах формулу (8) можно записать следующим образом:

$$\alpha(x, y) = q\,\mathrm{arctg}\left(\frac{y}{x}\right) + \alpha_0,$$

где $\alpha_0 = \left(2 - \mathrm{sign}(x) - \delta(x)\right)\frac{\pi}{2}$.

При переходе из полярных координат в декартовы возникает разрыв 1-го рода, для сшивки которого в формулу добавляются функции $\mathrm{sign}(x)$ и $\delta(x)$. Тогда спиральный профиль поверхности геометрической фазы, являющийся функциональной альтернативой спиральной фазовой пластине для получения топологического заряда вихревого пучка, определяется по формуле

$$\Phi_B = 2\sigma\alpha(x, y) = 2\sigma\left(q\,\mathrm{arctg}\left(\frac{y}{x}\right) + \alpha_0\right),$$

имеющей графическое представление (рис. 15).

При определенной юстировке установки для записи центрально-симметричного распределения азимутального угла ориентации ЖК в целях получения q-пластины (рис. 16) в центре вместо фазовой сингулярности формируется область с однородной ориентацией ЖК, называемая фазовым ядром [21].

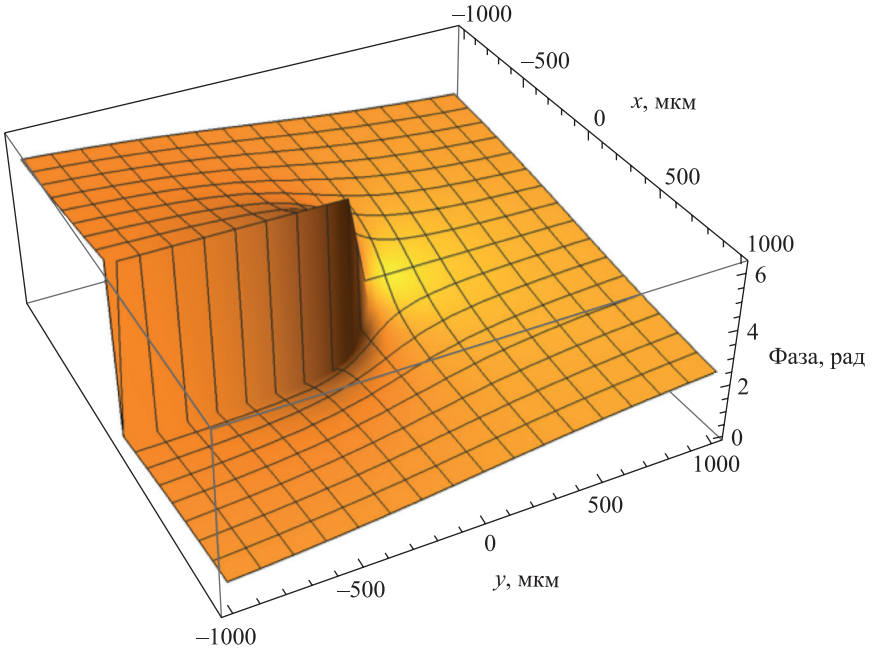


Рис. 15. Фазовая поверхность q-пластины ($q = 0{,}5$, $\sigma = 1$)
Fig. 15. Phase surface of q-plate ($q = 0.5$, $\sigma = 1$)

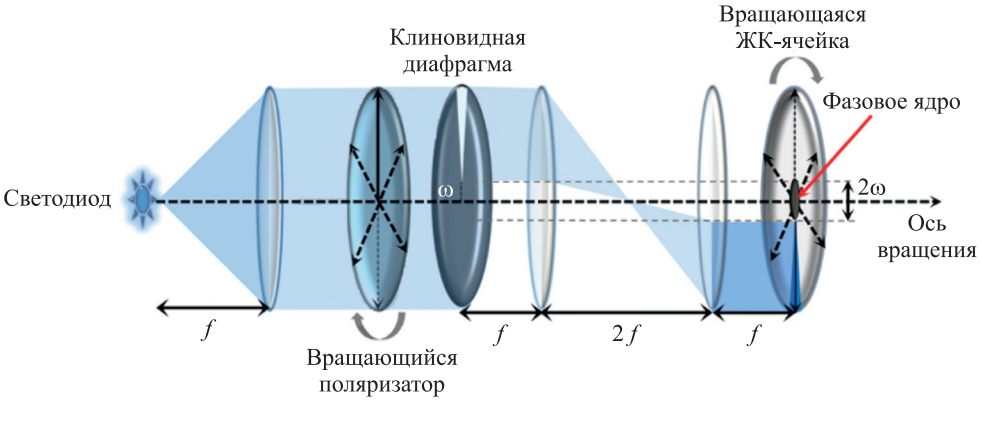


Рис. 16. Схема экспериментальной установки
для получения q-пластины с центральным фазовым ядром.
Источник: [21]

Fig. 16. Scheme of the experimental setup for obtaining
of q-plate with central phase core.
Source: [21]

В работе [21] показано, что фазовое ядро обеспечивает наличие несингулярной компоненты, когерентно складываемой с основным пучком, содержащим топологический заряд. Изменение параметров фазового ядра (размер, набег оптической фазы и др.) управляет результатом интерференции сингулярной и несингулярной компонент пучка с топологическими зарядами $q \neq 0$ и $q = 0$ соответственно. Профиль поверхности геометрической фазы для q-пластины с фазовым ядром определяется по формуле

$$\Phi_B = \sigma q \left(1 + \operatorname{sign} \left(\left| \frac{y}{\sin\left(\operatorname{arctg}\left(\frac{y}{x} \right) \right)} \right| - r_0 \right) - \delta \left(\left| \frac{y}{\sin\left(\operatorname{arctg}\left(\frac{y}{x} \right) \right)} \right| - r_0 \right) \operatorname{arctg}\left(\frac{y}{x} \right) + r_0 \right) \times$$

$$\times \left(\operatorname{arctg}\left(\frac{y}{x} \right) + \left(2 - \operatorname{sign}(x) - \delta(x) \right) \frac{\pi}{2} \right), \qquad (9)$$

где r_0 – радиус фазового ядра. Формула (9) имеет графическое представление (рис. 17).

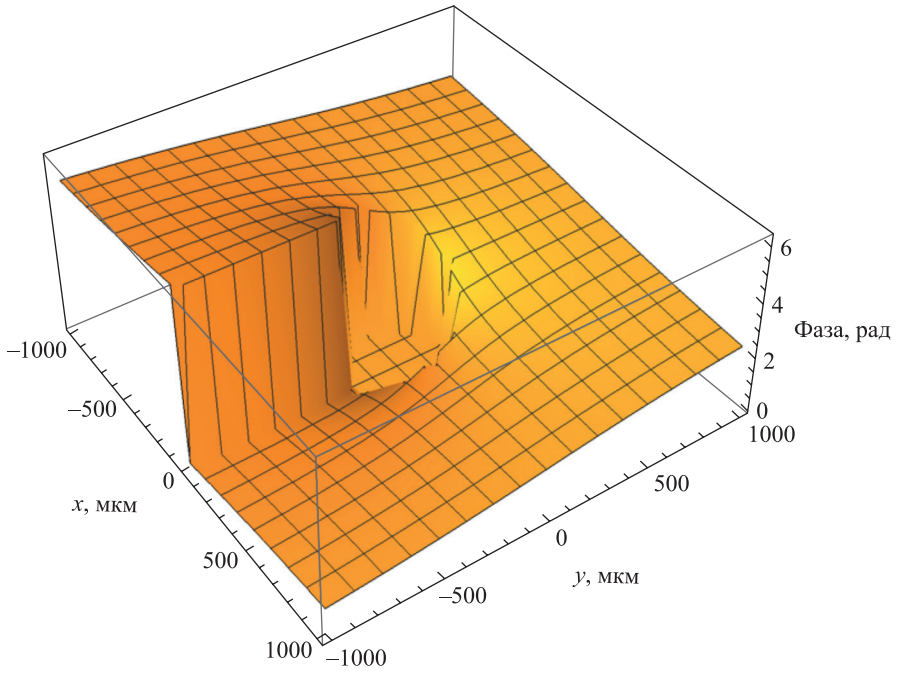


Рис. 17. Фазовая поверхность q-пластины с фазовым ядром ($q = 0{,}5$, $\sigma = 1$, $r_0 = 0{,}25$ мм)

Fig. 17. Phase surface of q-plate with phase core ($q = 0.5$, $\sigma = 1$, $r_0 = 0.25$ mm)

Заключение

Отмечено, что голографическое экспонирование наноразмерных пленок нового фотоориентанта AtA-2, обладающих фотоиндуцированным двулучепреломлением и высокой энергией сцепления (более 10^{-4} Дж/м^2), обеспечивает точное формирование заданного расчетного распределения азимутального направления ориентации директора ЖК в функциональных пленках ЖК-материала при оптической толщине, соответствующей полуволновой фазовой пластине.

Сформулированы уравнения эквивалентных профилей поверхности геометрической фазы, являющихся функциональными аналогами оптических призм, конических линз и спиральных фазовых пластин. Показано, что плоская поляризационная дифракционная ЖК-решетка выступает функциональным эквивалентом оптической призмы с эффективным показателем преломления n_{eff}, величина которого зависит от периода структуры директора ЖК и длины волны света. Двумерная поляризационная дифракционная ЖК-решетка с цилиндрическим профилем поверхности геометрической фазы, исходя из функциональной роли фазового профиля, является альтернативой кольцевой решетке для детектирования топологического заряда вихревых пучков. Центрально-симметричные профили поверхности геометрической фазы типа q-пластины – это функциональные аналоги спиральных фазовых пластин, применяемых для

получения световых пучков с топологическим зарядом. На основе анализа профиля фазовой поверхности сделан вывод, что модификация распределения азимутального направления ориентации директора ЖК типа *q*-пластины путем введения фазового ядра (область однородной фазы, обладающая контролируемыми и управляемыми параметрами) является перспективным способом модуляции распределения интенсивности прошедшего пучка.

Приведеные формулы профилей поверхности геометрической фазы могут использоваться для анализа и разработки сложных оптических систем фотонных ЖК-устройств, основанных на линейных и (или) центрально-симметричных периодичных распределениях азимутальной ориентации директора ЖК.

Библиографические ссылки

1. Заказнов НП, Кирюшин СИ, Кузичев ВИ. *Теория оптических систем.* 3-е издание. Москва: Машиностроение; 1992. 448 с.

2. Chigrinov VG, Kozenkov VM, Kwok H-S. *Photoalignment of liquid crystalline materials: physics and applications.* Chichester: John Wiley & Sons; 2008. XV, 231 p. DOI: 10.1002/9780470751800.

3. Mahilny U, Trofimova A, Stankevich A, Tolstik A, Murauski A, Muravsky A. New photocrosslinking polymeric materials for liquid crystal photoalignment. *Nonlinear Phenomena in Complex Systems.* 2013;16(1):79–85.

4. Muravsky AA, Murauski AA, Kukhta IN, Photoinduced hole dipoles' mechanism of liquid crystal photoalignment. *Applied Optics.* 2020;59(17):5102–5107. DOI: 10.1364/AO.392068.

5. Barbero G, Durand G. On the validity of the Rapini – Papoular surface anchoring energy form in nematic liquid crystals. *Journal de Physique.* 1986;47(12):2129–2134. DOI: 10.1051/jphys:0198600470120212900.

6. Faetti S. Azimuthal anchoring energy of a nematic liquid crystal at a grooved interface. *Physical Review A: Covering Atomic, Molecular, and Optical Physics and Quantum Information.* 1987;36(1):408. DOI: 10.1103/PhysRevA.36.408.

7. Tabiryan NV, Serak SV, Nersisyan SR, Roberts DE, Zeldovich BYa, Steeves DM, et al. Broadband waveplate lenses. *Optics Express.* 2016;24(7):7091–7102. DOI: 10.1364/OE.24.007091.

8. Muravsky AA, Murauski AA, Kukhta IN, Yakovleva AS. High anchoring photoalignment material based on new photoinduced hole dipoles' mechanism. *Journal of the Society for Information Display.* 2021;29(11):833–839. DOI: 10.1002/JSID.1020.

9. Chigrinov V, Muravski A, Kwok H-S, Takada H, Akiyama H, Takatsu H. Anchoring properties of photoaligned azo-dye materials. *Physical Review E: Covering Statistical, Nonlinear, Biological, and Soft Matter Physics.* 2003;68(6):061702. DOI: 10.1103/PhysRevE.68.061702.

10. Padmini HN, Rajabi M, Shiyanovskii SV, Lavrentovich OD. Azimuthal anchoring strength in photopatterned alignment of a nematic. *Crystals.* 2021;11(6):675. DOI: 10.3390/cryst11060675.

11. Muravsky A, Murauski A. 40.3: Effect of birefringent alignment layer on azimuthal anchoring energy measurement. *SID International Symposium Digest of Technical Papers.* 2021;52(S2):497–499. DOI: 10.1002/sdtp.15176.

12. Hecht E. *Optics.* 4th edition. San Francisco: Addison-Wesley; 2002. VI, 698 p.

13. Marrucci L, Manzo C, Paparo D. Optical spin-to-orbital angular momentum conversion in inhomogeneous anisotropic media. *Physical Review Letters.* 2006;96(16):163905. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.163905.

14. Barboza R, Bortolozzo U, Clerc MG, Residori S. Berry phase of light under Bragg reflection by chiral liquid-crystal media. *Physical Review Letters.* 2016;117(5):053903. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.053903.

15. Oh C, Escuti MJ. Achromatic polarization gratings as highly efficient thin-film polarizing beamsplitters for broadband light. In: Shaw JA, Tyo JS, editors. *Polarization science and remote sensing III; 2007 August 29–30; San Diego, USA.* Bellingham: SPIE; 2007. p. 668211. (Proceedings of SPIE; volume 6682). DOI: 10.1117/12.735370.

16. Oh C, Escuti MJ. Achromatic diffraction from polarization gratings with high efficiency. *Optics Letters.* 2008;33(20):2287–2289. DOI: https://doi.org/10.1364/OL.33.002287.

17. Ахраменко ВК, Берёзкина ЛЛ, Ильинкова НИ, Кашевский ВВ, Крыленко НИ, Прохорович МА и др. *Высшая математика. Часть 1. Аналитическая геометрия. Анализ функции одной переменной.* Абрашина-Жадаева НГ, Русак ВН, редакторы. Минск: БГУ; 2013. 359 с.

18. Zheng Shuang, Wang Jian. Measuring orbital angular momentum (OAM) states of vortex beams with annular gratings. *Scientific Reports.* 2017;7:40781. DOI: 10.1038/srep40781.

19. Franke-Arnold S, Radwell N. Light served with a twist. *Optics and Photonics News.* 2017;28(6):28–35. DOI: 10.1364/OPN.28.6.000028.

20. Slussarenko S, Murauski A, Du T, Chigrinov V, Marrucci L, Santamato E. Tunable liquid crystal *q*-plates with arbitrary topological charge. *Optics Express.* 2011;19(5):4085–4090. DOI: 10.1364/OE.19.004085.

21. Melnikova E, Gorbach D, Slussarenko S Sr, Muravsky A, Tolstik A, Slussarenko S Jr. Liquid-crystal *q*-plates with a phase core to generation vortex beams with controllable number of singularities. *Optics Communications.* 2022;522:128661. DOI: 10.1016/j.optcom.2022.128661.

References

1. Zakaznov NP, Kiryushin SI, Kuzichev VI. *Teoriya opticheskikh sistem* [Theory of optical systems]. 3rd edition. Moscow: Mashinostroenie; 1992. 448 p. Russian.

2. Chigrinov VG, Kozenkov VM, Kwok H-S. *Photoalignment of liquid crystalline materials: physics and applications.* Chichester: John Wiley & Sons; 2008. XV, 231 p. DOI: 10.1002/9780470751800.

3. Mahilny U, Trofimova A, Stankevich A, Tolstik A, Murauski A, Muravsky A. New photocrosslinking polymeric materials for liquid crystal photoalignment. *Nonlinear Phenomena in Complex Systems.* 2013;16(1):79–85.

4. Muravsky AA, Murauski AA, Kukhta IN, Photoinduced hole dipoles' mechanism of liquid crystal photoalignment. *Applied Optics.* 2020;59(17):5102–5107. DOI: 10.1364/AO.392068.

5. Barbero G, Durand G. On the validity of the Rapini – Papoular surface anchoring energy form in nematic liquid crystals. *Journal de Physique.* 1986;47(12):2129–2134. DOI: 10.1051/jphys:0198600470120212900.

6. Faetti S. Azimuthal anchoring energy of a nematic liquid crystal at a grooved interface. *Physical Review A: Covering Atomic, Molecular, and Optical Physics and Quantum Information.* 1987;36(1):408. DOI: 10.1103/PhysRevA.36.408.

7. Tabiryan NV, Serak SV, Nersisyan SR, Roberts DE, Zeldovich BYa, Steeves DM, et al. Broadband waveplate lenses. *Optics Express.* 2016;24(7):7091–7102. DOI: 10.1364/OE.24.007091.

8. Muravsky AA, Murauski AA, Kukhta IN, Yakovleva AS. High anchoring photoalignment material based on new photoinduced hole dipoles' mechanism. *Journal of the Society for Information Display.* 2021;29(11):833–839. DOI: 10.1002/JSID.1020.

9. Chigrinov V, Muravski A, Kwok H-S, Takada H, Akiyama H, Takatsu H. Anchoring properties of photoaligned azo-dye materials. *Physical Review E: Covering Statistical, Nonlinear, Biological, and Soft Matter Physics.* 2003;68(6):061702. DOI: 10.1103/PhysRevE.68.061702.

10. Padmini HN, Rajabi M, Shiyanovskii SV, Lavrentovich OD. Azimuthal anchoring strength in photopatterned alignment of a nematic. *Crystals.* 2021;11(6):675. DOI: 10.3390/cryst11060675.

11. Muravsky A, Murauski A. 40.3: Effect of birefringent alignment layer on azimuthal anchoring energy measurement. *SID International Symposium Digest of Technical Papers.* 2021;52(S2):497–499. DOI: 10.1002/sdtp.15176.

12. Hecht E. *Optics.* 4th edition. San Francisco: Addison-Wesley; 2002. VI, 698 p.

13. Marrucci L, Manzo C, Paparo D. Optical spin-to-orbital angular momentum conversion in inhomogeneous anisotropic media. *Physical Review Letters.* 2006;96(16):163905. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.163905.

14. Barboza R, Bortolozzo U, Clerc MG, Residori S. Berry phase of light under Bragg reflection by chiral liquid-crystal media. *Physical Review Letters.* 2016;117(5):053903. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.053903.

15. Oh C, Escuti MJ. Achromatic polarization gratings as highly efficient thin-film polarizing beamsplitters for broadband light. In: Shaw JA, Tyo JS, editors. *Polarization science and remote sensing III; 2007 August 29–30; San Diego, USA.* Bellingham: SPIE; 2007. p. 668211. (Proceedings of SPIE; volume 6682). DOI: 10.1117/12.735370.

16. Oh C, Escuti MJ. Achromatic diffraction from polarization gratings with high efficiency. *Optics Letters.* 2008;33(20):2287–2289. DOI: https://doi.org/10.1364/OL.33.002287.

17. Akhramenko VK, Berezkina LL, Il'inkova NI, Kashevskii VV, Krylenko NI, Prokhorovich MA, et al. *Vysshaya matematika. Chast' 1. Analiticheskaya geometriya. Analiz funktsii odnoi peremennoi* [Higher mathematics. Part 1. Analytic geometry. Analysis of functions of one variable]. Abrashina-Zhadaeva NG, Rusak VN, editors. Minsk: Belarusian State University; 2013. 359 p. Russian.

18. Zheng Shuang, Wang Jian. Measuring orbital angular momentum (OAM) states of vortex beams with annular gratings. *Scientific Reports.* 2017;7:40781. DOI: 10.1038/srep40781.

19. Franke-Arnold S, Radwell N. Light served with a twist. *Optics and Photonics News.* 2017;28(6):28–35. DOI: 10.1364/OPN.28.6.000028.

20. Slussarenko S, Murauski A, Du T, Chigrinov V, Marrucci L, Santamato E. Tunable liquid crystal *q*-plates with arbitrary topological charge. *Optics Express.* 2011;19(5):4085–4090. DOI: 10.1364/OE.19.004085.

21. Melnikova E, Gorbach D, Slussarenko S Sr, Muravsky A, Tolstik A, Slussarenko S Jr. Liquid-crystal *q*-plates with a phase core to generation vortex beams with controllable number of singularities. *Optics Communications.* 2022;522:128661. DOI: 10.1016/j.optcom.2022.128661.

Получена 12.08.2022 / исправлена 19.08.2022 / принята 21.08.2022.
Received 12.08.2022 / revised 19.08.2022 / accepted 21.08.2022.

УДК 528.8

КЛАССИФИКАЦИЯ СОСТОЯНИЙ УСЫХАНИЯ ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ НА ОСНОВЕ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ

А. О. МАРТИНОВ[1)]

[1)]*Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь*

Представлен метод классификации спектров отражения еловой хвои разных категорий здоровья, и проведена оценка качества классификации. Выбраны такие категории здоровья елей, которые включают в себя начальные стадии усыхания, что играет существенную роль для раннего детектирования очагов заболевания, когда затруднена классификация по визуальным критериям средствами дистанционного зондирования Земли. Предложен алгоритм необучаемой классификации и визуализации спектральных данных на основе корреляционного и кластерного анализа. С помощью разработанного программного обеспечения исследованы полученные в лабораторных условиях спектры отражения еловой хвои и интерпретированы результаты. В ходе анализа различных сочетаний параметров внутри предложенного алгоритма, а также комбинаций отдельных компонент алгоритма с известными методами классификации определена наиболее эффективная комбинация параметров и методов классификации (проекция спектров в пространство главных компонент, устранение влияния первой главной компоненты на спектры, метрика связывания кластеров Уорда и стандартизированная евклидова метрика для вычисления спектрального расстояния) для детектирования разных стадий заболевания елей. Ее использование позволило повысить показатель качества классификации *F-score* для 2-й категории здоровья (наиболее важная категория для задачи обнаружения усыхания на ранних стадиях) до 70,59 %.

Ключевые слова: спектр отражения; еловая хвоя; усыхание; метод главных компонент; классификация.

Благодарность. Автор благодарит сотрудников отдела аэрокосмических исследований Института прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ И. И. Бручковского, О. О. Силюк, Г. С. Литвиновича, А. А. Ломако, В. В. Станчика, С. И. Гуляеву за создание гониофотометра для измерения отражательных характеристик хвои, а также Л. В. Катковского за научную консультацию. Работа выполнена при поддержке Всемирной федерации ученых.

CLASSIFICATION OF NORWAY SPRUCE DRYING STATES ON THE BASIS OF REFLECTION SPECTRA

A. O. MARTINOV [a]

[a]*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University, 7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus*

The article is devoted to the development of a method for classifying the reflection spectra of spruce needles of different health categories and assessing the quality of the classification. Such health categories of spruces have been chosen that include the initial stages of drying out, which is essential for early detection of disease foci, but makes it difficult to classify according to visual criteria by means of remote sensing of the Earth. An algorithm for untrained classification and visualisation of spectral data based on correlation and cluster analysis is proposed. The reflection spectra of spruce needles obtained under laboratory conditions were studied and the results were interpreted using the developed software. The analysis of various combinations of parameters within the proposed algorithm, as well as combinations of individual components of the algorithm with known classification methods, made it possible to determine the most effective combination of parameters and classification methods (projection of spectra into the space of principal components, elimination of the influence of the

Образец цитирования:
Мартинов АО. Классификация состояний усыхания ели обыкновенной на основе спектров отражения. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022; 3:26–38.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-26-38

For citation:
Martinov AO. Classification of Norway spruce drying states on the basis of reflection spectra. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:26–38. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-26-38

Автор:
Антон Олегович Мартинов – кандидат физико-математических наук; научный сотрудник лаборатории оптико-физических измерений.

Author:
Anton O. Martinov, PhD (physics and mathematics); researcher at the laboratory of optical and physical measurements.
antonmartenov@gmail.com
https://orcid.org/0000-0001-6871-1173

first principal component on spectra, the Ward cluster linking metric and the standardised Euclidean metric for calculating the spectral distance) for detection of different stages of spruce disease. Its use to made it possible to increase the *F-score* classification quality indicator for the 2nd health category (the most important category for the task of detecting drying in the early stages) up to 70.59 %.

Keywords: reflection spectrum; spruce needles; drying; principal component analysis; classification.

Acknowledgements. The author thanks the employees of the department of aerospace research of the A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University I. I. Bruchkouski, V. A. Siliuk, H. S. Litvinovich, A. A. Lamaka, V. V. Stanchuk, S. I. Guliaeva for the creation of a goniophotometer for measuring the reflective spectra of needles, as well as L. V. Katkovsky for scientific advice. The work was supported by World Federation of Scientists.

Введение

В конце XX в. в странах Северного полушария началось крупномасштабное ухудшение санитарного состояния еловых лесов [1]. В последнее время все большее внимание уделяется естественным стрессовым факторам [2], к которым, например, относится заражение жуком-короедом. Для определения масштабов и динамики изменения санитарного состояния лесов необходимы их мониторинг и классификация на категории здоровья. Подобная классификация выполняется с помощью визуального наземного осмотра дерева [3]. Однако для масштабного мониторинга состояния лесов требуются иные подходы. Одним из таких подходов является дистанционное зондирование Земли (ДЗЗ). В ряде работ применяется классификация крон елей по RGB-изображениям и мультиспектральным изображениям, полученным посредством ДЗЗ [4–8]. Но, несмотря на использование нескольких категорий здоровья (в большинстве указанных работ в качестве них выбраны ели с зеленой кроной, усохшие ели без хвои и 1–2 промежуточных состояния с ярко выраженными признаками усыхания в виде рыжей кроны), классификация елей на такие категории здоровья как экспертными методами на основе изображений, так и программными средствами с применением различных алгоритмов не представляет особой сложности. Разработка компьютерных алгоритмов определения настолько разных категорий здоровья елей направлена на приближение точности автоматического классификатора к 100 % (в работе [4] удалось превысить точность 90 %). С точки зрения практического использования материалов лесопатологического мониторинга интерес представляет картирование лесных экосистем по иным категориям здоровья. В частности, широкое применение получила следующая шкала категорий здоровья хвойных деревьев: 1-я категория – без признаков ослабления (крона деревьев густая, хвоя зеленая, блестящая); 2-я категория – ослабленные (крона ажурная, хвоя зеленая или светло-зеленая, усыхание отдельных ветвей); 3-я категория – сильно ослабленные (крона сильно ажурная, хвоя бледно-зеленая или матовая, усыхание до 2/3 кроны); 4-я категория – усыхающие (крона сильно ажурная, хвоя желтоватая или желто-зеленая, осыпается); 5-я категория – свежий сухостой; 6-я категория – старый сухостой[1]. Особый интерес представляют первые четыре категории. Определение усыхания на раннем этапе позволяет принять превентивные меры по предотвращению распространения заражения, например, жуком-короедом. Изображения первых четырех категорий здоровья деревьев, выделенных по результатам проведенных совместно с лесопатологом полевых измерений, представлены на рис. 1.

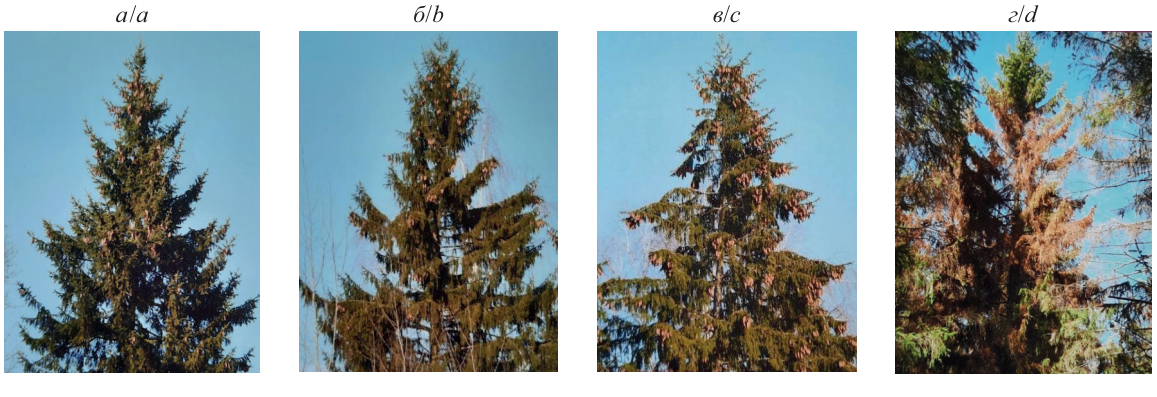


Рис. 1. Внешний вид разных категорий здоровья елей:
а – 1-я категория; *б* – 2-я категория; *в* – 3-я категория; *г* – 4-я категория

Fig. 1. Appearance of different health categories of spruces:
a – 1st category; *b* – 2nd category; *c* – 3rd category; *d* – 4th category

[1]Санитарные правила в лесах Российской Федерации : утв. Рослесхозом 18.05.1992 : в ред. от 20.01.1995. М. : ВНИИЦлесресурс, 1998. 25 с.

Как видно из рис. 1, первые три категории трудноразличимы визуально (часто определяются по другим признакам, например по повышенному выделению смолы на стволе дерева), только четвертая категория отличается наличием участков с рыжей хвоей. В связи с этим в данной работе было предложено анализировать спектры отражения еловой хвои, чтобы исключить возможную потерю информации в отдельных широких спектральных полосах мультиканального изображения.

Материалы и методы исследования

Классификации елей по летным данным должно предшествовать исследование, включающее в себя тщательный отбор образцов, их спектрометрирование, разработку методов и алгоритмов классификации и анализ результатов. Сначала путем наземных измерений с участием лесопатолога отбирались и классифицировались по степени усыхания ели. Затем с крон этих елей собирались образцы хвои. После этого проводилось спектрометрирование собранных образцов с помощью автоматизированного лабораторного гониофотометра, который позволяет измерять коэффициент отражения исследуемого образца со спектральным разрешением 1,5–2,9 нм в диапазоне 400–1050 нм и спектральным разрешением 10 нм в диапазоне 1000–2500 нм [9]. В результате лабораторных измерений были получены 356 спектров хвои ели обыкновенной в диапазоне 400–870 нм, каждому из которых присвоена одна из четырех категорий здоровья. Полученный набор спектров использован для разработки и апробации алгоритма классификации в данной работе.

Алгоритм классификации спектральных данных. Для анализа близких спектров отражения, какими являются спектры хвои елей, разработан алгоритм классификации на основе методов главных компонент, корреляционного и кластерного анализа, предлагающий наглядный способ визуализации классов. Структурная схема разработанного алгоритма классификации приведена на рис. 2. Этапы 4 и 7 обработки представлены на рис. 3.

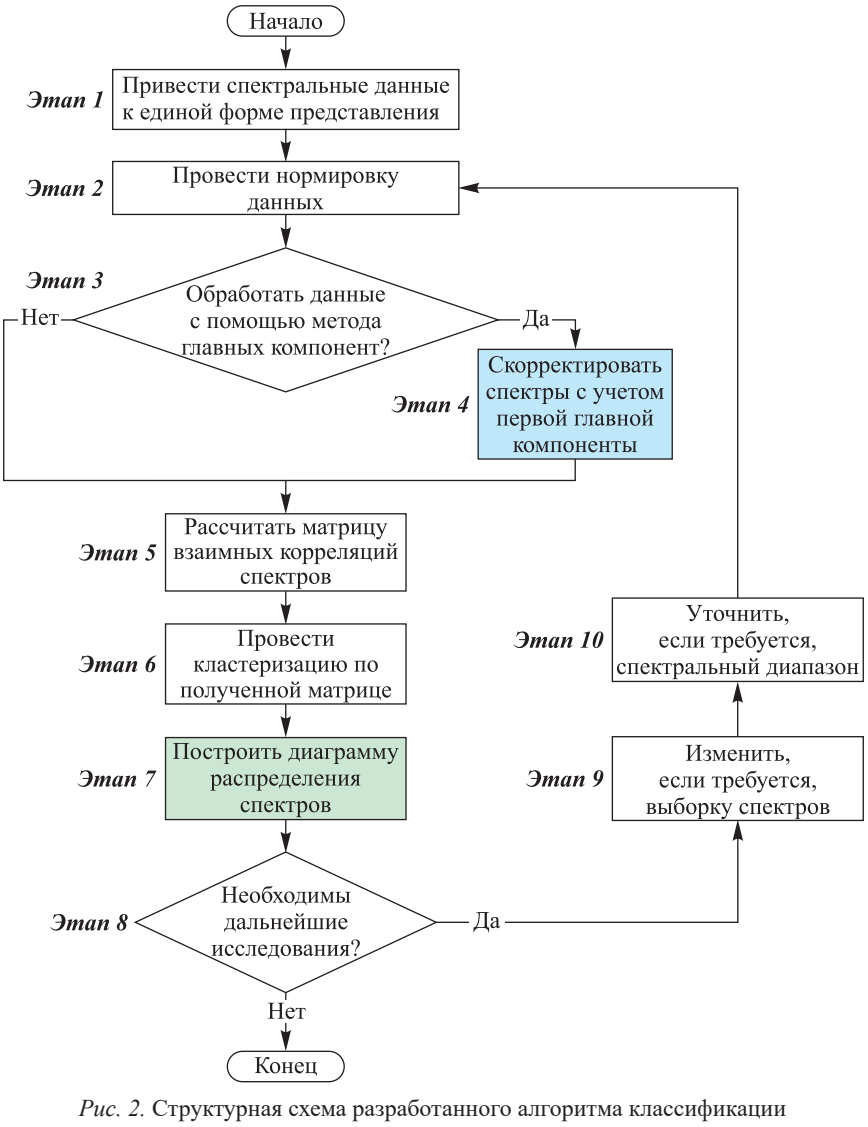


Рис. 2. Структурная схема разработанного алгоритма классификации

Fig. 2. Block diagram of the developed classification algorithm

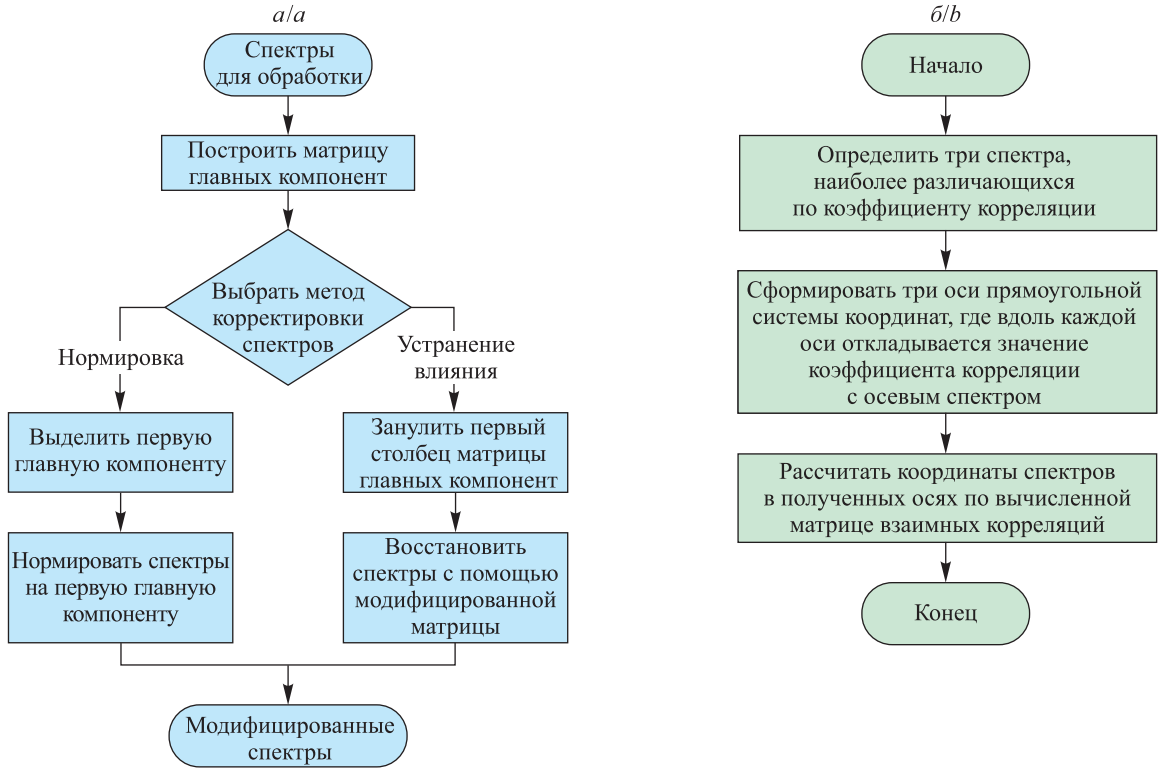


Рис. 3. Структурные схемы процедур корректировки спектров
с учетом первой главной компоненты (*а*) и построения диаграммы распределения спектров (*б*)

Fig. 3. Structural schemes of the procedures of correction of the spectra
taking into account the first principal component (*a*) and spectrum distribution diagram formation (*b*)

Рассмотрим основные этапы алгоритма (этапы 1–8 на рис. 2).

Этап 1. Переход к экспериментальным отсчетам спектров в общей системе спектральных каналов посредством интерполяции. Данные (коэффициенты отражения) хранятся в матрице, в столбцах которой располагаются номера спектров, а в строках – номера спектральных каналов.

Этап 2. Проведение нормировки спектров в целях устранения различий в абсолютных значениях спектральной выборки. Для этого из каждого спектра вычитается выборочное среднее этого спектра и результат делится на среднеквадратическое отклонение:

$$x'_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{X}_j}{\sigma\left(X_j\right)},$$

где $i = \overline{1, K}$ – номер спектрального канала; $j = \overline{1, N}$ – номер спектра; K – количество длин волн; N – количество спектров; $\bar{X}_j$ – математическое ожидание j-го спектра; $\sigma\left(X_j\right)$ – среднеквадратическое отклонение для j-го спектра.

Этап 3. Принятие решения, требуется ли производить обработку данных с помощью метода главных компонент. Если в текущей выборке спектры имеют схожую форму (коэффициент корреляции более 0,9), то будет целесообразно ее провести.

Этап 4. Корректировка спектров с учетом первой главной компоненты (описание данного этапа см. ниже).

Этап 5. Расчет матрицы взаимных корреляций спектров. Так как у спектральных кривых основную роль играет форма кривой [10], то в качестве критерия сравнения спектров была выбрана корреляция. Коэффициент корреляции двух спектральных кривых X и Y рассчитывается по формуле

$$r_{XY} = \frac{\mathrm{cov}_{XY}}{\sigma_X \sigma_Y} = \frac{\sum\limits_{i=1}^{K}\left(X_i - \bar{X}\right)\left(Y_i - \bar{Y}\right)}{\sqrt{\sum\limits_{i=1}^{K}\left(X_i - \bar{X}\right)^2 \sum\limits_{i=1}^{K}\left(Y_i - \bar{Y}\right)^2}}, \; \bar{X} = \frac{1}{K}\sum_{i=1}^{K} X_i, \; \bar{Y} = \frac{1}{K}\sum_{i=1}^{K} Y_i,$$

где K – количество спектральных каналов; X и Y – сравниваемые спектры. Полученный коэффициент корреляции определяет сходство формы спектров. Для сравнения спектров строится матрица взаимных корреляций размера $N \times N$ с элементами r_{ij} – коэффициентами корреляции i-го и j-го спектров.

Этап 6. Проведение кластеризации по полученной матрице. Кластеризуются объекты со схожими спектральными кривыми, а значит, и физическими свойствами. Для кластеризации используется иерархический агломеративный метод [11]. Преимущество иерархических методов кластеризации заключается в их наглядности. Важным параметром кластеризации является выбор метрики связывания кластеров (*linkage*) и метрики определения степени сходства спектров (*distance*).

Этап 7. Построение диаграммы (визуализация) распределения спектров (описание данного этапа см. ниже).

Этап 8. Оценка результатов кластеризации и принятие решения о необходимости дальнейших исследований. Это позволяет провести классификацию и использовать полученные результаты для разграничения разных категорий здоровья. По расположению спектров на диаграмме можно сделать вывод о принадлежности неизвестного спектра к определенной категории здоровья елей.

Корректировка спектров с учетом первой главной компоненты (см. рис. 3, *а*). Метод главных компонент [12] преобразовывает систему зависимых между собой значений *длина волны – коэффициент отражения* к системе статистически независимых главных компонент, на которые со своими весовыми коэффициентами можно разложить каждый из исходных спектров. Можно предположить, что каждая главная компонента является отображением независимых свойств снимаемых объектов в исследуемой спектральной области. Первая главная компонента вносит максимальный вклад в объяснение дисперсии выборки.

Матрица главных компонент **Z** строится на основе матрицы весовых коэффициентов $\mathbf{A} = \left\{a_{ij}\right\}$, $i = \overline{1, N}$, $j = \overline{1, N}$, учитывающих тесноту связи между исходными признаками **X** (нормированными спектрами) и главными компонентами:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{XA}, \tag{1}$$

где матрица $\mathbf{X} = \left\{x_{ij}\right\}$, $i = \overline{1, K}$, $j = \overline{1, N}$ (K – количество длин волн; N – количество спектров). Элементы матрицы **A** рассчитываются с использованием аппарата матричной алгебры.

Первый способ корректировки спектров состоит в том, что все спектры нормируются на первую главную компоненту. Происходит это следующим образом. Находится спектр первой главной компоненты Z_1. Он нормируется от 0 до 1 ($Z_{1\text{norm}}$). Модифицированные спектры x' рассчитываются по формуле

$$x'_{ij} = x_{ij}\left(1 - Z_{1\text{norm}_i}\right),$$

где x_{ij} – значение в i-м канале j-го спектра; $Z_{1\text{norm}_i}$ – значения нормированной первой главной компоненты в i-м канале.

Второй способ корректировки спектров заключается в занулении столбца первой главной компоненты в матрице **Z** и восстановлении по ней модифицированных спектров:

$$\mathbf{X}' = \mathbf{Z}'\mathbf{A}^{-1}, \tag{2}$$

где $\mathbf{X}'$ – модифицированная матрица спектров; $\mathbf{Z}'$ – модифицированная матрица главных компонент.

Построение диаграммы распределения спектров (см. рис. 3, *б*). По коэффициентам корреляции (1) определяются три наиболее различающихся спектра. Сначала в выражении (1) находится минимальный элемент матрицы $r_{s,t}$, s-й и t-й спектры являются двумя из трех искомых спектров. Для выбора третьего спектра вводится функция

$$A = r_{k,s} + r_{k,t},\ k = \overline{1, N}.$$

Номером третьего искомого спектра будет значение индекса k, при котором функция достигает своего минимального значения. Три найденных таким образом спектра используются для формирования трех осей прямоугольной системы координат. Для отображения в этой трехмерной системе координат точек, соответствующих всем остальным спектрам выборки, вдоль каждой из осей откладываются значения коэффициента корреляции текущего спектра с соответствующим осевым спектром. Таким образом, матрица взаимных корреляций определяет координаты спектров в указанной трехмерной системе координат. На расположение спектра влияет степень его сходства с тремя спектрами, выбранными для формирования осей.

Разработанное программное обеспечение. Алгоритм классификации по спектральным данным был реализован на языке Matlab в виде программного обеспечения, позволяющего пользователю проводить анализ спектральных данных с помощью удобного графического интерфейса (рис. 4). Кроме разработанного алгоритма классификации в программном обеспечении имеется и другой функционал. В частности, вместо представления данных в осях коэффициентов корреляции добавлено представление спектров в проекционном пространстве первых трех главных компонент. Такое преобразование доступно как для исходных нормированных спектров, так и для модифицированных с помощью устранения влияния первой главной компоненты спектров. Стоит отметить, что главные компоненты в разработанном алгоритме и главные компоненты в данном проекционном пространстве – разные понятия. Разложение на главные компоненты в обоих случаях выполняется по одной и той же матрице спектров, но в одном из случаев она транспонированная, так как имеются принципиальные отличия в том,

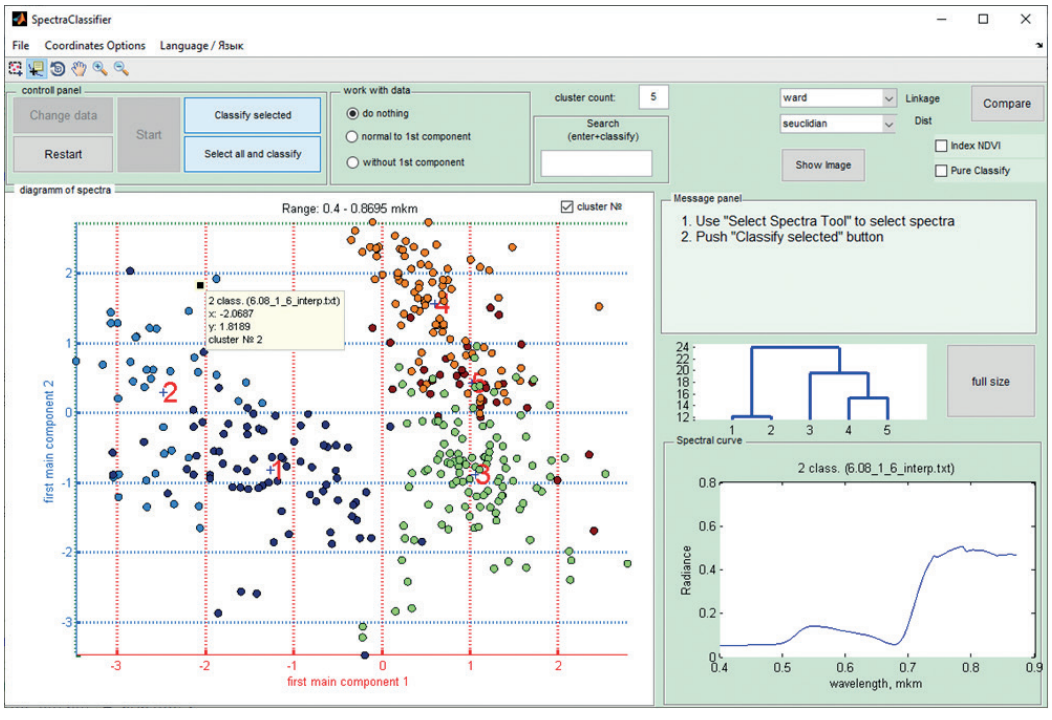


Рис. 4. Пользовательский интерфейс разработанного программного обеспечения для анализа спектральных данных

Fig. 4. User interface of the developed software for spectral data analysis

что именно (строки или столбцы) отвечает за признаки, а что отвечает за объекты. В зависимости от выбранных настроек классификация будет выполняться по разным критериям. При выборе системы координат, основанной на коэффициентах корреляции, классификация будет осуществляться по алгоритму, представленному на рис. 2. При выборе системы координат, основанной на первых трех главных компонентах, классификация будет выполняться по проекциям спектров на три главные компоненты. Кроме того, в разработанном программном обеспечении добавлена возможность проведения «чистой» классификации, которая осуществляется только по нормированным (этап 2 алгоритма) спектральным кривым, прошедшим или не прошедшим устранение влияния первой главной компоненты. Также реализован расчет вегетационного индекса NDVI [13].

Результаты и их обсуждение

Исходная выборка включала 356 спектров отражения еловой хвои в диапазоне 400–870 нм, каждому из которых была присвоена одна из четырех категорий здоровья. Если представить всю спектральную выборку в виде проекций на главные компоненты, то можно увидеть два выраженных кластера (рис. 5). После анализа данных было найдено объяснение полученной кластерной структуры: часть спектров зарегистрированы с использованием спектрометра в режиме сканирования, а остальные спектры – с применением спектрометра в другом, более быстром, режиме. Однако этот более быстрый режим работы спектрометра предполагает получение двух спектров в смежных диапазонах и их последующую сшивку. Сшивка спектров происходит неидеально и оставляет после себя порог в месте сшивки. Величина этого порога составляет примерно 7 % от максимального значения спектра. Из-за этой особенности спектров на рис. 5 произошла классификация спектральной выборки по методу получения спектров.

С учетом сказанного для дальнейшего анализа были выбраны 212 спектров, полученных спектрометром в режиме сканирования. Стоит отметить, что среди спектров 3-й категории здоровья оказались 7 спектров, которые предположительно (как показали исследования по классификации) принадлежат к трем другим категориям здоровья елей. Вполне возможно, что данные образцы были ошибочно классифицированы лесопатологом ввиду своей сильной схожести с другими классами, поэтому для уменьшения неопределенности классификации указанные 7 образцов 3-й категории здоровья исключены из рассматриваемой выборки. Также были исключены 2 спектра коры еловых ветвей. На рис. 6 представлены визуализация спектров хвои в осях коэффициентов корреляции после устранения влияния первой главной компоненты (см. рис. 6, *а*) и визуализация спектров хвои в осях главных компонент (см. рис. 6, *б*). Основные характеристики спектральной выборки (среднеквадратичное отклонение (СКО), средние спектры по классам) представлены на рис. 7.

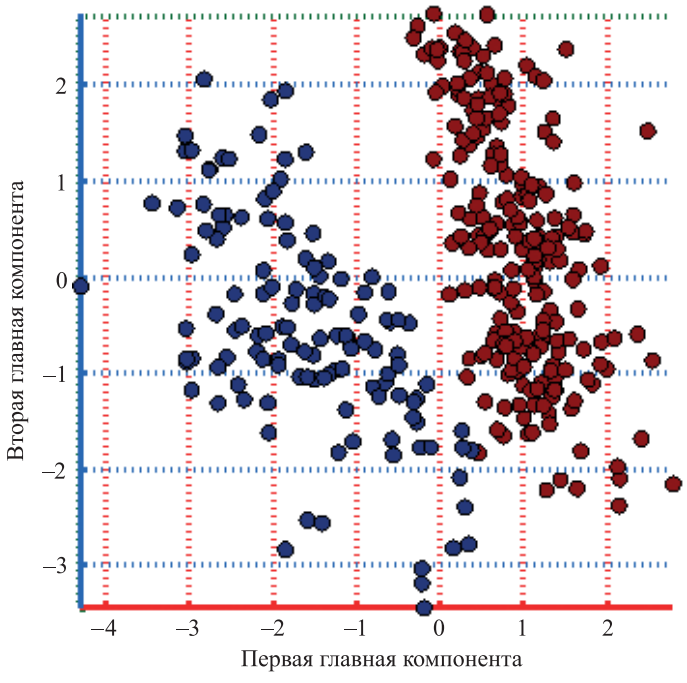


Рис. 5. Первичная классификация всей лабораторной спектральной выборки. Здесь и далее разные цвета соответствуют разным автоматически выделенным классам

Fig. 5. Primary classification of the entire laboratory spectral sample. Here and below different colours correspond to different automatically defined classes

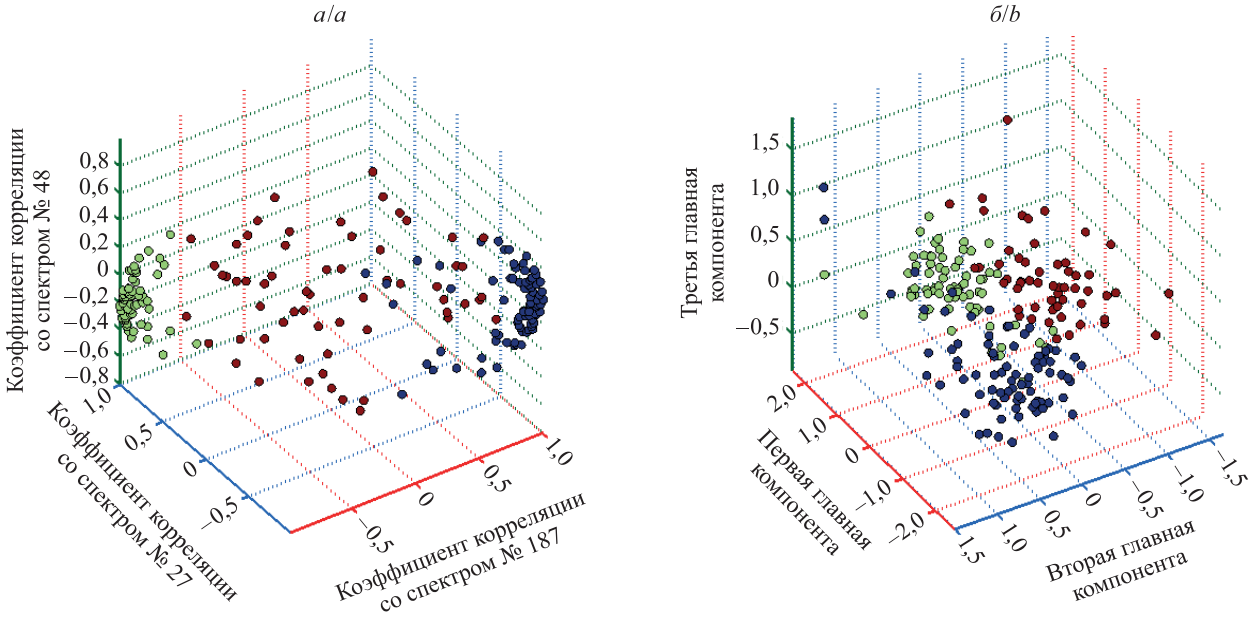


Рис. 6. Спектры хвои в осях коэффициентов корреляции с выполненным устранением влияния первой главной компоненты (*а*) и в осях главных компонент (*б*)

Fig. 6. Spectra of needles in the axes of the correlation coefficients with the elimination of the influence of first principal component (*a*) and in the axes of principal components (*b*)

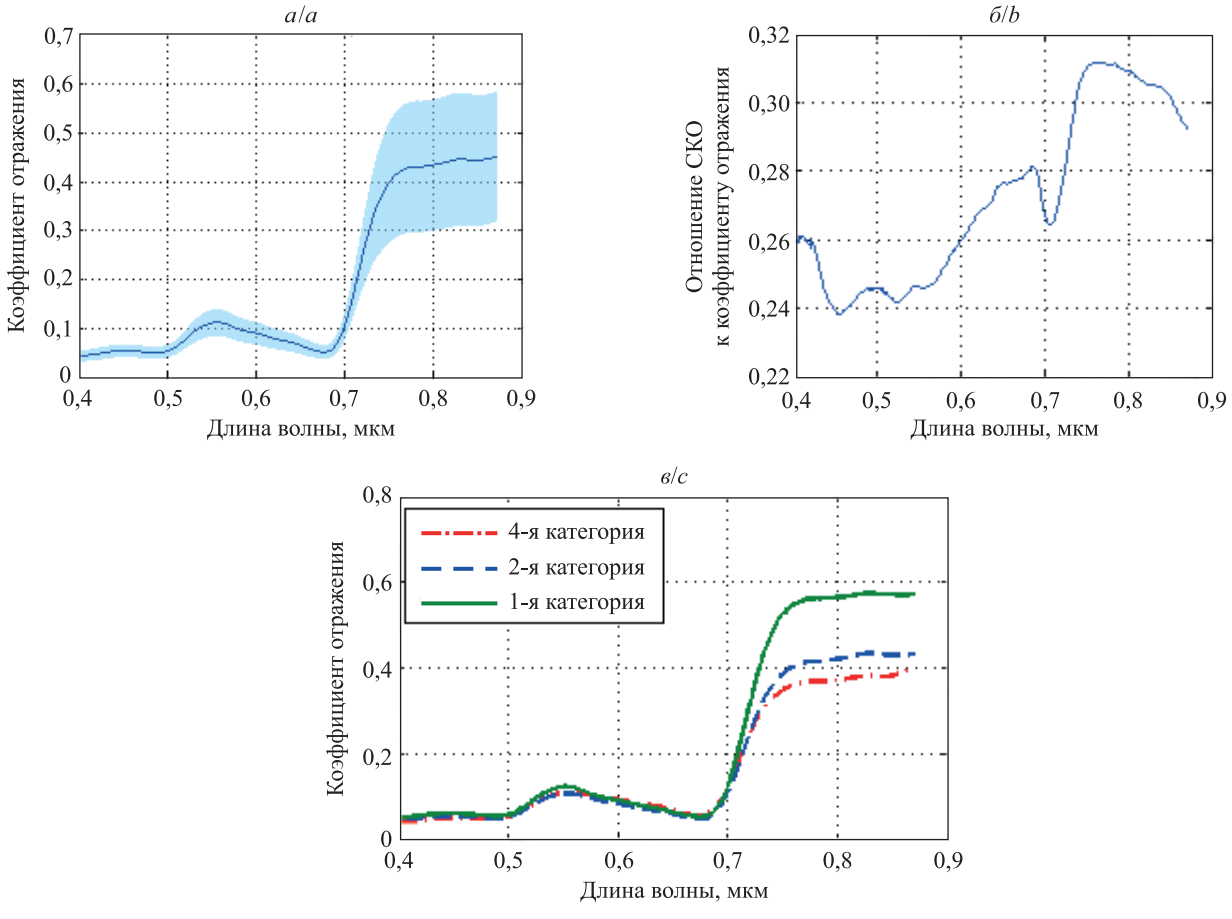


Рис. 7. График среднего спектра коэффициентов отражения 203 типичных образцов хвои (голубая область характеризует СКО) (*а*), график отношения СКО к коэффициентам отражения среднего спектра всех образцов (*б*) и графики средних спектров отражения трех категорий здоровья елей (*в*)

Fig. 7. Graph of the average spectrum of reflectances of 203 typical samples of needles (the blue area characterises the standard deviation) (*a*), graph of the ratio of the standard deviation to the reflection coefficients of the average spectrum of all samples (*b*) and graphs of mean reflectance spectra of three health categories of spruces (*c*)

По значениям СКО на рис. 7, *а*, и отношению СКО к коэффициентам отражения на рис. 7, *б*, можно сделать вывод, что максимальная изменчивость исследуемых спектров наблюдается в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне (0,75–0,87 мкм). В видимом же диапазоне наибольшее значение СКО соответствует зеленой области, а именно 0,55 мкм. Средние спектры разных категорий здоровья (см. рис. 7, *б*) демонстрируют максимальное различие в ближнем ИК-диапазоне, однако в этом же диапазоне каждая из категорий здоровья имеет наибольшее СКО (около 0,10–0,15). Само различие между значениями средних спектров в ближнем ИК-диапазоне принимает значение от 0,05 (для 2-й и 4-й категорий) до 0,17 (для 1-й и 4-й категорий), или 12 и 34 % соответственно. На основании этого можно предположить, что классы спектров хвои, определенные путем визуального осмотра, являются частично пересекающимися и трудноразличимыми.

Результаты классификации. Для оценки точности разбиения на классы предложено использовать численные характеристики качества классификации. Для каждого класса строится матрица ошибок, с помощью которой можно определить число предсказаний классификатора *true positive* (TP), *true negative* (TN), *false positive* (FP) и *false negative* (FN) [14]. На основе этих показателей рассчитываются следующие основные метрики оценки качества классификации: *accuracy*, *precision*, *recall* и *F-score*. Данные метрики принимают значения от 0 до 1 (или от 0 до 100 %). Наиболее полно описывающей качество классификации считается метрика *F-score*, которая представляет собой гармоническое среднее между метриками *precision* и *recall*.

Приведем комбинации отдельных компонент разработанного алгоритма с известными методами классификации [11–13], для которых выполнялись сравнения:

- PCA – do nothing – ward – euclidian;
- PCA – do nothing – ward – seuclidian;
- PCA – pure – do nothing – ward – euclidian;

- PCA – pure – do nothing – ward – seuclidian;
- PCA – pure – without 1st – ward – seuclidian – 700–869.5 nm;
- Corr – do nothing – ward – seuclidian;
- Corr – do nothing – ward – cityblock;
- Corr – do nothing – ward – correlation;
- Corr – without 1st – ward – seuclidian;
- Corr – without 1st – ward – cityblock;
- Corr – without 1st – ward – chebyshev;
- Corr – without 1st – ward – cosine;
- Corr – without 1st – ward – correlation;
- Corr – without 1st – ward – spearman;
- Corr – pure – without 1st – ward – euclidian;
- Corr – pure – without 1st – ward – seuclidian;
- Corr (only 3 values) – without 1st – ward – euclidian (классификация проводилась только по трем коэффициентам корреляции с осевыми спектрами);
- Index NDVI – ward – euclidian.

Для простоты восприятия используемые компоненты, метрики и методы включены в название. Метки «PCA» и «Corr» отвечают выбранному способу представления системы координат (главные компоненты и корреляции соответственно), а метки «do nothing» и «without 1st» показывают, устранено ли влияние первой главной компоненты (по формуле (2)) у спектров выборки. Метка «pure» означает, что была включена «чистая» классификация. Две последние метки отражают метрику связывания кластеров и метрику определения степени сходства спектров. Указанный диапазон длин волн или вегетационный индекс означает, что спектральный диапазон соответствующе изменен или что использована классификация по значению соответствующего индекса для каждого спектра.

Рассчитанные метрики для оценки точности результатов классификации с разными вариантами настроек представлены в таблице. Названия численных характеристик качества классификации указаны на английском языке с целью избежать искажения смысла при переводе общепринятых (в том числе и в русскоязычной литературе) англоязычных терминов.

Оценка точности классификации
Estimation of classification accuracy

Категория здоровья	Показатели качества классификации							
	TP	TN	FP	FN	*Accuracy*, %	*Precision*, %	*Recall*, %	*F-score*, %
PCA – do nothing – ward – euclidian								
1	42	130	21	8	85,57	66,67	84,00	74,34
2	44	105	28	24	74,13	61,11	64,71	62,86
4	62	114	4	21	87,56	93,94	74,70	83,22
PCA – do nothing – ward – seuclidian								
1	34	143	8	16	88,06	80,95	68,00	73,91
2	52	101	32	16	76,12	61,90	76,47	68,42
4	66	109	9	17	87,06	88,00	79,52	83,54
PCA – pure – do nothing – ward – euclidian								
1	42	133	18	8	87,06	70,00	84,00	76,36
2	48	106	27	20	76,62	64,00	70,59	67,13
4	62	114	4	21	87,56	93,94	74,70	83,22
PCA – pure – do nothing – ward – seuclidian								
1	49	123	28	1	85,57	63,64	98,00	77,17
2	37	115	18	31	75,62	67,27	54,41	60,16
4	64	113	5	19	88,06	92,75	77,11	84,21
PCA – pure – without 1st – ward – seuclidian – 700–869.5 nm								
1	47	130	21	3	88,06	69,12	94,00	79,66
2	42	124	9	26	82,59	82,35	61,76	70,59
4	67	103	15	16	84,58	81,71	80,72	81,21

Продолжение таблицы
Continuation of the table

Категория здоровья	Показатели качества классификации							
	TP	TN	FP	FN	*Accuracy*, %	*Precision*, %	*Recall*, %	*F-score*, %
Corr – do nothing – ward – seuclidian								
1	40	134	17	10	86,57	70,18	80,00	74,77
2	48	106	27	20	76,62	64,00	70,59	67,13
4	64	113	5	19	88,06	92,75	77,11	84,21
Corr – do nothing – ward – cityblock								
1	41	132	19	9	86,07	68,33	82,00	74,55
2	46	104	29	22	74,63	61,33	67,65	64,34
4	62	114	4	21	87,56	93,94	74,70	83,22
Corr – do nothing – ward – correlation								
1	46	123	28	4	84,08	62,16	92,00	74,19
2	27	118	15	41	72,14	64,29	39,71	49,09
4	69	102	16	14	85,07	81,18	83,13	82,14
Corr – without 1st – ward – seuclidian								
1	46	98	53	4	71,64	46,46	92,00	61,74
2	8	114	19	60	60,70	29,63	11,76	16,84
4	64	107	11	19	85,07	85,33	77,11	81,01
Corr – without 1st – ward – cityblock								
1	43	114	37	7	78,11	53,75	86,00	66,15
2	29	105	28	39	66,67	50,88	42,65	46,40
4	61	115	3	22	87,56	95,31	73,49	82,99
Corr – without 1st – ward – chebyshev								
1	43	97	54	7	69,65	44,33	86,00	58,50
2	8	113	20	60	60,20	28,57	11,76	16,67
4	64	106	12	19	84,58	84,21	77,11	80,50
Corr – without 1st – ward – cosine								
1	46	106	45	4	75,62	50,55	92,00	65,25
2	7	124	9	61	65,17	43,75	10,29	16,67
4	71	95	23	12	82,59	75,53	85,54	80,23
Corr – without 1st – ward – correlation								
1	3	131	20	47	66,67	13,04	6,00	8,22
2	49	83	50	19	65,67	49,49	72,06	58,68
4	66	105	13	17	85,07	83,54	79,52	81,48
Corr – without 1st – ward – spearman								
1	46	95	56	4	70,15	45,10	92,00	60,53
2	2	125	8	66	63,18	20,00	2,94	5,13
4	71	100	18	12	85,07	79,78	85,54	82,56
Corr – pure – without 1st – ward – euclidian								
1	42	133	18	8	87,06	70,00	84,00	76,36
2	48	106	27	20	76,62	64,00	70,59	67,13
4	62	114	4	21	87,56	93,94	74,70	83,22

Окончание таблицы
Ending table

Категория здоровья	Показатели качества классификации							
	TP	TN	FP	FN	*Accuracy*, %	*Precision*, %	*Recall*, %	*F-score*, %
Corr – pure – without 1st – ward – seuclidian								
1	48	123	28	2	85,07	63,16	96,00	76,19
2	37	115	18	31	75,62	67,27	54,41	60,16
4	64	112	6	19	87,56	91,43	77,11	83,66
Corr (only 3 values) – without 1st – ward – euclidian								
1	45	112	39	5	78,11	53,57	90,00	67,16
2	25	108	25	43	66,17	50,00	36,76	42,37
4	62	113	5	21	87,06	92,54	74,70	82,67
Index NDVI – ward – euclidian								
1	24	134	17	26	78,61	58,54	48,00	52,75
2	44	103	30	24	73,13	59,46	64,71	61,97
4	74	106	12	9	89,55	86,05	89,16	87,57

По результатам оценки качества классификации наиболее успешной (по значениям показателя *F-score*) является комбинация PCA – pure – without 1st – ward – seuclidian – 700–869.5 nm. Устранение влияния первой главной компоненты у спектров, а также сужение спектрального интервала до области, в которой вариативность спектров выборки является максимальной, позволили достичь наибольших значений показателя *F-score*, в том числе для 2-й категории здоровья елей, что имеет важнейшее значение для практических задач детектирования лесопатологий. От точности определения начального этапа усыхания зависит скорость реагирования на зарождающиеся очаги усыхания, а в случае, например, заражения жуком-короедом скорость реагирования чрезвычайно важна для предотвращения его распространения.

На рис. 8 показан результат классификации в осях главных компонент спектров, у которых выполнена предобработка по устранению влияния первой главной компоненты.

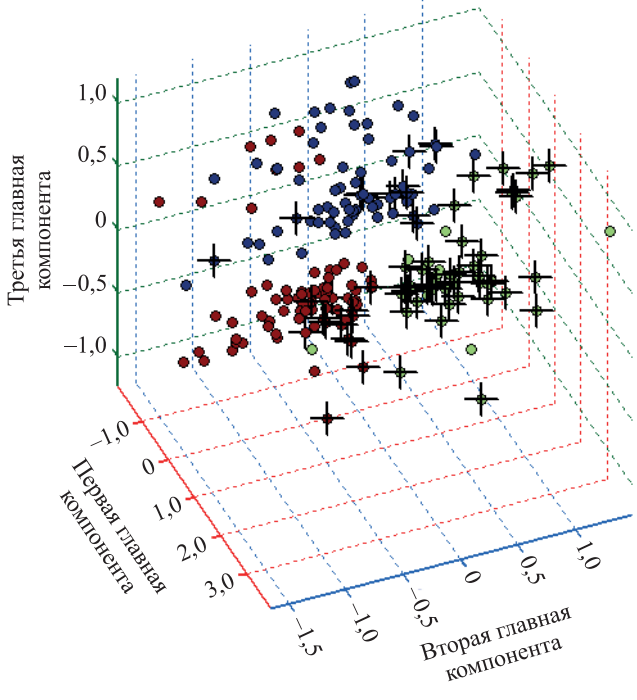


Рис. 8. Результат классификации PCA – pure – without 1st – ward – seuclidian – 700–869.5 nm. Синий цвет соответствует 1-й категории здоровья, зеленый – 2-й категории, красный – 4-й категории. Крестиками отмечены спектры, обозначенные лесопатологом как спектры елей 2-й категории здоровья

Fig. 8. Result of the classification PCA – pure – without 1st – ward – seuclidian – 700–869.5 nm. Blue colour corresponds to the 1st health category, green – 2nd category, red – 4th category. The crosses mark the spectra marked by the forest pathologist as the spectra of the 2nd health category of spruces

Выбранные параметры классификации, в том числе сужение до ИК-диапазона спектрального интервала, позволили повысить точность модели классификации в определении всех трех категорий здоровья елей, а особенно 2-й категории (показатель *F-score* увеличился до 70,59 %), по сравнению с точностью, обеспечиваемой другими комбинациями параметров классификации. Показатель *F-score* определения 1-й и 4-й категорий здоровья превышает показатель *F-score* определения 2-й категории (79,66 и 81,21 % против 70,59 % соответственно). Такой результат объясняется явным различием 1-й и 4-й категорий, в то время как 2-я категория здоровья елей определяется уже более проблематично, а также возможностью ошибки интерпретации состояния здоровья лесопатологом.

Заключение

Разработан оригинальный алгоритм классификации спектральных данных, реализованный в виде программного обеспечения, которое дополнено известными методами классификации. С помощью этого программного обеспечения проведен анализ спектральных данных образцов хвои, выполнена классификация с разными комбинациями параметров и осуществлена оценка результатов классификации. На основе этой оценки определена такая комбинация параметров (проекция спектров в пространство главных компонент, устранение влияния первой главной компоненты на спектры, метрика связывания кластеров Уорда и стандартизированная евклидова метрика для вычисления спектрального расстояния), которая обеспечивает максимальное качество классификации среди исследованных комбинаций. Согласно оценке точности классификации добавление предложенного в работе метода по устранению влияния первой главной компоненты спектральной выборки позволило повысить показатель *F-score* для детектирования хвои 2-й категории здоровья с 60,16 до 70,59 %. Определение различия 1-й и 2-й категорий здоровья является очень важной задачей, так как идентификация деревьев с начальными признаками угнетения необходима для детектирования возникающих очагов усыхания еловых лесов на самых ранних стадиях. Анализ лабораторных данных с использованием наиболее эффективной комбинации параметров и методов классификации позволяет решить подобную задачу. Следующая задача, которая из нее вытекает, – анализ спектров, получаемых в процессе натурных измерений с помощью беспилотного летательного аппарата.

Библиографические ссылки

1. Иванов ВП, Глазун ИН, Шелухо ВП, Смирнов СИ, Нартов ДИ. Усыхание еловых лесов – проблема регионов. В: *Лес XXI века. Тезисы докладов Международной практической конференции; 20–24 октября 2005 г.; Брянск, Россия*. Брянск: Брянский государственный технический университет; 2005. с. 42.

2. Манько ЮИ, Гладкова ГА. Массовое усыхание пихтово-еловых лесов на российском Дальнем Востоке: основные итоги изучения. *Комаровские чтения*. 2003;49:131–171.

3. Звягинцев ВБ, Блинцов АИ, Козел АВ, Кухта ВН, Сазонов АА, Середич МО и др. *Защита леса*. Минск: Белорусский государственный технологический университет; 2019. 164 с.

4. Safonova A, Tabik S, Alcaraz-Segura D, Rubtsov A, Maglinets Yu, Herrera F. Detection of fir trees (*Abies sibirica*) damaged by the bark beetle in unmanned aerial vehicle images with deep learning. *Remote Sensing*. 2019;11(6):643. DOI: 10.3390/rs11060643.

5. Санников ПЮ, Андреев ДН, Бузмаков СА. Выявление и анализ сухостоя при помощи беспилотного летательного аппарата. *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*. 2018;15(3):103–113. DOI: 10.21046/2070-7401-2018-15-3-103-113.

6. Девятова НВ, Ершов ДВ. Съемка MODIS/TERRA в мониторинге вспышек массового размножения очагов насекомых-вредителей. *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*. 2005;2(2):262–266.

7. White JC, Wulder MA, Brooks D, Reich R, Wheate RD. Detection of red attack stage mountain pine beetle infestation with high spatial resolution satellite imagery. *Remote Sensing of Environment*. 2005;96(3–4):340–351. DOI: 10.1016/j.rse.2005.03.007.

8. Waser LT, Küchler M, Jütte K, Stampfer T. Evaluating the potential of WorldView-2 data to classify tree species and different levels of ash mortality. *Remote Sensing*. 2014;6(5):4515–4545. DOI: 10.3390/rs6054515.

9. Bruchkouski II, Siliuk VA, Litvinovich HS, Lamaka AA, Stanchuk VV, Guliaeva SI. Goniophotometer for measurements of spectral reflectance coefficients and transmission spectra. *Journal of Applied Spectroscopy.* 2021;88(2):363–369. DOI: 10.1007/s10812-021-01183-7.

10. Розова СС. *Классификационная проблема в современной науке*. Сычева ЛС, редактор. Новосибирск: Наука; 1986. 224 с.

11. Лагутин БМ. *Наглядная математическая статистика*. Москва: Бином. Лаборатория знаний; 2007. 472 с.

12. Jolliffe IT. *Principal component analysis*. 2nd edition. New York: Springer-Verlag; 2002. XXIX, 488 p. (Springer series in statistics). DOI: 10.1007/b98835.

13. Spruce JP, Hicke JA, Hargrove WW, Grulke NE, Meddens AJH. Use of MODIS NDVI products to map tree mortality levels in forests affected by mountain pine beetle outbreaks. *Forests*. 2019;10(9):811. DOI: 10.3390/f10090811.

14. Fawcett T. An introduction to ROC analysis. *Pattern Recognition Letters*. 2006;27(8):861–874. DOI: 10.1016/j.patrec.2005.10.010.

References

1. Ivanov VP, Glazun IN, Shelukho VP, Smirnov SI, Nartov DI. [Drying of spruce forests – a problem of the regions]. In: *Les XXI veka. Tezisy dokladov Mezhdunarodnoi prakticheskoi konferentsii; 20–24 oktyabrya 2005 g.; Bryansk, Rossiya* [Forest of the 21st century. Abstracts of the International practical conference; 2005 October 20–24; Bryansk, Russia]. Bryansk: Bryansk State Technical University; 2005. p. 42. Russian.

2. Man'ko YuI, Gladkova GA. [Mass drying out of fir-spruce forests in the Russian Far East: the main results of the study]. *V. L. Komarov Memorial Lectures*. 2003;49:131–171. Russian.

3. Zvyagintsev VB, Blintsov AI, Kozel AV, Kukhta VN, Sazonov AA, Seredich MO, et al. *Zashchita lesa* [Forest protection]. Minsk: Belarusian State Technological University; 2019. 164 p. Russian.

4. Safonova A, Tabik S, Alcaraz-Segura D, Rubtsov A, Maglinets Yu, Herrera F. Detection of fir trees (*Abies sibirica*) damaged by the bark beetle in unmanned aerial vehicle images with deep learning. *Remote Sensing*. 2019;11(6):643. DOI: 10.3390/rs11060643.

5. Sannikov PYu, Andreev DN, Buzmakov SA. Identification and analysis of deadwood using an unmanned aerial vehicle. *Current Problems in Remote Sensing of the Earth from Space*. 2018;15(3):103–113. Russian. DOI: 10.21046/2070-7401-2018-15-3-103-113.

6. Devyatova NV, Ershov DV. [MODIS/TERRA survey in monitoring outbreaks of mass reproduction of foci of insect pests]. *Current Problems in Remote Sensing of the Earth from Space*. 2005;2(2):262–266. Russian.

7. White JC, Wulder MA, Brooks D, Reich R, Wheate RD. Detection of red attack stage mountain pine beetle infestation with high spatial resolution satellite imagery. *Remote Sensing of Environment*. 2005;96(3–4):340–351. DOI: 10.1016/j.rse.2005.03.007.

8. Waser LT, Küchler M, Jütte K, Stampfer T. Evaluating the potential of WorldView-2 data to classify tree species and different levels of ash mortality. *Remote Sensing*. 2014;6(5):4515–4545. DOI: 10.3390/rs6054515.

9. Bruchkouski II, Siliuk VA, Litvinovich HS, Lamaka AA, Stanchuk VV, Guliaeva SI. Goniophotometer for measurements of spectral reflectance coefficients and transmission spectra. *Journal of Applied Spectroscopy.* 2021;88(2):363–369. DOI: 10.1007/s10812-021-01183-7.

10. Rozova SS. *Klassifikatsionnaya problema v sovremennoi nauke* [Classification problem in modern science]. Sycheva LS, editor. Novosibirsk: Nauka; 1986. 224 p. Russian.

11. Lagutin BM. *Naglyadnaya matematicheskaya statistika* [Visual mathematical statistics]. Moscow: Binom. Laboratoriya znanii; 2007. 472 p. Russian.

12. Jolliffe IT. *Principal component analysis*. 2nd edition. New York: Springer-Verlag; 2002. XXIX, 488 p. (Springer series in statistics). DOI: 10.1007/b98835.

13. Spruce JP, Hicke JA, Hargrove WW, Grulke NE, Meddens AJH. Use of MODIS NDVI products to map tree mortality levels in forests affected by mountain pine beetle outbreaks. *Forests*. 2019;10(9):811. DOI: 10.3390/f10090811.

14. Fawcett T. An introduction to ROC analysis. *Pattern Recognition Letters*. 2006;27(8):861–874. DOI: 10.1016/j.patrec.2005.10.010.

Получена 04.05.2022 / исправлена 24.05.2022 / принята 24.05.2022.
Received 04.05.2022 / revised 24.05.2022 / accepted 24.05.2022.

Физика конденсированного состояния

Condensed state physics

УДК 538.9+539.23

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ TiAlN

***С. В. КОНСТАНТИНОВ*[1)], *Ф. Ф. КОМАРОВ*[1)], *И. В. ЧИЖОВ*[2)], *Е. ЖУК*[3)], *В. А. ЗАЙКОВ*[2)]**

[1)]*Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[3)]*Университет Марии Кюри-Склодовской, пл. Марии Кюри-Склодовской, 5, 20-031, г. Люблин, Польша*

Методом реактивного магнетронного распыления сформированы наноструктурированные покрытия TiAlN на подложках из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Полученные покрытия TiAlN подвергнуты облучению ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ в диапазоне флюенсов от $2{,}5 \cdot 10^{16}$ до $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов на 1 см^2 при температуре 480 °С.

Образец цитирования:
Константинов СВ, Комаров ФФ, Чижов ИВ, Жук Е, Зайков ВА. Воздействие высокотемпературного ионного облучения на наноструктурированные покрытия TiAlN. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:39–47.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-39-47

For citation:
Konstantinov SV, Komarov FF, Chizhov IV, Żuk J, Zaikov VA. Influence of high-temperature ion irradiation on nanostructured TiAlN coatings. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:39–47. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-39-47

Авторы:
Станислав Валерьевич Константинов – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории элионики.
Фадей Фадеевич Комаров – академик НАН Беларуси, доктор физико-математических наук, профессор; заведующий лабораторией элионики.
Игорь Викторович Чижов – аспирант кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий. Научный руководитель – С. В. Константинов.
Ежи Жук – доктор наук, профессор; профессор кафедры физики материалов факультета математики, физики и информатики.
Валерий Александрович Зайков – старший научный сотрудник кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Authors:
Stanislav V. Konstantinov, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the laboratory of elionics.
svkonstantinov@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-4489-8751
Fadei F. Komarov, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the laboratory of elionics.
komarovf@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-8292-8942
Igor V. Chizhov, postgraduate student at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.
igorchizhovwork@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-4455-2128
Jerzy Żuk, doctor of science, full professor; professor at the department of materials physics, faculty of mathematics, physics and computer science.
jerzy.zuk@umcs.lublin.pl
https://orcid.org/0000-0002-3145-5222
Valery A. Zaikov, senior researcher at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.
valery48@tut.by

CC BY NC

С использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного фазового анализа исследованы элементный состав, структурно-фазовое состояние и морфология исходных и облученных покрытий. Проведено наноиндентирование полученных структур по методике Оливера и Фарра, определены нанотвердость (H), модуль Юнга (E), а также рассчитана ударная вязкость исследуемых покрытий как соотношение H/E^*. Установлено формирование однофазной структуры твердого раствора (Ti, Al)N покрытий в исходном состоянии. Обнаружен эффект селективного распыления наиболее легкого компонента – азота – из покрытий. До флюенса облучения $1{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов на 1 см^2 не выявлено существенных изменений в структурно-фазовом состоянии покрытий. При флюенсе облучения $2{,}5 \cdot 10^{16}$ ионов на 1 см^2 отмечено улучшение комплекса прочностных свойств покрытий TiAlN. Сделан вывод, что наноструктурированные покрытия TiAlN являются радиационно стойкими до флюенса облучения $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов на 1 см^2, при котором наблюдаются начало сегрегации твердого раствора (Ti, Al)N как основной фазы покрытий и эффект блистеринга.

Ключевые слова: наноструктурированные покрытия TiAlN; структурно-фазовое состояние; трибомеханические свойства; наноиндентирование; радиационная стойкость.

INFLUENCE OF HIGH-TEMPERATURE ION IRRADIATION ON NANOSTRUCTURED TiAlN COATINGS

S. V. KONSTANTINOV [a], ***F. F. KOMAROV*** [a],
I. V. CHIZHOV [b], ***J. ŻUK*** [c], ***V. A. ZAIKOV*** [b]

[a] *A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University, 7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus*
[b] *Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[c] *Maria Curie-Skłodowska University, 5 Marii Curie-Skłodowskiej Square, Lublin 20-031, Poland*

Corresponding author: S. V. Konstantinov (svkonstantinov@bsu.by)

Nanostructured TiAlN coatings were formed on AISI 304 stainless steel substrates by reactive magnetron sputtering. The studied TiAlN coatings were irradiated with Ar^+ ions with an energy of 200 keV in the fluence range from $2.5 \cdot 10^{16}$ to $2.0 \cdot 10^{17}$ ion per 1 cm^2 at a temperature of 480 °C. Using energy-dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction phase analysis, the elemental composition, structural-phase state and morphology of the initial and irradiated coatings were studied. Nanoindentation of the obtained structures was carried out according to the method of Oliver and Pharr, the nanohardness (H) and Young's modulus (E) were determined, and the impact strength of the coatings under study was calculated as the H/E^* ratio. The formation of a single-phase structure of the (Ti, Al)N solid solution in the coatings initial state has been detected. The effect of selective sputtering of the lightest component – nitrogen – from the coatings was found. Up to an irradiation fluence of $1.0 \cdot 10^{17}$ ion per 1 cm^2, no significant changes were revealed in the structural-phase state of the coatings. When irradiated with a fluence of $2.5 \cdot 10^{16}$ ion per 1 cm^2, an improvement in the TiAlN coatings strength properties complex was observed. It has been found that nanostructured TiAlN coatings are radiation-resistant up to an irradiation fluence of $2.0 \cdot 10^{17}$ ion per 1 cm^2, at which the onset of segregation of the (Ti, Al)N solid solution as the main phase of the coatings and blistering effect is observed.

Keywords: nanostructured TiAlN coatings; structural-phase state; tribomechanical properties; nanoindentation; radiation tolerance.

Введение

В связи с интенсивным развитием атомной энергетики и космической техники актуализировалась потребность в создании радиационно стойких материалов, способных сохранять свои эксплуатационные свойства в условиях высоких температур и флюенсов облучения [1]. Перспективными в этом отношении являются наноструктурированные керамические покрытия, обладающие высокой радиационной стойкостью ввиду большой интегральной протяженности интерфейсов, которые действуют как эффективные стоки для радиационно-индуцированных дефектов структуры [2]. Аннигиляция дефектов кристаллического строения, вызванных облучением, на границах раздела фаз в наноструктурированных материалах схожа с эффектом самовосстановления, или самозалечивания (*self-healing effect*).

Кроме того, за счет применения покрытий можно улучшить прочностные свойства материала без значительного увеличения его массы. Как было показано в работе [3], формирование защитных керамических покрытий обеспечивает высокую стойкость к абразивному изнашиванию.

В связи с этим изучение радиационной стойкости наноструктурированных нитридных покрытий на основе комбинаций металлов, в том числе при повышенных температурах, является весьма актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

Осаждение наноструктурированных покрытий TiAlN толщиной 2,0–2,5 мкм производилось методом реактивного магнетронного распыления на модернизированной установке УВН-2М. В качестве подложек использовалась нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т. Для достижения требуемого уровня чистоты подложек выполнялась операция их очистки с помощью ионного источника «Радикал». Нанесение покрытий осуществлялось в оптимальном режиме с формированием нитрида стехиометрической концентрации по содержанию азота [4].

Полученные покрытия TiAlN были подвергнуты облучению ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ флюенсами $2{,}5 \cdot 10^{16}$; $5{,}0 \cdot 10^{16}$; $1{,}0 \cdot 10^{17}$; $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов на 1 см^2 (далее – ионов/см^2) при температуре 480 °С. Плотность ионного тока составляла 1,2 мкА/см^2.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi SU3400 (Япония) изучены структура и морфология покрытий. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 15 кВ. Микроскоп был оснащен датчиком рентгеновского излучения (энергодисперсионным спектрометром), позволяющим определять элементный состав исследуемых покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Ошибка измерения атомной концентрации основных элементов не превышала 1 ат. %.

Анализ структурно-фазового состояния покрытий TiAlN проводился с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ADANI PowDiX 600/300 компании *ADANI Systems* (США). Длина волны излучения CoK_α составляла 1,788 9 Å.

Измерение твердости осуществлялось по методике Оливера и Фарра [5; 6] на приборе Nano Hardness Tester (модель NHT2) фирмы *CSM Instruments* (Швейцария) с алмазным индентором Берковича. Коэффициент Пуассона (ν) принимался равным 0,3 [7].

Результаты и их обсуждение

В таблице представлена концентрация элементов в покрытиях TiAlN до и после облучения ионами Ar^+ различными флюенсами. Согласно результатам ЭДРС концентрация атомов кислорода и углерода в покрытиях была на уровне ошибки измерения, что свидетельствует о высоком качестве покрытий и чистоте процесса реактивного магнетронного распыления. Не обнаружено и регистрируемой в эксперименте концентрации атомов аргона из-за его высокой диффузионной подвижности [8]. Рассчитанный с использованием программного пакета *SRIM* [9] средний проецированный пробег ионов Ar^+ с энергией 200 кэВ в покрытиях TiAlN составил 285 нм, страгглинг – 51 нм.

В исходном состоянии концентрация элементов в покрытии TiAlN примерно соответствует стехиометрическому соотношению. С увеличением флюенса облучения наблюдается обеднение покрытия самым легким компонентом (азот) и обогащение более тяжелыми компонентами (титан и алюминий). Такое изменение концентрации элементов свидетельствует об эффекте селективного распыления азота из покрытий TiAlN. Под воздействием облучения ионами Ar^+ азот, энергия выхода атомов которого минимальна по сравнению с энергией выхода атомов остальных элементов, покидает поверхность покрытия эффективнее, ввиду чего концентрация титана и алюминия увеличивается.

Элементный состав покрытий TiAlN в исходном состоянии и после облучения ионами Ar^+ различными флюенсами

Elemental composition of the TiAlN coatings in the initial state and after irradiation with Ar^+ ions with different fluences

Флюенс облучения, ионов/см^2	Концентрация элементов, ат. %		
	Ti	Al	N
0 (исходное состояние)	29,9	23,6	46,5
$2{,}5 \cdot 10^{16}$	30,7	24,2	45,1
$5{,}0 \cdot 10^{16}$	31,4	25,8	42,8
$1{,}0 \cdot 10^{17}$	31,6	26,3	42,1
$2{,}0 \cdot 10^{17}$	33,7	25,8	40,5

На рис. 1 представлены СЭМ-микрофотографии исследуемых покрытий TiAlN после облучения. Обнаружено, что при минимальном флюенсе облучения, равном $2{,}5 \cdot 10^{16}$ и $5{,}0 \cdot 10^{16}$ ионов/см^2, отсутствуют какие-либо изменения морфологии покрытий. При флюенсе облучения $1{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2 на поверхности покрытий наблюдаются темные области, наличие которых может свидетельствовать о начале процесса блистерообразования. Эффект радиационного блистеринга заключается в накоплении инертного газа с последующей его агломерацией в пузыри, которые приводят к разрушению структуры материала. При флюенсе облучения $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2 на поверхности покрытий TiAlN наблюдаются ярко выраженные блистеры с трещинами (см. рис. 1, *г*). Таким образом, по результатам СЭМ в случае облучения ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ при температуре 480 °С флюенс $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2 можно считать порогом радиационной стойкости покрытий TiAlN по эффекту блистеринга.

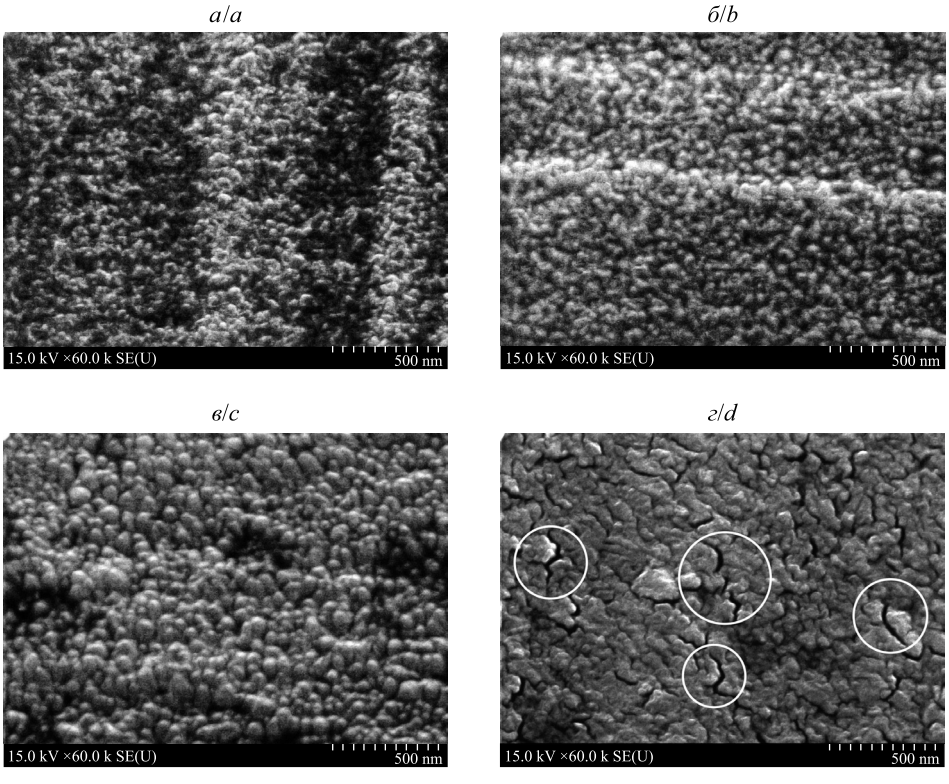


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поверхности покрытий TiAlN, облученных ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ при температуре 480 °С. Флюенс облучения, ионов/см^2: *а* – $2{,}5 \cdot 10^{16}$; *б* – $5{,}0 \cdot 10^{16}$; *в* – $1{,}0 \cdot 10^{17}$; *г* – $2{,}0 \cdot 10^{17}$. Окружностями выделены блистеры

Fig. 1. SEM microphotographs of the TiAlN coatings surfaces irradiated with Ar^+ ions with an energy of 200 keV at a temperature of 480 °C. Irradiation fluence, ions/cm^2: *a* – $2.5 \cdot 10^{16}$; *b* – $5.0 \cdot 10^{16}$; *c* – $1.0 \cdot 10^{17}$; *d* – $2.0 \cdot 10^{17}$. Blisters are highlighted with white circles

Как видно из полученных дифрактограмм от покрытий TiAlN (рис. 2), обнаружены пики дифракции от фазы аустенита (γ-Fe 111, γ-Fe 200, γ-Fe 220, γ-Fe 311) подложки из нержавеющей стали. Также обнаружены пики дифракции от фазы (Ti, Al)N. Данная фаза представляет собой неупорядоченный твердый раствор замещения нитрида титана (TiN) на базе гранецентрированной кубической решетки типа NaCl. Установлено, что пики дифракции от покрытий TiAlN смещены в область бóльших значений угла 2θ относительно пиков дифракции от чистого нитрида титана. Данный факт свидетельствует о замещении атомов титана атомами алюминия, обладающими меньшим атомным радиусом (R_{Ti} = 1,47 Å, R_{Al} = 1,43 Å) [10]. Рассчитанный по формуле Селякова – Шеррера средний размер кристаллитов покрытия TiAlN варьируется в диапазоне 10–50 нм. Из дифрактограмм следует, что при заданной температуре облучения флюенс $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2 является пороговым. Выше этого значения начинает проявляться изменение структуры покрытия, а именно наблюдается начало спинодальной фазовой сегрегации твердого раствора. Ниже данного флюенса облучения существенных изменений фазового состава и структуры, а также признаков аморфизации покрытия TiAlN не выявлено.

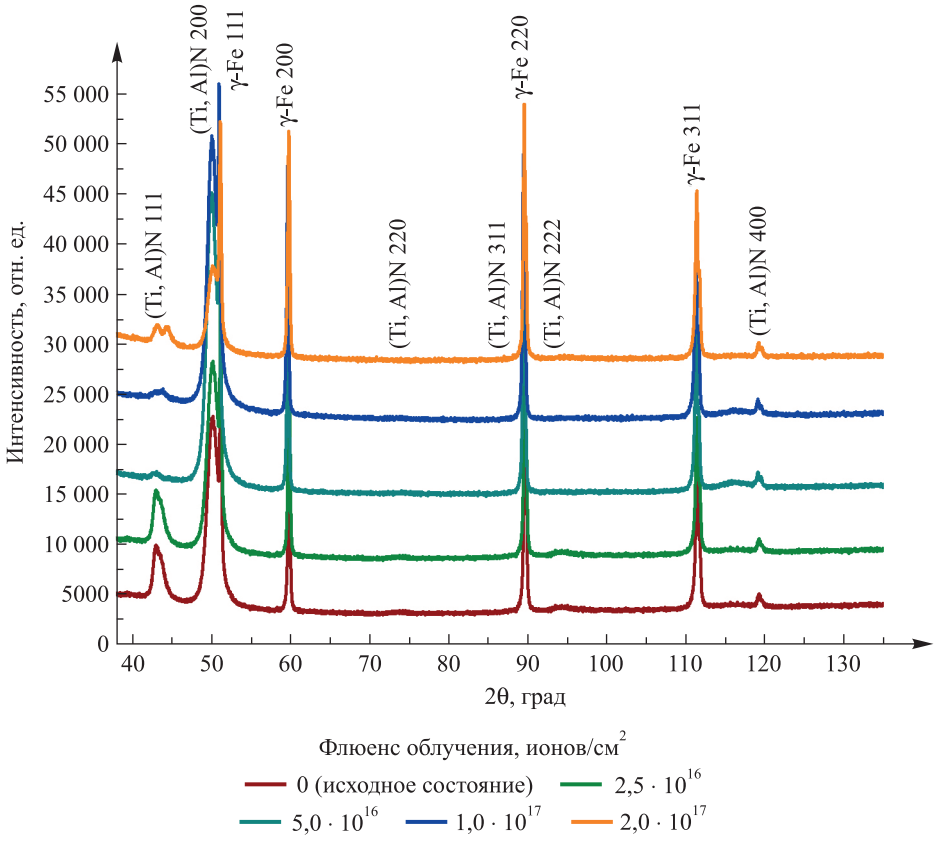


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий TiAlN в исходном состоянии и после облучения ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ при температуре 480 °С различными флюенсами

Fig. 2. X-ray diffraction patterns from TiAlN coatings in the initial state and after irradiation with Ar^+ ions with an energy of 200 keV at a temperature of 480 °C with different fluences

На рис. 3 представлены результаты наноиндентирования по методике Оливера и Фарра [5; 6] и микрофотографии отпечатков индентора на покрытиях TiAlN в исходном состоянии и после облучения различными флюенсами. При измерениях коэффициент Пуассона в соответствии с литературными данными принимался равным 0,3 [7].

По результатам измерения нанотвердости установлено, что покрытия TiAlN обладают высокой твердостью (более 26 ГПа) и могут использоваться в условиях высокотемпературного радиационного облучения флюенсами до $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2.

Гладкий характер кривых нагрузки-разгрузки свидетельствует об однородности покрытий по глубине и их высокой трещиностойкости. Кроме того, имеет место эффект радиационного упрочнения покрытий, обусловленный влиянием радиационных дефектов и их скоплений на движение дислокаций.

На микрофотографиях не наблюдается трещинообразования и отслоения покрытий TiAlN вблизи отпечатка наноиндентора, что указывает на хорошую ударную вязкость и высокую степень адгезии покрытия с подложкой. Отсутствие отслоений, трещин и капельной фракции позволяет сделать вывод, что сформированное покрытие имеет однородную поверхность и является однородным по глубине, т. е. отличается высоким качеством.

На рис. 4 представлены кривые зависимости нанотвердости (H) и модуля Юнга (E) исследуемых покрытий TiAlN от флюенса облучения. Обнаружено, что наибольшими нанотвердостью ($H = 36{,}30$ ГПа) и модулем Юнга ($E = 367{,}9$ ГПа) обладает покрытие TiAlN, облученное флюенсом $5{,}0 \cdot 10^{16}$ ионов/см^2. Наименьшие нанотвердость ($H = 21{,}48$ ГПа) и модуль Юнга ($E = 161{,}2$ ГПа) продемонстрировало покрытие TiAlN, облученное флюенсом $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2. Средний результат по величине нанотвердости ($H = 29{,}62$ ГПа) и модуля Юнга ($E = 313{,}1$ ГПа) показало покрытие после облучения флюенсом $1{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2. Исходя из этого можно сделать вывод, что покрытие TiAlN сохраняет высокую твердость и упругость в условиях высокотемпературного облучения ионами Ar^+ до флюенса $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2.

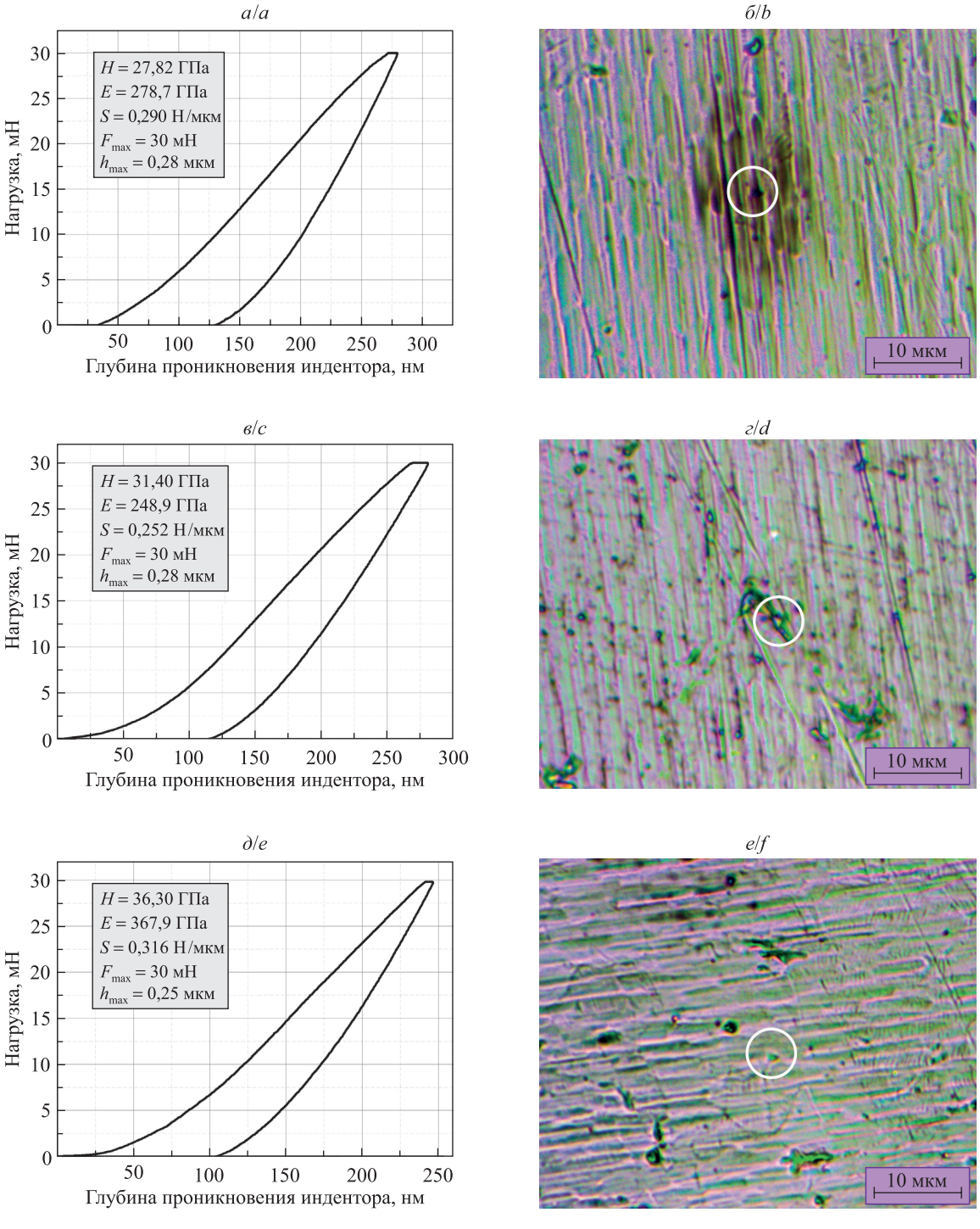


Рис. 3. Кривые нагрузки-разгрузки (*а*, *в*, *д*)
и микрофотографии отпечатков индентора (*б*, *г*, *е*) для покрытий TiAlN
в исходном состоянии (*а*, *б*) и после облучения ионами Ar^+
флюенсом $2{,}5 \cdot 10^{16}$ ионов/см^2 (*в*, *г*), $5{,}0 \cdot 10^{16}$ ионов/см^2 (*д*, *е*) (начало).
Окружностями выделены отпечатки индентора; *H* – нанотвердость;
E – модуль Юнга; *S* – жесткость; F_{max} – максимальная нагрузка;
h_{max} – максимальная глубина проникновения индентора

Fig. 3. Load-unload curves (*a*, *c*, *e*)
and microphotographs of indenter prints (*b*, *d*, *f*) from TiAlN coatings
in the initial state (*a*, *b*) and after irradiation with Ar^+ ions
with a fluence $2.5 \cdot 10^{16}$ ions/cm^2 (*c*, *d*), $5.0 \cdot 10^{16}$ ions/cm^2 (*e*, *f*) (beggining).
Indenter prints are highlighted with white circles; *H* – nanohardness; *E* – Young's modulus; *S* – stiffness;
F_{max} – the maximum load on the indenter; h_{max} – the maximal indenter penetration depth

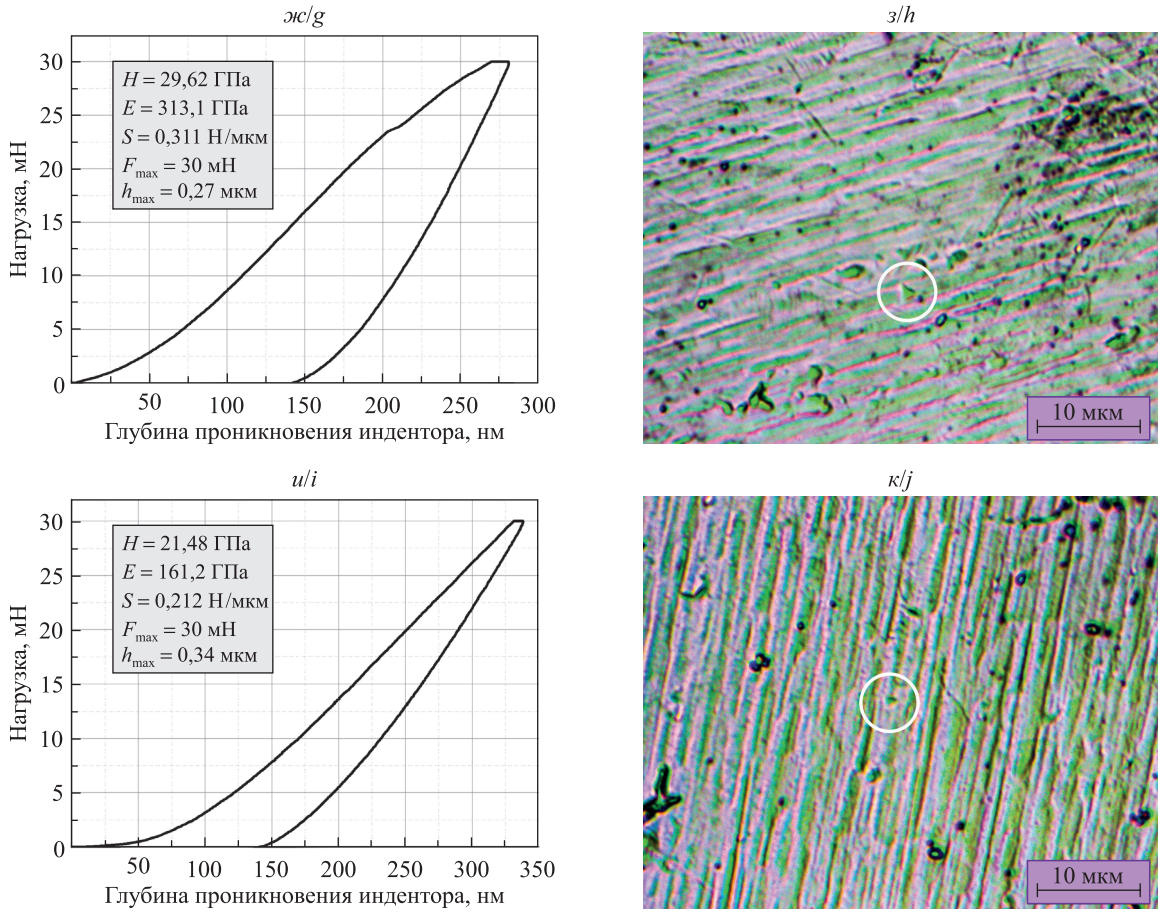


Рис. 3. Кривые нагрузки-разгрузки (*ж*, *и*)
и микрофотографии отпечатков индентора (*з*, *к*) для покрытий TiAlN после облучения
ионами Ar^+ флюенсом $1{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2 (*ж*, *з*), $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2 (*и*, *к*) (окончание).
Окружностями выделены отпечатки индентора; *H* – нанотвердость; *E* – модуль Юнга;
S – жесткость; F_{max} – максимальная нагрузка; h_{max} – максимальная глубина проникновения индентора

Fig. 3. Load-unload curves (*g*, *i*) and microphotographs of indenter prints (*h*, *j*)
from TiAlN coatings after irradiation with Ar^+ ions with a fluence $1.0 \cdot 10^{17}$ ions/cm^2 (*g*, *h*),
$2.0 \cdot 10^{17}$ ions/cm^2 (*i*, *j*) (ending). Indenter prints are highlighted with white circles;
H – nanohardness; *E* – Young's modulus; *S* – stiffness; F_{max} – the maximum load on the indenter;
h_{max} – the maximal indenter penetration depth

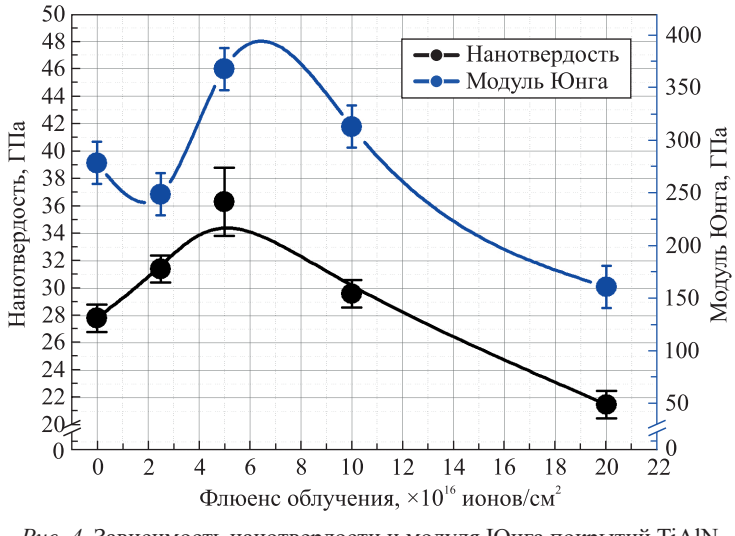


Рис. 4. Зависимость нанотвердости и модуля Юнга покрытий TiAlN
от флюенса облучения ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ при температуре 480 °C

Fig. 4. Dependence of nanohardness and Young's modulus of the TiAlN coatings
on the fluence of irradiation with Ar^+ ions with an energy of 200 keV at a temperature of 480 °C

Для сформированных покрытий TiAlN в исходном состоянии и после облучения различными флюенсами были рассчитаны соотношения H/E^* ($E^* = \frac{E}{1-\nu^2}$ – приведенный модуль Юнга). Согласно литературным данным, если соотношение H/E^* превышает 0,1, покрытия можно считать твердыми и одновременно достаточно пластичными, т. е. обладающими высокой ударной вязкостью разрушения [11; 12]. Для исходного (необлученного) покрытия TiAlN рассчитанное соотношение H/E^* составило величину 0,092. Как показано на рис. 5, при увеличении флюенса облучения до $2{,}5 \cdot 10^{16}$ ионов/см^2 наблюдается повышение ударной вязкости с последующим некритичным уменьшением этого показателя на достаточно малую величину (около 5 %) при флюенсах $5{,}0 \cdot 10^{16}$–$1{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2. Данный факт свидетельствует о способности покрытия сохранять свои прочностные свойства в условиях высокофлюенсного облучения.

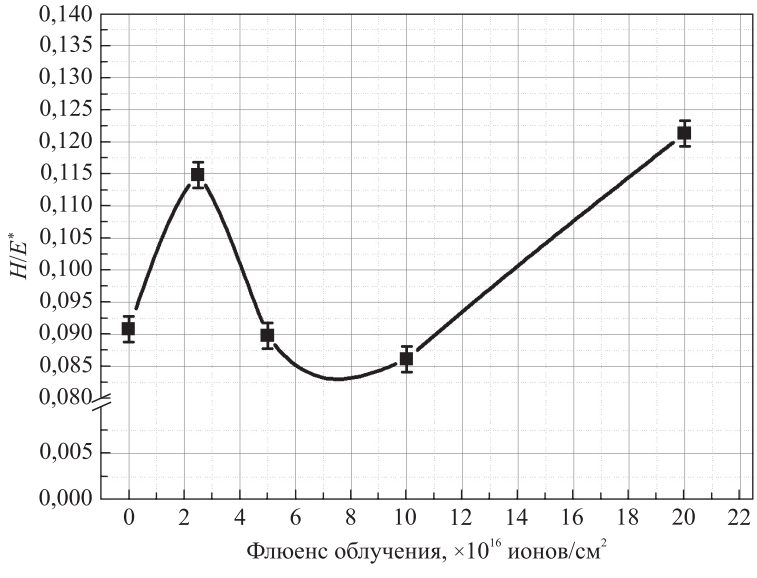


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости (H/E^*) покрытий TiAlN от флюенса облучения ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ при температуре 480 °С

Fig. 5. Dependence of the impact strength (H/E^*) of the TiAlN coatings on the fluence of irradiation with Ar^+ ions with an energy of 200 keV at a temperature of 480 °C

Наблюдаемое существенное повышение значения ударной вязкости до величины $H/E^* = 0{,}121$ при сверхвысоком флюенсе облучения, равном $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2, не может считаться достоверным ввиду влияния обнаруженного эффекта блистеринга, а также установленного по результатам рентгеноструктурного фазового анализа (см. рис. 2) начала сегрегации твердого раствора (Ti, Al)N.

Заключение

По результатам исследования элементного состава исходных и облученных ионами Ar^+ покрытий TiAlN обнаружен эффект селективного распыления наиболее легкого компонента (азот) из покрытий. Отмечено формирование однофазной структуры твердого раствора (Ti, Al)N покрытий в исходном состоянии. При облучении ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ при температуре 480 °С до флюенса $1{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2 не выявлено существенных изменений в структурно-фазовом состоянии покрытий, а также признаков аморфизации покрытий. По результатам рентгеноструктурного фазового анализа установлено, что при флюенсе облучения $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2 наблюдается начало спинодальной фазовой сегрегации твердого раствора на нитрид титана (TiN) и нитрид алюминия (AlN). Также при указанном флюенсе облучения обнаружен эффект блистеринга покрытий TiAlN.

Проведено наноиндентирование полученных структур по методике Оливера и Фарра, определены нанотвердость, модуль Юнга, а также рассчитана ударная вязкость исследуемых покрытий как соотношение H/E^*. При облучении флюенсом $2{,}5 \cdot 10^{16}$ ионов/см^2 отмечено улучшение комплекса прочностных свойств покрытий TiAlN. При дальнейшем увеличении флюенса облучения выявлено повышение твердости покрытий, однако при этом обнаружено снижение ударной вязкости (H/E^*).

Таким образом, в условиях облучения ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ при температуре 480 °С наноструктурированные покрытия TiAlN являются радиационно стойкими до флюенса $2{,}0 \cdot 10^{17}$ ионов/см^2, при котором наблюдаются начало сегрегации твердого раствора (Ti, Al)N как основной фазы покрытий и эффект блистеринга. Сформированные методом реактивного магнетронного распыления покрытия TiAlN

перспективны для использования в ядерной энергетике (в качестве защитных покрытий на оболочках тепловыделяющих элементов), космической технике, а также машиностроении (в качестве износостойких покрытий).

Библиографические ссылки

1. Shen TD. Radiation tolerance in a nanostructute: is smaller better? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2008;266(6):921–925. DOI: 10.1016/j.nimb.2008.01.039.

2. Комаров ФФ, Константинов СВ, Зайков ВА, Пилько ВВ. Влияние протонного облучения на структурно-фазовое состояние наноструктурированных покрытий TiZrSiN и их механические свойства. *Инженерно-физический журнал*. 2021;94(6):1645–1654.

3. Zhang YF, Yan WQ, Chen L, Liao B, Hua QS, Zhang X. A hard yet tough CrAlSiN nanocomposite coating for blades deposited by filtered cathode vacuum arc. *Surfaces and Interfaces*. 2021;25:101156. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101156.

4. Комаров ФФ, Константинов СВ, Зайков ВА, Пилько ВВ. Радиационная стойкость наноструктурированных покрытий TiZrSiN. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2020;64(5):534–543. DOI: 10.29235/1561-8323-2020-64-5-534-543.

5. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992;7(6):1564–1583. DOI: 10.1557/jmr.1992.1564.

6. Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. 2004;19(1):3–20. DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.

7. Cavaleiro A, De Hosson JTM, editors. *Nanostructured coatings*. New York: Springer Science + Business Media; 2006. XX, 651 p. (Nanostructure science and technology). DOI: 10.1007/978-0-387-48756-4.

8. Komarov FF. *Ion beam modification of metals*. Curtis P, translator. Philadelphia: Gordon and Breach Science Publishers; 1992. VII, 251 p.

9. Ziegler JF, Biersack JP, Littmark U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press; 1985. 321 p. (Stopping and ranges of ions in matter; volume 1).

10. Komarov FF, Konstantinov VM, Kovalchuk AV, Konstantinov SV, Tkachenko HA. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings. *Wear*. 2016;352–353:92–101. DOI: 10.1016/j.wear.2016.02.007.

11. Leyland A, Matthews A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2004;177–178:317–324. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.011.

12. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*. 2012;207:50–65. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.073.

References

1. Shen TD. Radiation tolerance in a nanostructute: is smaller better? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2008;266(6):921–925. DOI: 10.1016/j.nimb.2008.01.039.

2. Komarov FF, Konstantinov SV, Zaikov VA, Pilko VV. [Effect of proton irradiation on the structural-phase state of nanostructured TiZrSiN coatings and their mechanical properties]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 2021;94(6):1645–1654. Russian.

3. Zhang YF, Yan WQ, Chen L, Liao B, Hua QS, Zhang X. A hard yet tough CrAlSiN nanocomposite coating for blades deposited by filtered cathode vacuum arc. *Surfaces and Interfaces*. 2021;25:101156. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101156.

4. Komarov FF, Konstantinov SV, Zaikov VA, Pilko VV. Radiation tolerance of nanostructured TiZrSiN coatings. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2020;64(5):534–543. Russian. DOI: 10.29235/1561-8323-2020-64-5-534-543.

5. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992;7(6):1564–1583. DOI: 10.1557/jmr.1992.1564.

6. Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. 2004;19(1):3–20. DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.

7. Cavaleiro A, De Hosson JTM, editors. *Nanostructured coatings*. New York: Springer Science + Business Media; 2006. XX, 651 p. (Nanostructure science and technology). DOI: 10.1007/978-0-387-48756-4.

8. Komarov FF. *Ion beam modification of metals*. Curtis P, translator. Philadelphia: Gordon and Breach Science Publishers; 1992. VII, 251 p.

9. Ziegler JF, Biersack JP, Littmark U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press; 1985. 321 p. (Stopping and ranges of ions in matter; volume 1).

10. Komarov FF, Konstantinov VM, Kovalchuk AV, Konstantinov SV, Tkachenko HA. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings. *Wear*. 2016;352–353:92–101. DOI: 10.1016/j.wear.2016.02.007.

11. Leyland A, Matthews A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2004;177–178:317–324. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.011.

12. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*. 2012;207:50–65. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.073.

Получена 16.05.2022 / исправлена 17.06.2022 / принята 28.06.2022.
Received 16.05.2022 / revised 17.06.2022 / accepted 28.06.2022.

УДК 539.2:669.(2-8)

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЕССВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ ОЛОВО – ЦИНК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ, И ОСОБЕННОСТИ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

***Д. А. ЗЕРНИЦА*[1)], *В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ*[2)]**

[1)]*Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина, ул. Студенческая, 28, 247760, г. Мозырь, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Приведены результаты исследования микроструктуры бессвинцовых сплавов олово – цинк, полученных высокоскоростной кристаллизацией при скорости охлаждения не менее 10^5 К/с. В сплавах олова и цинка с концентрациями 1,2–2,0 мас. % Zn и 1,5 мас. % Sn соответственно при высокоскоростном охлаждении расплава происходит захват легирующего элемента. Образованные твердые растворы являются пересыщенными и при комнатной температуре распадаются по механизму образования и роста зародышей новой фазы. Средний размер выделений цинка и олова после выдержки фольги в течение двух суток не превышает 0,5 мкм. Расплавы составов Sn – 4,4–15,0 мас. % Zn после высокоскоростного охлаждения являются переохлажденными и пересыщенными двумя компонентами и испытывают спинодальный распад (расслоение) с последующим образованием пересыщенных твердых растворов на основе олова и цинка, которые распадаются при комнатной температуре. Средний размер выделений цинка в неравновесной эвтектике не превышает 2 мкм. В быстрозатвердевших фольгах сплавов, содержащих 50–80 мас. % Zn, формируется двухфазная структура из твердых растворов на основе олова и цинка. Средний размер выделений олова не превышает 1 мкм. По мере перемещения фронта кристаллизации от поверхности контакта фольги с поверхностью кристаллизатора происходят укрупнение частиц олова и уменьшение удельной поверхности межфазной границы.

Ключевые слова: быстрозатвердевшие сплавы; олово; цинк; пересыщенный раствор; микроструктура; эвтектика.

STRUCTURE FORMATION AND PECULIARITIES OF CRYSTALLISATION OF LEAD-FREE TIN – ZINC ALLOYS OBTAINED BY RAPID SOLIDIFICATION

***D. A. ZERNITSA*[a], *V. G. SHEPELEVICH*[b]**

[a]*Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamiakin, 28 Studenckaja Street, Mazyr 247760, Belarus*
[b]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
Corresponding author: D. A. Zernitsa (dzernitsa@mail.ru)

The results of the study of the microstructure of lead-free alloys of the tin – zinc system obtained by rapid solidification at a cooling rate of at least 10^5 K/s are presented. In tin and zinc alloys with concentrations of 1.2–2.0 wt. % Zn and

Образец цитирования:
Зерница ДА, Шепелевич ВГ. Формирование структуры бессвинцовых сплавов олово – цинк, полученных методом высокоскоростного затвердевания, и особенности их кристаллизации. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:48–55 (на англ.).
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-48-55

For citation:
Zernitsa DA, Shepelevich VG. Structure formation and peculiarities of crystallisation of lead-free tin – zinc alloys obtained by rapid solidification. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:48–55.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-48-55

Авторы:
Денис Александрович Зерница – аспирант кафедры физики и математики физико-инженерного факультета. Научный руководитель – В. Г. Шепелевич.
Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела физического факультета.

Authors:
Denis A. Zernitsa, postgraduate student at the department of physics and mathematics, faculty of physics and engineering.
dzernitsa@mail.ru
Vasili G. Shepelevich, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid state physics, faculty of physics.
shepelevich@bsu.by

1.5 wt. % Sn, respectively, during rapidly cooling of the melt, the alloying element is captured. The formed solid solutions are supersaturated and at room temperature disintegrate according to the mechanism of formation and growth of nuclei of a new phase. The average size of zinc and tin precipitates after holding the foil for two days does not exceed 0.5 μm. Melts of compositions Sn – 4.4–15.0 wt. % Zn after rapidly cooling are supercooled and supersaturated by two components and experience spinodal decomposition (stratification) followed by the formation of supersaturated solid solutions based on tin and zinc, which disintegrate at room temperature. The average size of zinc precipitates in non-equilibrium eutectic does not exceed 2 μm. In rapid solidificated foils of alloys containing 50–80 wt. % Zn, a two-phase structure is formed from solid solutions based on tin and zinc. The average size of tin precipitates does not exceed 1 μm. As the crystallisation front moves away from the contact surface of the foil with the surface of the mold, the tin particles become larger and the specific surface of the interphase boundary decreases.

Keywords: rapid solidified alloys; tin; zinc; supersaturated solution; microstructure; eutectic.

Introduction

Lead-free tin – zinc alloys are used in various industries. They have found application as protective coatings with a thickness of several tens of micrometers. Numerous solders have been developed based on the alloys of the tin – zinc system (for example, alloys of the tin – zinc brand, in which the concentration of components varies from 10 to 90 %). Tin- and zinc-based alloys are also widely used in foundry, mechanical engineering, etc. [1].

In recent decades, increased attention has been paid to the crystallisation of materials under non-equilibrium conditions. The problem of zinc crystallisation was described in the works [2–6]. Methods of obtaining materials under non-equilibrium conditions include laser and plasma treatment, ion implantation, as well as rapid solidification, at which the liquid cooling rate reaches 10^6 K/s [7; 8]. The structure of materials, as well as properties, can differ significantly compared to materials obtained under equilibrium conditions, which is noted in the works [8; 9], etc.

In this regard, the manufacture of solders based on this system in the form of rapidly solidified foils is of undoubted interest. The quality of the products depends on the chemical composition and structure formed during crystallisation [7]. The solidification of alloys at rapidly cooling rates from the melt in the form of foils makes it possible to create a structure significantly different from the structure of massive alloys manufactured using traditional technologies [10].

Unfortunately, there are very few works devoted to the study of crystallisation of zinc with tin under non-equilibrium conditions, and work is mainly carried out in areas of low concentrations of components, including eutectic compositions, which is reflected in the experiments described in the works [11–14]. Nevertheless, the study of phase formation during high-speed solidification of tin – zinc alloys at concentrations of zinc and tin in wide ranges has scientific and practical significance, which determines the relevance of the work.

Experimental procedures

Alloys of the tin – zinc system are obtained by fusing components having a purity of at least 99.99 %. To obtain rapidly solidified foils, a piece of alloy weighing ~0.2 g was melted, and then a drop of melt was injected onto the inner polished surface of a rapidly rotating copper cylinder (rotation speed 25 rpm), spread on the surface of the mold and solidified in the form of a thin foil. Foils with a thickness from 30 to 80 μm were used for the study. The melt cooling rate was 10^5–10^6 K/s [15].

The study of the microstructure of rapidly solidified foils was carried out using a LEO-1455VP scanning electron microscope (*Carl Zeiss*, Germany), which has an attachment for X-ray spectral microanalysis, and a Ultima IV X-ray diffractometer (*Rigaku*, Japan) with a copper anode. The diffractograms of the studied samples were recorded at speeds of 0.5–2.0 deg/min. The *hkl* diffraction reflection indices of the studied alloys were determined from the International Centre of Diffraction Data databases (PDF-2, PDF-4).

Measurements of the parameters of the elementary cells of the crystal lattice were carried out in accordance with the positions of the diffraction lines belonging to tin and zinc. The relative error in determining the diffraction lines was no more than 0.01 %:

$$\left|\frac{\Delta d}{d}\right| = \left|\mathrm{ctg}\theta\Delta\theta\right|,$$

where d is the interplane distance, pm.

Microhardness measurements were carried out on the PMT-3 device (JSC «LOMO», Russia) with an error of up to 4 %. In order to study the effect of exposure at room temperature with the establishment of various processes, the rapidly solidified foils were subjected to natural aging. A series of experiments were conducted to measure the parameters of the unit cell over time after receiving the foil (after 15 min).

Results and discussion

When studying the process of structure formation during rapid solidification of tin – zinc alloys, it is advisable to divide them into three groups: 1) tin and zinc alloys with a low concentration of alloying elements; 2) eutectic alloy, and alloys whose compositions are close to eutectic; 3) other alloys in which the concentrations of tin and zinc are comparable [16].

Rapidly solidified foils of double alloys with a small concentration of alloying elements Sn – 1.2–2.0 wt. % Zn and Zn – 1.5 wt. % Sn after manufacture and exposure at room temperature have a two-phase structure (fig. 1). In foils of the Sn – 1.2–2.0 wt. % Zn alloy, dark zinc precipitates are formed, and in foils of the Zn – 1.5 wt. % Sn alloy, light tin precipitates are formed. The average size of the precipitates of the second phase after exposure for 2 days after their manufacture does not exceed 0.5 μm. There is no formation of dendrites and lamellar zinc precipitates in the foils.

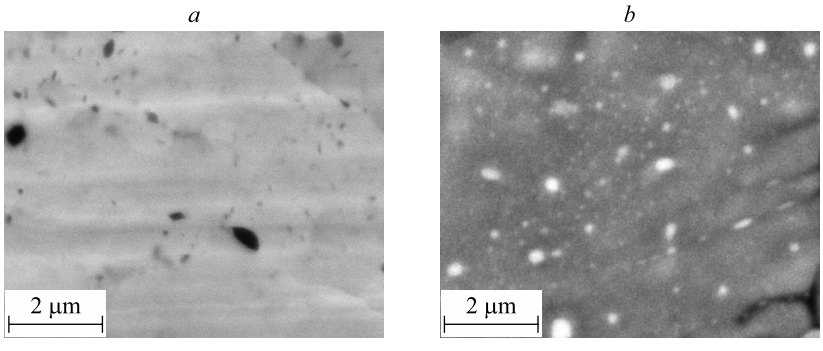


Fig. 1. Microstructure of rapidly solidified foils of Sn – 1.2 wt. % Zn (*a*) and Zn – 1.5 wt. % Sn (*b*)

The formation of the observed microstructure is due to the fact that when cooling at a high rate of the main phase, the capture of alloying elements occurs. As a result, solid solutions based on tin and zinc are formed. Since the maximum solubility of zinc in tin and tin in zinc in the solid state does not exceed ~0.36 at. % [16], then solid crystalline solutions are supersaturated and have an increased value of free energy F. The room temperature for tin and zinc is high. Therefore, diffusion processes are actively occurring in supersaturated solid solutions [17]. Due to energy and concentration fluctuations, the decomposition of supersaturated solid solutions occurs through the formation and growth of nuclei [18]. The formation of the nuclei of a new phase is heterogeneous and occurs mainly in places (dislocations, grain boundaries, crystalliser surface) with an excess of free energy. The decay of supersaturated solid solutions is confirmed by a change in their crystal lattice parameters (table 1).

Table 1

Parameters of the crystal lattice of tin alloys Sn – 1.2–2.0 wt. % Zn and the crystal lattice of zinc alloy Zn – 1.5 wt. % Sn

Crystal lattice parameter, nm			State of the rapidly solidified alloy
Sn – 1.2 wt. % Zn	Sn – 2.0 wt. % Zn	Zn – 1.5 wt. % Sn	
0.5827	0.5824	0.4952	Alloy foil cured for 3 h after fabrication
0.5828	0.5827	0.4945	Alloy foil cured for 50 h after fabrication
0.5828	0.5828	0.4944	Unalloyed tin and zinc foils

The radius of the tin atom is greater than the radius of the zinc atom [19]. Therefore, the parameters of the crystal lattice of a solid solution of tin decrease, and zinc increase with rapid crystallisation. Exposure of foils for 50 h at room temperature leads to an increase in the parameters of the crystal lattice of tin, and to a decrease in the parameter of the crystal lattice of zinc. Thus, rapidly solidified tin and zinc alloys containing a small amount of alloying elements, after manufacture and exposure at room temperature, consist of solid solutions of tin and zinc, and dispersed particles of alloying elements.

Consider the crystallisation of tin – zinc alloys with a concentration of components close to eutectic (the second group of alloys). Image of the microstructure of rapidly hardened foils of hypoeutectic Sn – 4.4 wt. % Zn, eutectic Sn – 8.8 wt. % Zn and hypereutectic Sn – 15 wt. % Zn of alloys after exposure for 3 days is shown

in fig. 2. On a light background corresponding to a solid solution of tin, dark dispersed zinc particles are observed. They have an equiaxial shape. The distribution of the chords of random secant zinc particles in the cross-sections in the rapidly solidified foils of these alloys are the same [20], which indicates the same nature of the crystallisation process in them. A non-equilibrium eutectic with a globular structure is formed [21].

Zinc particles precipitated near the surface *A* of the foil in contact with the crystalliser are more dispersed than in the volume adjacent to the opposite surface *B* of the foil, which is associated with a decrease in supercooling of alloys as they move away from the surface *A*. The average length of the chords d_{Zn} does not exceed 1 μm. The volume fraction of zinc V_{Zn} increases, and the specific surface of S_{MPG} decreases with increasing distance from the surface *A* of the foil (fig. 3).

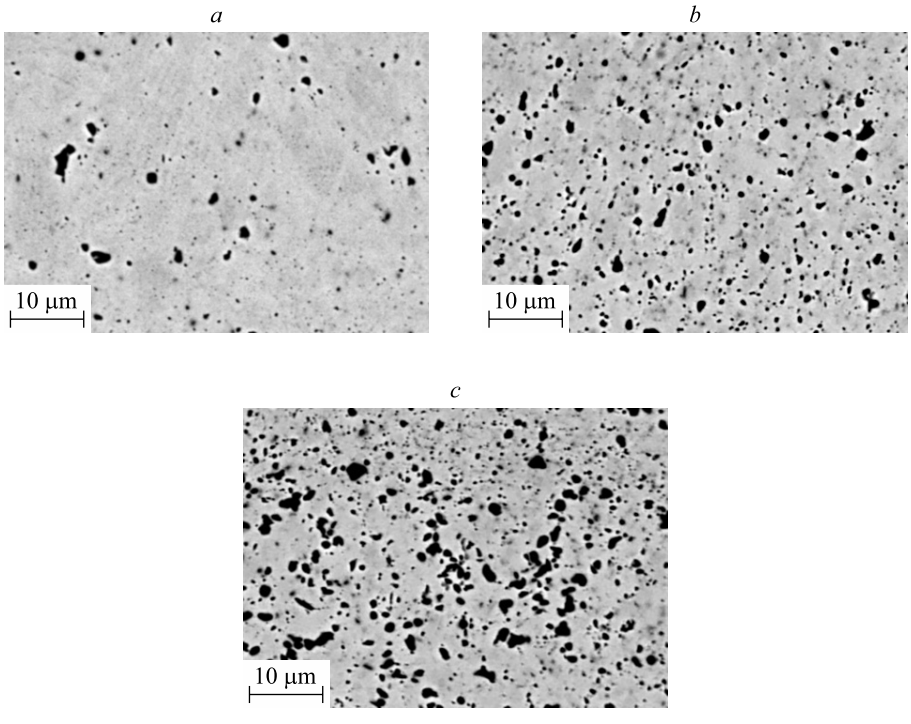


Fig. 2. Microstructure of rapidly solidified foils of hypoeutectic (Sn – 4.4 wt. % Zn) (*a*), eutectic (Sn – 8.8 wt. % Zn) (*b*) and hypereutectic (Sn – 15 wt. % Zn) (*c*) alloys

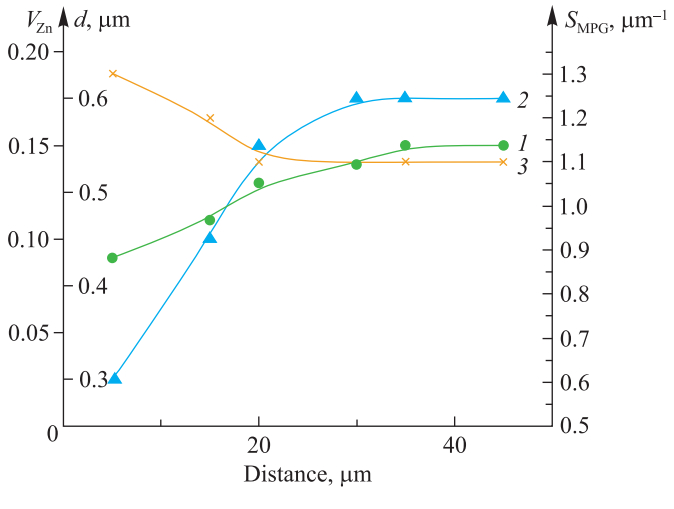


Fig. 3. Dependence of the volume fraction of zinc V_{Zn} (*1*), the average length of chords d_{Zn} (*2*) and the specific surface of S_{MPG} (*3*) of the Sn – 15 wt. % Zn alloy foil

The supercooling of the melt during rapidly cooling is at least 100 °C. Therefore, supercooled melts have a temperature below the eutectic. In this case, the liquid is not only supercooled, but also supersaturated with both components [22]. The dependence of free energy on the concentration of $F(c)$ has a *W*-shaped form, and its second derivative is $\frac{d^2F}{dc^2} < 0$. The supersaturated liquid solution disintegrates by the spinodal mechanism as a result of numerous small fluctuations [23], in which two supersaturated solutions based on tin and zinc are formed. The formation of a supersaturated solid solution based on tin is confirmed by a change in the parameters of the crystal lattice of tin (table 2) depending on the exposure time at room temperature.

Table 2

Tin lattice parameters (*a* and *c*) for Sn – 8.8 wt. % Zn depending on holding time

Tin lattice parameters, μm	Holding time, h						
	2	3.5	5	6	26	29	31
a	0.5823	0.5823	0.5824	0.5825	0.5825	0.5826	0.5826
c	0.3178	0.3179	0.3179	0.3180	0.3181	0.3182	0.3182

Alloys Sn – 60 wt. % Zn and Sn – 80 wt. % Zn belong to the third group. The microstructure of the foil layers adjacent to the surface *A* of the specified alloys, kept at room temperature for 3 days, is shown in fig. 4. There are light highlights having an equiaxed shape on a dark background. X-ray spectral microanalysis showed that the dark areas are enriched with zinc, and the light ones are enriched with tin. The average length of the chords of random secant tin particles in the studied alloys is fractions of a micrometer.

Only diffraction reflections of tin and zinc are observed on the X-ray of the foil of the alloy Sn – 60 wt. % Zn (fig. 5). Diffraction reflections of other phases were not detected.

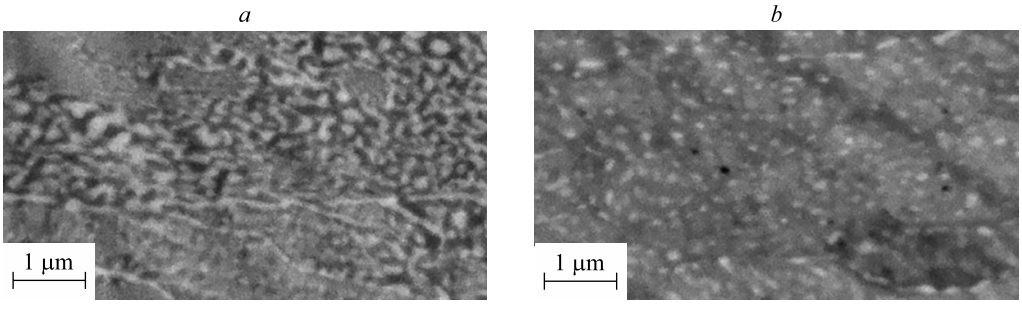


Fig. 4. Microstructure of foil layers adjacent to surface *A* for Sn – 60 wt. % Zn (*a*) and Sn – 80 wt. % Zn (*b*)

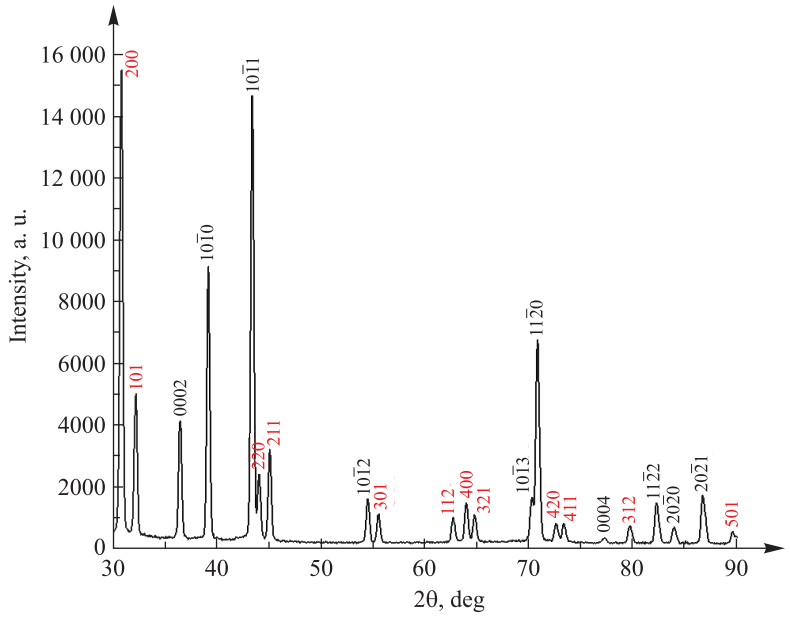


Fig. 5. X-ray pattern of Sn – 60 wt. % Zn foil

The distribution of phase precipitation on the cross-section of the alloy foil Sn – 80 wt. % Zn, shown in fig. 6, is inhomogeneous. In the foil layer adjacent to the surface *A* with a thickness of 15–20 μm, more dispersed tin precipitates are formed than in the rest of it. The dependence of the average length of the chords of random secant tin particles on the sections d_{Sn} monotonically increases (fig. 7), and the dependence of the specific surface of the interfacial boundaries S_{MPG} monotonically decreases with distance from the surface *A*.

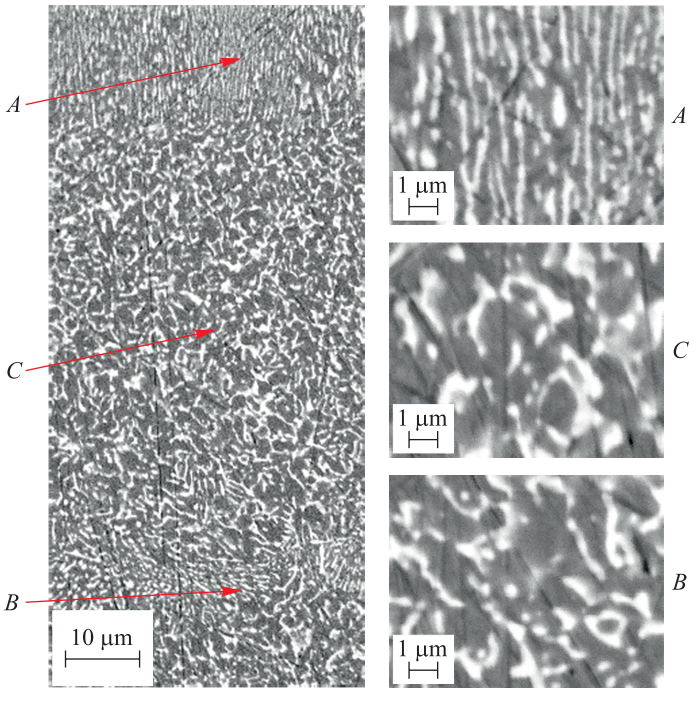


Fig. 6. Microstructure of the cross section of the Sn – 80 wt. % Zn alloy foil

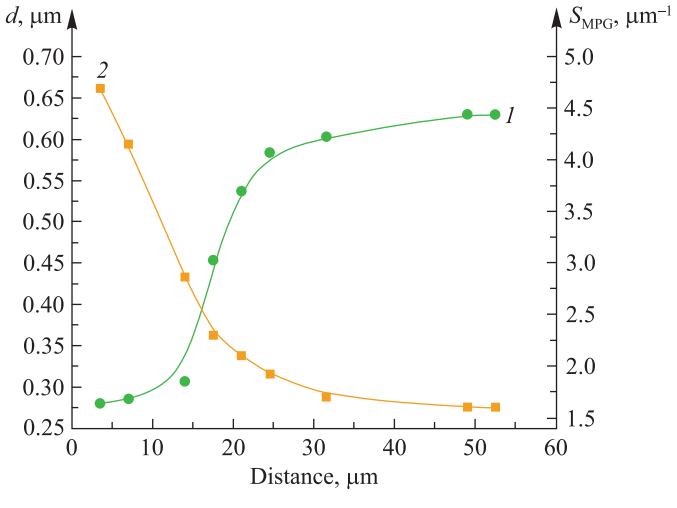


Fig. 7. Dependence of the microstructure parameters on the distance to the surface *A* in the rapidly solidified foil of the Sn – 80 wt. % Zn: the average chord of random secants on the sections of tin d_{Sn} (*1*) and the specific surface of the interfacial boundaries S_{MPG} (*2*)

This character of change in d_{Sn} and S_{MPG} is due to the fact that during crystallisation, the layer adjacent to the surface *A* has a supercooling of more than 100 °C, and releases heat, which reduces the supercooling of more distant layers to several degrees [15], which contributes to the formation of larger precipitates.

During annealing of the fast-hardened foil of the Sn – 80 wt. % Zn alloy, the change in the interplane distances for tin and zinc (table 3) is within the measurement error.

Table 3

The effect of annealing on the interplane distances *d* (Å) of tin and zinc crystal lattices in the alloy Sn – 50 wt. % Zn

Annealing conditions	Diffraction lines Sn		Diffraction lines Zn	
	420	411	0004	$20\bar{2}0$
The initial state	1.304 7	1.293 5	1.237 8	1.155 1
Within 60 min at 50 °C	1.305 1	1.293 6	1.237 7	1.155 1
Within 120 min at 50 °C	1.305 3	1.293 7	1.237 7	1.155 2
Within 60 min at 150 °C	1.305 3	1.293 7	1.237 7	1.155 1

The absence of changes in the parameters of the crystal lattices of tin and zinc is explained by the fact that after supercooling of the melt, its temperature is higher than the eutectic temperature. The subsequent solidification of the alloy occurs at a lower cooling rate in the region of higher temperatures than alloys of the first and second groups.

Conclusions

Thus, according to the results of the study of the microstructure of lead-free tin – zinc alloys obtained by rapid crystallisation, the following conclusions can be drawn.

1. During the rapid crystallisation of alloys with a small concentration of alloying elements (Sn – 1.2–2.0 wt. % Zn and Zn – 1.5 wt. % Sn) the capture of alloying elements and the subsequent decomposition of supersaturated solid solutions occurs; the average length of the chords of random secants on zinc sections does not exceed 0.5 μm.

2. Rapid crystallisation of alloys whose composition is close to eutectic occurs as a result of spinodal decomposition of supercooled and supersaturated liquid solution, and subsequent decomposition of supersaturated solid solutions; the average length of random secant chords on zinc sections does not exceed 1 μm.

3. In alloys containing 60–80 wt. % Zn, tin precipitates are formed, having an equiaxed shape, the average chord of which does not exceed 1 μm.

Библиографические ссылки

1. Кечин ВА, Люблинский ЕЯ. *Цинковые сплавы.* Москва: Металлургия; 1986. 247 с.

2. Александров ВД, Баранников АА. Исследование влияния термической предыстории расплавов цинка и кадмия на их кристаллизацию. *Письма в журнал технической физики.* 1998;24(14):73–78.

3. Александров ВД, Баранников АА, Кураксина ОВ, Фролова СА. Установка для циклического термического анализа в вакууме. В: Коган ВС, Шулаев ВМ, редакторы. *Труды Третьего международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование»; 22–24 сентября 1999 г.; Харьков, Украина. Том 2.* Харьков: Харьковский физико-технический институт; 1999. с. 320–322.

4. Ковтун ГП, Щербань АП, Кондрик АИ. Влияние условий направленной кристаллизации на глубокую очистку металлов. *Вопросы атомной науки и техники.* 2007;4:19–23.

5. Кузнецов ВД. *Кристаллы и кристаллизация.* Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы; 1954. 411 с.

6. Борисов ВТ, Духин АИ. Изучение пересыщенных твердых растворов и температурного режима при закалке из жидкого состояния. В: *Рост и дефекты металлических кристаллов.* Киев: Наукова думка; 1972. с. 408–414.

7. Митин БС, редактор. *Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы).* Москва: Интермет инжиниринг; 1998. 400 с.

8. Lavernia EI, Ayers ID, Srivatsan TS. Rapid solidification processing with specific applications to aluminum alloys. *International Materials Reviews.* 1992;37(1):1–44. DOI: 10.1179/imr.1992.37.1.1.

9. Судзуки К, Фухимори Х, Хашимото К. *Аморфные металлы.* Москва: Металлургия; 1987. 328 с. (на япон.).

10. Зерница ДА, Шепелевич ВГ. Формирование структуры быстрозатвердевшей фольги эвтектического сплава Sn – 8,8 мас. % Zn. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 2020;12:601–608.

11. Islam RA, Wu BY, Alam MO, Chan YC, Jillek W. Investigations on microhardness of Sn – Zn based lead-free solder alloys as replacement of Sn – Pb solder. *Journal of Alloys and Compounds.* 2005;392(1–2):149–158. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.08.079.

12. Guo-ji Zhao, Guang-hua Wen, Guang-min Sheng. Influence of rapid solidification on Sn − 8Zn − 3Bi alloy characteristics and microstructural evolution of solder/Cu joints during elevated temperature aging. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2017;27(1):234–240. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60027-X.

13. Yanxia Jing, Guangmin Sheng, Guoji Zhao. Influence of rapid solidification on microstructure, thermodynamic characteristic and the mechanical properties of solder/Cu joints of Sn – 9Zn alloy. *Materials and Design.* 2013;52:92–97. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.05.011.

14. Kamal M, Mazen SA, El-Naggar MG. Effect of copper addition on some properties of rapidly solidified lead-free Sn – 10 wt. % Zn alloys. *Radiation Effects and Defects in Solids.* 2004;159(5):335–344. DOI: 10.1080/10420150412331272354.

15. Мирошниченко ИС. *Закалка из жидкого состояния.* Москва: Металлургия; 1982. 168 с.

16. Лякишев НП, редактор. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 3, книга 2.* Москва: Машиностроение; 2000. 448 с.
17. Бокштейн БС. *Диффузия в металлах.* Москва: Металлургия; 1978. 248 с.
18. Ормонт ДФ. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников.* Москва: Высшая школа; 1982. 528 с.
19. Martin JW, Doherty RD. *Stability of microstructure in metallic systems.* Cambridge: Cambridge University Press; 1976. 298 p.
20. Shepelevich VG, Zernitsa DA. The formation of the structure of the alloys of the tin – zinc system upon high-speed solidification. *Inorganic Materials: Applied Research.* 2021;12(4):1094–1099. DOI: 10.1134/S2075113321040407.
21. Fraś E. *Krystalizacja metali i stopów.* Warsaw: Wydawnictwo naukowe PWN; 1992. 316 p.
22. Таран ЮМ, Мазур ВИ. *Структура эвтектических сплавов.* Москва: Металлургия; 1978. 312 с.
23. Глазов ВМ, Павлова ЛМ. *Химическая термодинамика и фазовые равновесия.* Москва: Металлургия; 1988. 560 с.

References

1. Kechin VA, Lyublinskii EYa. *Tsinkovye splavy* [Zinc alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1986. 247 p. Russian.
2. Aleksandrov VD, Barannikov AA. Study of the influence of the thermal background of zinc and cadmium melts on their crystallization. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki.* 1998;24(14):73–78. Russian.
3. Alexandrov VD, Barannikov AA, Kuraksina OV, Frolova SA. [Device for cyclic thermal analysis in vacuum]. In: Kogan VS, Shulaev VM, editors. *Trudy Tret'ego mezhdunarodnogo simpoziuma «Vakuumnye tekhnologii i oborudovanie»; 22–24 sentyabrya 1999 g.; Khar'kov, Ukraina. Tom 2* [Proceedings of the Third international symposium «Vacuum technologies and equipment»; 22–24 September 1999; Kharkov, Ukraine. Volume 2]. Kharkov: Kharkov Institute of Physics and Technology; 1999. p. 320–322. Russian.
4. Kovtun GP, Shcherban' AP, Kondrik AI. Influence of oriented crystallization conditions on a fine cleaning of the metals. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki.* 2007;4:19–23. Russian.
5. Kuznetsov VD. *Kristally i kristallizatsiya* [Crystals and crystallization]. Moscow: Gosudarstvennoe izdatel'stvo tekhniko-teoreticheskoi literatury; 1954. 411 p. Russian.
6. Borisov VT, Dukhin AI. [Study of supersaturated solid solutions and temperature conditions during quenching from a liquid state]. In: *Rost i defekty metallicheskikh kristallov* [Growth and defects of metallic crystals]. Kyiv: Naukova dumka; 1972. p. 408–414. Russian.
7. Mitin BS, editor. *Vysokoskorostnoe zatverdevanie rasplavov (teoriya, tekhnologiya i materialy)* [High-rate melt solidification (theory, technology, materials)]. Moscow: Intermet inzhiniring; 1998. 400 p. Russian.
8. Lavernia EI, Ayers ID, Srivatsan TS. Rapid solidification processing with specific applications to aluminum alloys. *International Materials Reviews.* 1992;37(1):1–44. DOI: 10.1179/imr.1992.37.1.1.
9. Suzuki K, Fujimori H, Hashimoto K. *Amorphous metals.* Moscow: Metallurgiya; 1987. 328 p. Japanese.
10. Zernitsa DA, Shepelevich VG. The structure formation of rapidly solidified foil of the eutectic alloy Sn – 8.8 wt. % Zn. *Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials.* 2020;12:601–608. Russian.
11. Islam RA, Wu BY, Alam MO, Chan YC, Jillek W. Investigations on microhardness of Sn – Zn based lead-free solder alloys as replacement of Sn – Pb solder. *Journal of Alloys and Compounds.* 2005;392(1–2):149–158. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.08.079.
12. Guo-ji Zhao, Guang-hua Wen, Guang-min Sheng. Influence of rapid solidification on Sn − 8Zn − 3Bi alloy characteristics and microstructural evolution of solder/Cu joints during elevated temperature aging. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2017;27(1):234–240. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60027-X.
13. Yanxia Jing, Guangmin Sheng, Guoji Zhao. Influence of rapid solidification on microstructure, thermodynamic characteristic and the mechanical properties of solder/Cu joints of Sn – 9Zn alloy. *Materials and Design.* 2013;52:92–97. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.05.011.
14. Kamal M, Mazen SA, El-Naggar MG. Effect of copper addition on some properties of rapidly solidified lead-free Sn – 10 wt. % Zn alloys. *Radiation Effects and Defects in Solids.* 2004;159(5):335–344. DOI: 10.1080/10420150412331272354.
15. Miroshnichenko IS. *Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya* [Quenching from the liquid state]. Moscow: Metallurgiya; 1982. 168 p. Russian.
16. Lyakishev NP, editor. *Diagrammy sostoyaniya dvoinykh metallicheskikh system. Tom 3, kniga 2* [Diagrams of the state of binary metal systems. Volume 3, book 2]. Moscow: Mashinostroenie; 2000. 448 p. Russian.
17. Bokshtein BS. *Diffuziya v metallakh* [Diffusion in metals]. Moscow: Metallurgiya; 1978. 248 p. Russian.
18. Ormont DF. *Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu i kristallokhimiyu poluprovodnikov* [Introduction to physical chemistry and crystal chemistry of semiconductors]. Moscow: Vysshaya shkola; 1982. 528 p. Russian.
19. Martin JW, Doherty RD. *Stability of microstructure in metallic systems.* Cambridge: Cambridge University Press; 1976. 298 p.
20. Shepelevich VG, Zernitsa DA. The formation of the structure of the alloys of the tin – zinc system upon high-speed solidification. *Inorganic Materials: Applied Research.* 2021;12(4):1094–1099. DOI: 10.1134/S2075113321040407.
21. Fraś E. *Krystalizacja metali i stopów.* Warsaw: Wydawnictwo naukowe PWN; 1992. 316 p.
22. Taran YuM, Mazur VI. *Struktura evtekticheskikh splavov* [Structure eutectic alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1978. 312 p. Russian.
23. Glazov VM, Pavlova LM. *Khimicheskaya termodinamika i fazovye ravnovesiya* [Chemical thermodynamics and phase equilibria]. Moscow: Metallurgiya; 1988. 560 p. Russian.

Received 25.05.2022 / revised 27.07.2022 / accepted 27.07.2022.

УДК 536.21;537.32

ТЕПЛОВЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОЙ ЖЕЛЕЗОМ

А. В. ПАШКЕВИЧ [1), 2)], ***Л. А. БЛИЗНЮК*** [3)],
А. К. ФЕДОТОВ [1)], ***В. В. ХОВАЙЛО*** [4)], ***В. В. ФЕДОТОВА*** [3)], ***А. А. ХАРЧЕНКО*** [1)]

[1)]*Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[3)]*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,*
ул. Петруся Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь
[4)]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,*
пр. Ленинский, 4, 119049, г. Москва, Россия

Изучено влияние добавления оксидов железа FeO и Fe_2O_3 в соотношении 1 : 9 на тепловые и термоэлектрические характеристики керамики на основе оксида цинка ZnO. Исследуемые образцы были изготовлены в два этапа с использованием керамической технологии спекания порошковых смесей в открытой атмосфере. В ходе анализа теплопроводности выявлен преобладающий вклад решеточной теплопроводности при комнатной температуре. Установлено, что уменьшение теплопроводности в результате легирования обусловлено увеличением рассеяния фононов на введенных в решетку ZnO точечных дефектах (за счет замещения ионов цинка ионами железа) и на границах зерен (за счет измельчения микроструктуры), а также ростом пористости (снижением плотности)

Образец цитирования:
Пашкевич АВ, Близнюк ЛА, Федотов АК, Ховайло ВВ, Федотова ВВ, Харченко АА. Тепловые и термоэлектрические свойства керамики на основе оксида цинка, легированной железом. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:56–67.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-56-67

For citation:
Pashkevich AV, Bliznyuk LA, Fedotov AK, Khovaylo VV, Fedotova VV, Kharchanka AA. Thermal and thermoelectric properties of ceramics based on zinc oxide alloyed with iron. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;3:56–67. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-56-67

Авторы:
Алексей Владимирович Пашкевич – младший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов[1)], аспирант кафедры физики твердого тела физического факультета[2)]. Научный руководитель – А. А. Харченко.
Людмила Александровна Близнюк – заведующий лабораторией электронной керамики.
Александр Кириллович Федотов – доктор физико-математических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов.
Владимир Васильевич Ховайло – доктор физико-математических наук; профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов и нанотехнологий.
Вера Васильевна Федотова – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник лаборатории неметаллических ферромагнетиков.
Андрей Андреевич Харченко – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов.

Authors:
Aliaksei V. Pashkevich, junior researcher at the laboratory of advanced materials physics[a] and postgraduate student at the department of solid state physics, faculty of physics[b].
alexei.pashckevich@yandex.by
https://orcid.org/0000-0002-7787-4449
Ludmila A. Bliznyuk, head of the laboratory of electronic ceramics.
luyda@physics.by
https://orcid.org/0000-0002-2695-9477
Alexander K. Fedotov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; chief researcher at the laboratory of advanced materials physics.
akf1942@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-7008-847X
Vladimir V. Khovaylo, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of functional nanosystems and high-temperature materials, Institute of New Materials and Nanotechnologies.
khovaylo@misis.ru
https://orcid.org/0000-0001-7815-100X
Vera V. Fedotova, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of non-metallic ferromagnets.
fedotova@physics.by
https://orcid.org/0000-0002-5993-3839
Andrei A. Kharchanka, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the laboratory of advanced materials physics.
xaatm@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-7274-1380

и формированием частиц дополнительной фазы феррита $ZnFe_2O_4$. Отмечено, что легирование железом и сопутствующее ему изменение структуры керамики (уменьшение размеров зерен, возрастание пористости, выделение ферритной фазы) приводят к увеличению термоэлектрической добротности *ZT* в 2 раза (вследствие уменьшения удельного электросопротивления и теплопроводности при относительно небольшом снижении коэффициента термоЭДС). Полученные результаты могут быть использованы для изготовления керамики на основе ZnO, обладающей оптимальными термоэлектрическими характеристиками.

Ключевые слова: керамика; оксид цинка; плотность; теплопроводность; рассеяние фононов; термоэлектрическая добротность.

Благодарность. Исследование выполнено за счет государственной программы научных исследований «Физматтех, новые материалы и технологии» (грант № 1.15.1).

THERMAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON ZINC OXIDE ALLOYED WITH IRON

A. V. PASHKEVICH [a, b], ***L. A. BLIZNYUK*** [c],
A. K. FEDOTOV [a], ***V. V. KHOVAYLO*** [d], ***V. V. FEDOTOVA*** [c], ***A. A. KHARCHANKA*** [a]

[a] *Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*
[b] *Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[c] *Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, 19 Piatrusia Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus*
[d] *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninskiy Avenue, Moscow 119049, Russia*
Corresponding author: A. V. Pashkevich (alexei.pashckevich@yandex.by)

In this work, we study the effect of adding iron oxides FeO and Fe_2O_3 in a ratio of 1 : 9 on the thermal and thermoelectric characteristics of ceramics based on zinc oxide ZnO. The samples themselves were made in two stages based on the ceramic technology of sintering powder mixtures in an open atmosphere. Thermal conductivity studies point to the dominant contribution of lattice thermal conductivity at room temperature. The decrease in thermal conductivity as a result of alloying is due to an increase in phonon scattering at point defects introduced into the ZnO lattice (due to the replacement of zinc ions by iron ions) and at grain boundaries (due to microstructure refinement), as well as an increase in porosity (a decrease in density) and the formation of particles of an additional $ZnFe_2O_4$ ferrite phase. Alloying with iron and the accompanying change in the structure of ceramics (decrease in grain size, increase in porosity, precipitation of the ferrite phase) leads to an increase in the thermoelectric figure of merit *ZT* by 2 times (due to a decrease in electrical resistivity and thermal conductivity with a relatively small decrease in the thermoelectric coefficient). The results obtained can be used to fabricate ZnO-based ceramics with optimal thermoelectric characteristics.

Keywords: ceramics; zinc oxide; density; thermal conductivity; phonon scattering; thermoelectric figure of merit.

Acknowledgements. This research was funded by the state program of scientific research «Physmattech, new materials and technologies» (grant No. 1.15.1).

Введение

Оксид цинка, отличающийся уникальным сочетанием физических свойств и разнообразием способов получения, на протяжении многих десятилетий остается объектом пристального внимания исследователей. Керамические функциональные материалы на основе ZnO находят все более широкое применение в оптоэлектронике, датчиках и преобразователях различных видов энергии в электрическую [1; 2], газовых сенсорах [3], силовой электронике, где отвод тепла имеет большое значение [4], и других приложениях. Для улучшения свойств и расширения областей применения керамических материалов на основе ZnO в настоящее время особое внимание уделяется поиску различных комбинаций элементов (в частности, с переходными металлами) для их легирования. Это требует нахождения корреляций между структурой (фазовый и химический состав), морфологией (размеры и форма зерен, пористость и др.), электронными и тепловыми свойствами композиционной керамики на основе ZnO и разработки экономичных технологий ее получения [5–9]. Керамика имеет ряд преимуществ перед монокристаллами, поликристаллическими слитками и тонкими пленками, а также другими видами материалов на основе

ZnO, полученными по более дорогим технологиям. Керамические технологии позволяют изготавливать изделия различных форм и размеров, с разными морфологией, структурным и фазовым состоянием. Это дает возможность эффективно управлять функциональными свойствами керамики путем изменения температуры, атмосферы и длительности синтеза и последующих термообработок, а также типа легирующих агентов, добавляемых в исходные порошковые смеси [6–8; 10–12]. В последние годы все большее внимание привлекает еще одно очень перспективное применение керамики на основе ZnO: она может использоваться как термоэлектрический материал *n*-типа, обладающий высокой подвижностью электронов, термической стабильностью и коррозионной стойкостью, а также низкой токсичностью. Однако теплопроводность нелегированного ZnO настолько велика, что показатель безразмерной термоэлектрической добротности

$$ZT = \frac{S^2 T}{\left(\kappa_р + \kappa_э\right)\rho} \quad (1)$$

оказывается существенно ниже, чем требуется для практического использования. Здесь Z – добротность; T – абсолютная температура; S – коэффициент термоЭДС; $\kappa_р$ – коэффициент решеточной теплопроводности; $\kappa_э$ – коэффициент электронной теплопроводности; ρ – удельное сопротивление. Следовательно, в контексте термоэлектрических приложений важно существенно снизить высокие значения коэффициента теплопроводности κ и удельного сопротивления ρ, не снижая при этом значения коэффициента термоЭДС S. Коэффициент теплопроводности κ состоит из двух вкладов – решеточного $\kappa_р$ и электронного $\kappa_э$:

$$\kappa = \kappa_р + \kappa_э = \lambda C_p \nu_о, \quad (2)$$

где λ – коэффициент температуропроводности; C_p – удельная изобарная теплоемкость; $\nu_о$ – плотность образцов. В этом смысле легирование становится одним из основных инструментов согласования значений κ, S и ρ для увеличения термоэлектрической добротности ZT в соотношении (1). Поскольку непосредственное измерение коэффициента теплопроводности κ является очень трудоемким процессом, для его оценки часто используют более простую методику – измерение коэффициента температуропроводности λ методом лазерной вспышки.

В литературе описан широкий набор вариантов легирования материалов на основе ZnO для изменения их микроструктуры в целях согласования термоэлектрических и транспортных свойств. В работах [13–19] приведены данные о влиянии на термоэлектрические и транспортные свойства таких легирующих элементов, как Al, Bi, Co, Fe, Ni, Ga, Mn, Sb, Sn, а также их двойных комбинаций. Кроме того, указанные работы содержат полезную информацию о корреляции между структурой и разнообразными свойствами в результате легирования. Однако в них отсутствует систематическое исследование такой взаимосвязи между термоэлектрическими и тепловыми свойствами, а также микроструктурой и фазовым составом, морфологией (пористость, размер зерен) как в пленках, так и в керамике [20]. Большое количество экспериментальных и теоретических исследований показало, что существуют два эффективных метода снижения теплопроводности – формирование сплавов замещения и их наноструктурирование (например, путем уменьшения размеров зерен, введения пор и наноразмерных фаз) [21]. В связи с этим в данной работе исследуется влияние добавления оксидов железа Fe_xO_y ($x = 1, 2$; $y = 1, 3$) на сочетание тепловых, электрических и термоэлектрических свойств в керамике на основе ZnO.

Материалы и методы исследования

Образцы на основе ZnO изготавливались с использованием керамической технологии спекания порошковых смесей в открытой атмосфере. В качестве компонентов для приготовления шихты применялись порошки ZnO и оксидов железа Fe_xO_y типа вюстита FeO (50 % кислорода) и гематита α-Fe_2O_3 (60 % кислорода) марки «ос. ч.». При расчете исходной шихты использовалась формула $Fe_xO_{y(10)}ZnO_{(90)}$, где масса порошков оксидов железа в исследуемых образцах соответствовала 10 мас. %. Образцы $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2 и $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2 изготавливались в виде таблеток с применением двухэтапного процесса, описанного в работах [6; 22].

Фазовый состав синтезированных образцов устанавливался с помощью рентгенодифракционного анализа (РДА), комбинационного рассеяния света (КРС) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР). РДА выполнялся при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 М с использованием излучения CuK_α. Обработка данных осуществлялась в программе *FullProf* путем разложения рентгенограмм на сумму интегральных интенсивностей. Данная программа использует анализ, основанный на методе Ритвельда (полнопрофильный анализ), который применяется в нейтроно- и рентгенографии [23]. Исследования структуры и химического состава синтезированной керамики выполнялись на сканирующих электронных

микроскопах (СЭМ) Tescan VEGA3 LMU (*Tescan*, Чехия) и LEO 1455VP (*Zeiss*, Германия), снабженных приставками для микрорентгенофлуоресцентного анализа. Особенности использования и результаты применения указанных методик приведены в публикации [24].

Для измерения электросопротивления ρ, коэффициента термоЭДС *S* и плотности *d* при комнатной температуре из таблеток готовой керамики вырезались прямоугольные образцы шириной 2–3 мм и длиной 7–10 мм. На их торцы ультразвуковым паяльником наносился индий, что способствовало более равномерному распределению тока и температуры по образцу и снижению теплового сопротивления. Коэффициент термоЭДС *S* и удельное электросопротивление ρ измерялись при комнатной температуре с использованием измерительной ячейки и перемещаемого градиентного нагревателя с медным наконечником, мультиметров Agilent 34410A и Agilent 34411A (*Agilent Technologies*, США). Контроль температуры на концах образца, помещенного в ячейку, осуществлялся с помощью платиновых термометров PT-100M. Измерение температуропроводности λ проводилось на образцах керамики размером 8 × 8 × 1,5 мм в диапазоне температур 300–573 K методом лазерной вспышки с использованием анализаторов LFA 467 (*Netzsch*, Германия) и TC-1000 (*Ulvac-Riko*, Япония).

Результаты и их обсуждение

Как следует из представленных на рис. 1 рентгенограмм, при добавлении в оксид цинка оксидов железа в соотношении 9 : 1, помимо вюрцитной (гексагональной) фазы ZnO, в керамике присутствуют включения феррита $ZnFe_2O_4$ с кубической структурой, что соответствует приведенным в литературе результатам РДА, ЯГР и КРС [14; 20; 25]. Наличие вторичных фаз способствует дополнительному рассеянию фононов на них, что снижает фононный вклад в теплопроводность. Цифры над пиками на рис. 1, *а*, соответствуют индексам Миллера плоскостей (*hkl*) для соответствующих фаз. При анализе РДА-дифрактограмм на рис. 1 (кривые *2*, *3*) можно увидеть, что индексы Миллера для фазы $ZnFe_2O_4$ в образцах $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2 и $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2 совпадают. При этом интенсивность пиков для данной фазы у образца $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2 несколько превышает аналогичную интенсивность у образца $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2. Это может указывать на то, что концентрация фазы феррита $ZnFe_2O_4$ в массовых процентах в образце $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2 немного выше, чем в образце $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2. Согласно данным энергодисперсионного рентгеновского анализа, полученным в предыдущем исследовании [20], средняя концентрация железа, зафиксированная в образце $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2, действительно превосходит таковую в образце $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2.

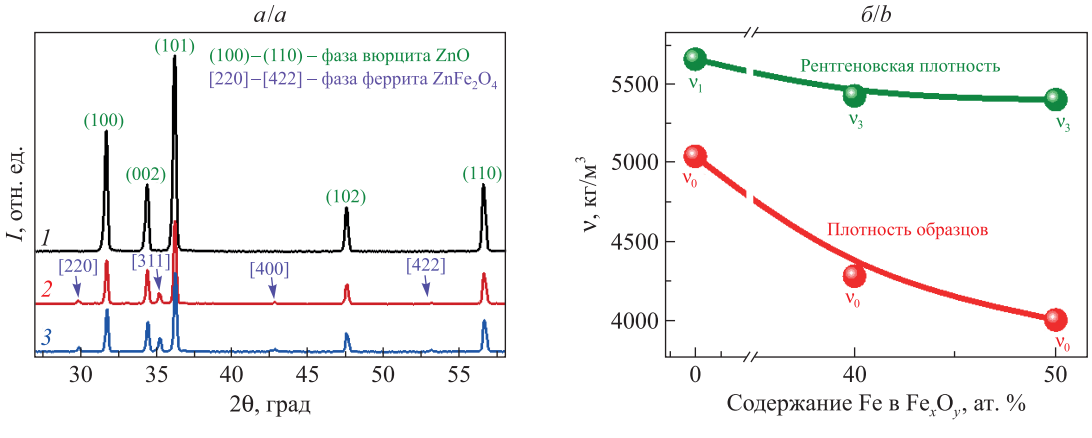


Рис. 1. Рентгенограммы керамики на основе ZnO (*а*)
(*1* – нелегированный ZnO; *2* – $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2; *3* – $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2)
и зависимости плотностей от содержания железа в добавляемых оксидах (*б*)

Fig. 1. Radiographs of ceramics based on ZnO (*a*)
(*1* – unalloyed ZnO; *2* – $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2; *3* – $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2)
and density dependences on the iron content in the added oxides (*b*)

Экспериментально определенные значения параметров решетки фаз представлены в табл. 1, из которой видно, что в керамике на основе ZnO с добавлением оксидов Fe_xO_y (образцы № 2 и 3) параметры решетки *a* и *c* для фазы вюрцита меньше параметров решетки в чистом ZnO (образец № 1). Это сжатие решетки в работе [20] объяснялось тем, что ионы Fe^{3+}, обладающие меньшим ионным радиусом [26], замещают до ~1 ат. % атомов цинка в решетке фазы вюрцита ZnO.

Измеренные параметры решетки позволили оценить рентгеновскую плотность вещества (в кг/м^3) с помощью соотношений

$$\nu_1 = \frac{N_1 A_1}{V_1} = N_1 A_1 / \left(\frac{6a^2\sqrt{3}}{4} c \right) = \frac{2N_1 A_1}{3\sqrt{3}a^2 A}, \quad (3)$$

$$\nu_2 = \frac{N_2 A_2}{V_2} = \frac{N_2 A_2}{b^3}, \quad (4)$$

$$\nu_3 = 0,9\nu_1 + 0,1\nu_2 = 0,9\frac{N_1 A_1}{V_1} + 0,1\frac{N_2 A_2}{V_2} = 0,9\frac{2N_1 A_1}{3\sqrt{3}a^2 c} + 0,1\frac{N_2 A_2}{b^3}, \quad (5)$$

где ν_1, ν_2 и ν_3 – рентгеновская плотность фазы ZnO, фазы $ZnFe_2O_4$ и суммы фаз 90 % ZnO + 10 % $ZnFe_2O_4$ соответственно; $V_1 = \frac{6a^2\sqrt{3}}{4} c$ – объем гексагональной элементарной ячейки; $N_1 = 6$ – количество атомов в гексагональной элементарной ячейке; $V_2 = b^3$ – объем кубической элементарной ячейки; $N_2 = 4$ – количество атомов в кубической элементарной ячейке; $A_1 = 81$ а. е. м. (для фазы ZnO), $A_2 = 241$ а. е. м. (для фазы $ZnFe_2O_4$) – вес одного атома (1 а. е. м. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ г); a, c – параметры решетки для фазы ZnO типа вюрцита; b – параметр решетки для фазы $ZnFe_2O_4$ типа феррита-шпинели.

Полученные с использованием соотношений (3)–(5) значения рентгеновской плотности представлены на рис. 1, *б*, и в табл. 1. Как видно из этих данных, рентгеновская плотность самой фазы ZnO (т. е. без наличия $ZnFe_2O_4$) в образцах № 2 и 3 увеличивается по сравнению с таковой в образце № 1, что обусловлено уменьшением параметров решетки a и c вследствие упомянутого сжатия решетки. В то же время при добавлении в ZnO оксидов железа плотность конечной керамики, наоборот, снижается. Это можно объяснить тем, что подавляющее большинство оксидов в массовом эквиваленте FeO (образец № 2) или Fe_2O_3 (образец № 3) уходит на образование феррита-шпинели $ZnFe_2O_4$ кубической сингонии, рентгеновская плотность которого ниже рентгеновской плотности ZnO гексагональной сингонии.

Различия на рис. 1 и в табл. 1 между рентгеновской плотностью ν_1 (фаза ZnO), ν_3 (сумма фаз 90 % ZnO + 10 % $ZnFe_2O_4$) и плотностью конечных образцов ν_o, определенной методом взвешивания, обусловлены наличием пор в керамике. Это позволило рассчитать пористость образцов (в %):

$$\Pi = \frac{\nu_1 - \nu_o}{\nu_1} \cdot 100, \quad (6)$$

$$\Pi = \frac{\nu_3 - \nu_o}{\nu_3} \cdot 100. \quad (7)$$

Формула (6) используется для расчета пористости образца ZnO, а формула (7) – для расчета пористости образцов $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2 и $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2.

Как видно из табл. 1, при добавлении 10 % Fe_xO_y в керамику на основе ZnO пористость возрастает в 2 раза, что, вероятно, обусловлено наличием дополнительной фазы феррита цинка $ZnFe_2O_4$ и отличием параметров отжига нелегированного и легированного оксида цинка.

Таблица 1

Рассчитанные значения параметров решетки *a*, *b*, *c*, рентгеновской плотности ν_1, ν_2, ν_3 фаз, плотности образцов ν_o и пористости П в керамике на основе ZnO

Table 1

The calculated values of the lattice parameters *a*, *b*, *c*, the X-ray density ν_1, ν_2, ν_3 of the phases, the density of samples ν_o and porosity П in ceramics based on ZnO

№ п/п	Образец	Параметры решетки фазы ZnO, нм	Параметр решетки фазы $ZnFe_2O_4$, нм	ν_1, кг/м^3	ν_2, кг/м^3	ν_3, кг/м^3	ν_o, кг/м^3	П, %
1	ZnO	$a = 0,325\,01$ $c = 0,520\,21$	–	5650,9	–	–	5036,0	11
2	$ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2	$a = 0,324\,18$ $c = 0,519\,00$	$b = 0,838\,92$	5693,2	2710,3	5394,9	4000,0	26
3	$ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2	$a = 0,323\,67$ $c = 0,518\,09$	$b = 0,840\,74$	5721,1	2692,8	5418,3	4277,0	21

Данные СЭМ, представленные на рис. 2, свидетельствуют, что в легированных образцах, полученных по двухступенчатой технологии, наблюдается некоторое уменьшение размеров зерен по сравнению с таковыми в нелегированном оксиде цинка. Ранее авторами было показано, что размеры зерен в керамике с добавлением оксидов железа, изготовленной с использованием одноступенчатой технологии отжига, также превышают размеры зерен в аналогичной керамике, полученной по двухступенчатой технологии [20]. Исходя из этого, уменьшение размеров зерен в образцах, изготовленных на основе двухэтапного отжига, можно связать с увеличением числа центров рекристаллизации, возникших в результате второго помола на границах гранул таблетированных образцов.

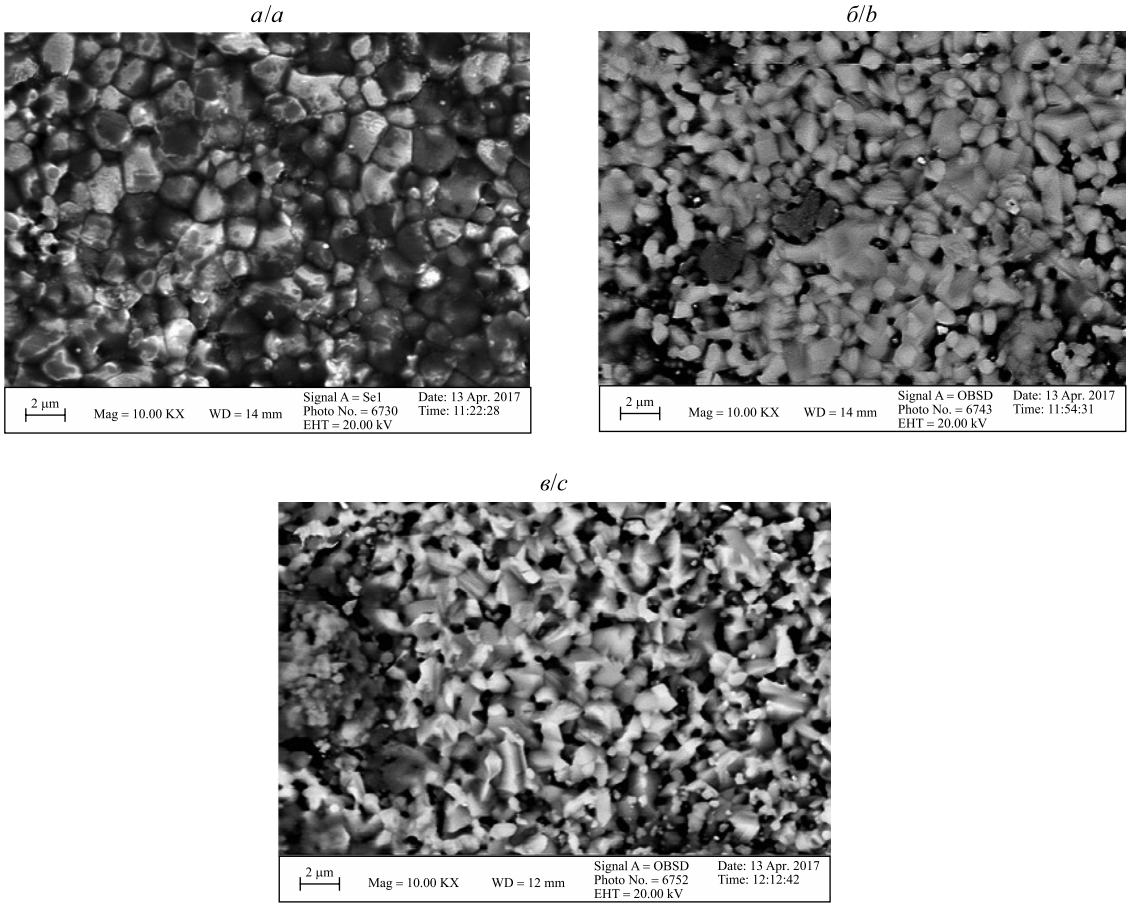


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов ZnO (*а*), $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2 (*б*) и $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2 (*в*)
Fig. 2. SEM images of ZnO (*a*), $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2 (*b*) and $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2 (*c*) samples

Исследуемые образцы были подвергнуты измерениям коэффициента термоЭДС S и удельного электросопротивления ρ при комнатной температуре (300 К), а также температурной зависимости температуропроводности $\lambda(T)$ в диапазоне температур 300–600 К. Измеренные зависимости $\lambda(T)$ представлены на рис. 3, *а*. Они описываются гиперболическим законом типа

$$\lambda(T) \sim T^{-B}, \tag{8}$$

где значения показателя степени B представлены в табл. 2 ($B \approx 1{,}40$–$1{,}51$). Значения параметра B были определены из наклонов прямых $\lg\lambda - \lg T$ на вставке к рис. 3, *а*. Как видно из рис. 3, *а*, при комнатной температуре температуропроводность керамики снижалась в результате легирования несколько сильнее, чем при высоких температурах. Это можно связать с уменьшением роли решеточного вклада в теплопроводность при увеличении температуры [14; 27; 28].

Для определения температурных зависимостей теплопроводности $\kappa(T)$ образцов необходимо знать значения их удельной изобарной теплоемкости C_p и плотности ν_o, что следует из приведенного выше соотношения (2). Температурная зависимость удельной изобарной теплоемкости $C_p(T)$ в диапазоне температур 300–600 К для исследуемых образцов оценивалась по методу Неймана – Коппа [29]. Зависимости $C_p(T)$ фаз, заимствованные из литературы [30], представлены на рис. 3, *б*. В методе Неймана – Коппа

теплоемкость легированной керамики приближенно вычисляется как сумма теплоемкостей фаз, входящих в ее состав, с учетом масс этих фаз в керамике: 90 % ZnO + 10 % $ZnFe_2O_4$. Как видно из рис. 3, *б*, оцененная удельная изобарная теплоемкость C_p фаз и образцов изменяется по закону

$$C_p(T) \sim T^A, \tag{9}$$

где $A \approx 0{,}23$–$0{,}25$. При расчетах полагалось, что практически все добавленное железо уходило на формирование феррита, доля которого не могла быть больше 10 % от общей массы керамики. Наличие феррита слабо увеличивает значение теплоемкости, что и видно из рис. 3, *б*.

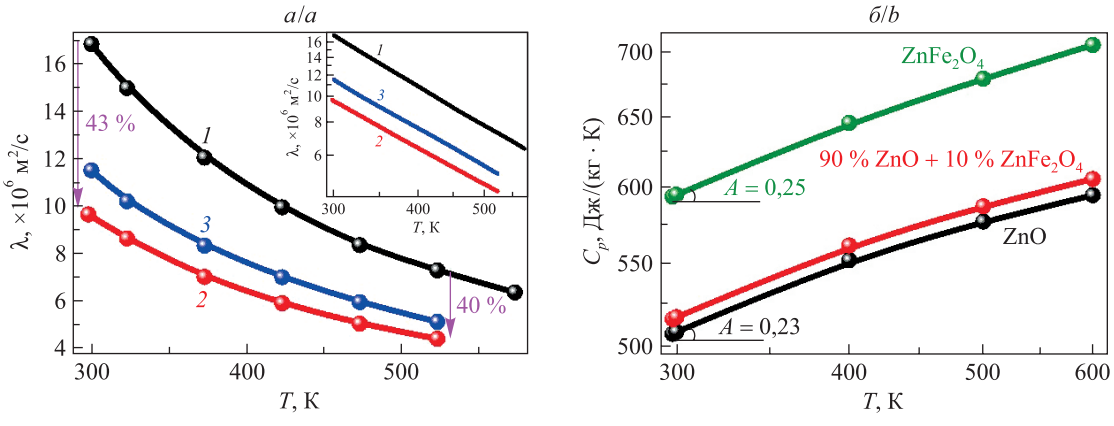


Рис. 3. Температурные зависимости температуропроводности $\lambda(T)$ керамики в линейном масштабе (*а*) (*1* – ZnO; *2* – $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2; *3* – $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2) и удельной изобарной теплоемкости $C_p(T)$ оксида цинка (образец № 1), феррита и отожженной керамики 90 % ZnO + 10 % $ZnFe_2O_4$ (образцы № 2 и 3) в двойном логарифмическом масштабе (*б*). На вставке приведены соответствующие зависимости $\lambda(T)$ в двойном логарифмическом масштабе

Fig. 3. Temperature dependences of the thermal diffusivity $\lambda(T)$ of ceramics on a linear scale (*a*) (*1* – ZnO; *2* – $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2; *3* – $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2) and the specific isobaric heat capacity $C_p(T)$ of zinc oxide (sample No. 1), ferrite and annealed ceramics 90 % ZnO + 10 % $ZnFe_2O_4$ (samples No. 2 and 3) on a double logarithmic scale (*b*). The box shows the corresponding dependencies $\lambda(T)$ on a double logarithmic scale

Измеренные величины плотности ν_o и зависимости $\lambda(T)$ исследуемых образцов, а также оцененные значения их удельной изобарной теплоемкости C_p позволили рассчитать температурные зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ изученных образцов с помощью соотношения (2). Как видно из рис. 4, *а*, они описываются соотношением

$$\kappa(T) \sim T^{-C}, \tag{10}$$

где значения показателя C приведены в табл. 2 ($C \approx 1{,}16$–$1{,}27$).

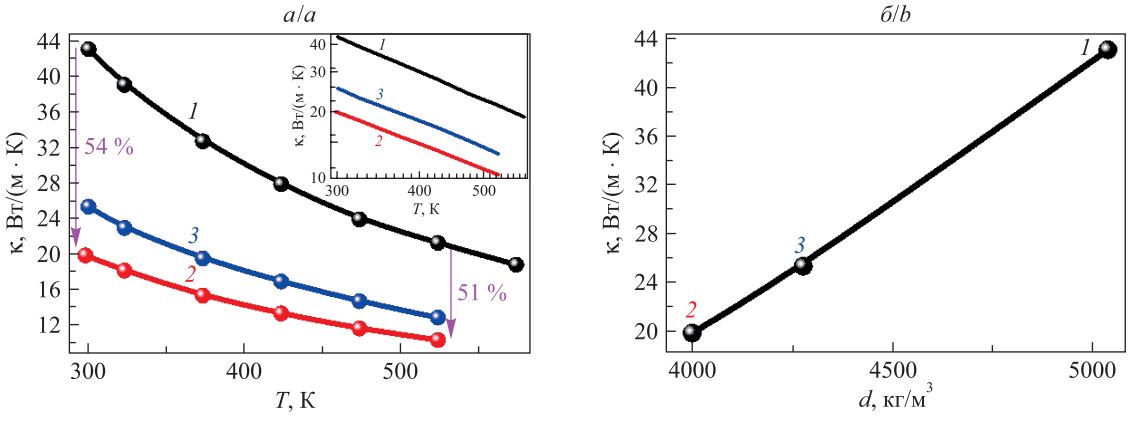


Рис. 4. Зависимости теплопроводности κ керамики от температуры (*а*) и плотности ν_o (*б*) в линейном масштабе: *1* – ZnO; *2* – $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2; *3* – $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2. На вставке приведены соответствующие зависимости $\kappa(T)$ в двойном логарифмическом масштабе

Fig. 4. Dependences of thermal conductivity κ of the ceramics on the temperature (*a*) and the density ν_o (*b*) on a linear scale: *1* – ZnO; *2* – $ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2; *3* – $ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2. The box shows the corresponding dependencies $\kappa(T)$ on a double logarithmic scale

Для определения роли электронного вклада $\kappa_э$ в полную теплопроводность κ был использован закон Видемана – Франца [27; 31]

$$\kappa_э = \frac{LT}{\rho}, \tag{11}$$

где L – число Лоренца. В модели Видемана – Франца число Лоренца для вырожденного предела равно $2{,}44 \cdot 10^{-8}$ Вт · Ом/К^2 [31].

Поскольку в теплопроводность ZnO существенный вклад вносят оптические фононы, в данной работе число Лоренца рассчитывалось с помощью соотношения, полученного путем решения уравнений переноса Больцмана [31]:

$$L = \left(1{,}5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right]\right) \cdot 10^{-8}. \tag{12}$$

Найденное по формуле (12) число Лоренца для всех образцов составило $1{,}50 \cdot 10^{-8}$–$1{,}58 \cdot 10^{-8}$ Вт · Ом/К^2, что соответствует 40 % отклонению от вырожденного предела, которое имеет место для невырожденных полупроводников с рассеянием только акустических фононов [31]. Из приведенных в табл. 2 значений вкладов в полную теплопроводность видно, что основную роль в ней играет решеточная компонента $\kappa_р$, тогда как электронный вклад $\kappa_э$, оцененный с помощью закона Видемана – Франца (11), несравнимо мал. Поэтому падение полной теплопроводности с ростом температуры, а также различия в расхождении кривых $\kappa(T)$ при высоких и низких температурах можно объяснить влиянием фононного спектра.

Таблица 2

Экспериментальные значения температуропроводности λ и вычисленной полной теплопроводности κ, показателей степени в зависимостях (8)–(10), электронного $\kappa_э$ и решеточного $\kappa_р$ вкладов в теплопроводность κ для образцов керамики при температуре 300 К

Table 2

Experimental values of thermal diffusivity λ and calculated total thermal conductivity κ, exponents in dependences (8)–(10), electron $\kappa_э$ and lattice $\kappa_р$ contributions to thermal conductivity κ for ceramic samples at a temperature of 300 K

№ п/п	Образец	λ, м^2/с	A	B	C	κ, Вт/(м · К)	$\kappa_э$, Вт/(м · К)	$\kappa_р$, Вт/(м · К)
1	ZnO	$1{,}68 \cdot 10^{-5}$	0,23	1,51	1,27	43,05	$1{,}19 \cdot 10^{-7}$	43,05
2	$ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2	$9{,}64 \cdot 10^{-6}$	0,23	1,40	1,16	19,89	$2{,}12 \cdot 10^{-6}$	19,89
3	$ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$	0,23	1,44	1,20	25,36	$2{,}15 \cdot 10^{-6}$	25,36

Сравнение представленных на рис. 3, *а*, и рис. 4, *а*, температурных зависимостей фононной теплопроводности в виде соотношения (10) и температуропроводности в виде соотношения (8) показывает, что разница показателей степени у них как раз соответствует показателю степени в соотношении (9), т. е. $B - C = A$. Ход температурной зависимости теплопроводности соответствует известным литературным данным [4; 27; 32]: падение $\kappa(T)$ обусловлено ростом фонон-фононного рассеяния при повышении температуры. В этом смысле можно отметить, что теплопроводность и температуропроводность ведут себя вполне согласованно.

Отличие значений теплопроводности исходного оксида цинка от значений теплопроводности легированной керамики (а также многих других полупроводников) обычно связывают с большей щелью между оптической и акустической ветвями в законе дисперсии для фононов. Последнее может сильно препятствовать выполнению законов сохранения энергии и квазиимпульса при трехфононном рассеянии, вызывая рост времени жизни фонона, которое сочетается с меньшим ангармонизмом (параметр Грюнайзена) и бóльшими групповыми скоростями фононов (вследствие более сильных межатомных связей) [4].

В целом наблюдаемое на рис. 4, *а*, уменьшение теплопроводности при введении оксидов железа в керамику на основе ZnO можно объяснить следующими четырьмя факторами: увеличением рассеяния фононов на точечных дефектах, возникающих вследствие замещения ионов цинка ионами железа в решетке ZnO [33]; усилением рассеяния фононов на границах зерен за счет измельчения микроструктуры (увеличения площади границ зерен) [14]; ростом пористости керамики в результате легирования [32]; формированием выделений фазы $ZnFe_2O_4$ со слоистой структурой типа шпинели, которые приводят к дополнительному рассеянию фононов.

Для расчета фактора мощности [27]

$$PF = \frac{S^2}{\rho}$$

и безразмерной термоэлектрической добротности *ZT* из соотношения (1) [31] были дополнительно измерены значения коэффициента термоЭДС *S* и удельного сопротивления ρ при температуре 300 К (табл. 3).

Таблица 3

Термоэлектрические, электрические и тепловые характеристики керамики на основе ZnO при температуре 300 К

Table 3

Thermoelectric, electrical and thermal characteristics of ceramics based on ZnO at a temperature of 300 K

№ п/п	Образец	ρ, Ом · м	$-S$, мкВ/К	PF, Вт/(м · К^2)	к, Вт/(м · К)	*ZT*
1	ZnO	37,96	435 ± 3	$4{,}99 \cdot 10^{-9}$	43,05	$3{,}47 \cdot 10^{-8}$
2	$ZnO_{(90)}FeO_{(10)}$-2	2,23	295 ± 3	$3{,}90 \cdot 10^{-8}$	19,89	$5{,}73 \cdot 10^{-7}$
3	$ZnO_{(90)}Fe_2O_{3(10)}$-2	2,18	321 ± 21	$4{,}72 \cdot 10^{-8}$	25,36	$5{,}58 \cdot 10^{-7}$

Из табл. 3 следует, что добавление железа в керамику на основе ZnO приводит к увеличению (практически в 2 раза) термоэлектрической добротности (см. также [14]). Это происходит вследствие уменьшения удельного электросопротивления на один порядок (что можно связать с примесной проводимостью, обусловленной появлением мелких донорных центров с низкой энергией ионизации [20]), а также вследствие описанного в настоящей работе уменьшения теплопроводности. Снижение коэффициента термоЭДС в легированной керамике по сравнению с данными работ [14; 34], по мнению авторов, связано с уменьшением холловской концентрации носителей заряда [20], которое произошло из-за нагрева (фактически дополнительного отжига) образцов в процессе высокотемпературных измерений температуропроводности.

Заключение

В настоящей работе было изучено влияние легирования железом на тепловые, электрические и термоэлектрические характеристики керамики на основе оксида цинка. Из данных РДА следует, что добавление 10 % FeO или Fe_2O_3 в керамику на основе ZnO со структурой вюрцита приводит к выделению вторичной фазы феррита цинка $ZnFe_2O_4$ в процессе двухэтапного отжига. Расчеты параметров решетки *a* и *c* указывают на сжатие решетки вюрцитной фазы в образцах керамики вследствие того, что ионы железа, обладающие меньшим ионным радиусом, замещают до 1 ат. % атомов цинка в решетке фазы вюрцита ZnO. В керамике на основе ZnO с добавлением оксидов железа, изготовленной с помощью двухэтапного отжига, пористость увеличивается в 2 раза. Уменьшение размеров зерен обусловлено увеличением числа центров рекристаллизации, возникших в результате дополнительного помола перед реализацией второго этапа отжига. При комнатной температуре основной вклад в полную теплопроводность керамик вносит решеточная теплопроводность. Уменьшение теплопроводности вследствие легирования обусловлено увеличением рассеяния фононов на введенных в решетку ZnO точечных дефектах (за счет замещения ионов цинка ионами железа) и на границах зерен (за счет измельчения микроструктуры), а также ростом пористости (снижением плотности) и формированием частиц дополнительной фазы феррита $ZnFe_2O_4$. В итоге показано, что легирование железом и сопутствующее ему изменение структуры керамики (уменьшение размеров зерен, рост пористости, выделение ферритной фазы) приводят к увеличению термоэлектрической добротности *ZT* в 2 раза (за счет уменьшения удельного электросопротивления и теплопроводности при относительно небольшом снижении коэффициента термоЭДС).

Библиографические ссылки

1. Ponja SD, Sathasivam S, Parkin IP, Carmalt CJ. Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition. *Scientific Reports.* 2020;10:638. DOI: 10.1038/s41598-020-57532-7.

2. Lee Yu-Ping, Lin Chieh-Chuan, Hsiao Chih-Chung, Chou Po-An, Cheng Yao-Yi, Hsieh Chih-Chen, et al. Nanopiezoelectric devices for energy generation based on ZnO nanorods / flexible-conjugated copolymer hybrids using all wet-coating processes. *Micromachines.* 2020;11(1):14. DOI: 10.3390/mi11010014.

3. Bernik S, Daneu N. Characteristics of SnO_2-doped ZnO-based varistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society.* 2001;21(10–11):1879–1882. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00135-2.

4. Wu X, Lee J, Varshney V, Wohlwend JL, Roy AK, Luo T. Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics – a comparative study with gallium nitride. *Scientific Reports.* 2016;6:22504. DOI: 10.1038/srep22504.

5. Levinson LM, Hirano S, editors. *Grain boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramics.* Westerville: The American Ceramic Society; 1994. IX, 390 p. (Ceramic transactions; volume 41).

6. Sawalha A, Abu-Abdeen M, Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B: Condensed Matter.* 2009;404(8–11):1316–1320. DOI: 10.1016/j.physb.2008.12.017.

7. Winarski D. *Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method* [master's thesis]. Bowling Green: Graduate College of Bowling Green State University; 2015. XII, 87 p.

8. Chen Haoxian, Zheng Liaoying, Zeng Jiangtao, Li Guorong. Effect of Sr doping on nonlinear current-voltage properties of ZnO-based ceramics. *Journal of Electronic Materials.* 2021;50(7):4096–4103. DOI: 10.1007/s11664-021-08960-2.

9. Li Jiaqi, Yang Shuaijun, Pu Yong, Zhu Dachuan. Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2021;123:105529. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105529.

10. Mohammed MA, Sudin I, Noor AM, Rajoo S, Uday MB, Obayes NH, et al. A review of thermoelectric ZnO nanostructured ceramics for energy recovery. *International Journal of Engineering & Technology.* 2018;7(2.29):27–30. DOI: 10.14419/IJET.V7I2.29.13120.

11. Colder H, Guilmeau E, Harnois C, Marinel S, Retoux R, Savary E. Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications. *Journal of the European Ceramic Society.* 2011;31(15):2957–2963. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.006.

12. Jeong A, Suekuni K, Ohtaki M, Jang B-K. Thermoelectric properties of In- and Ga-doped spark plasma sintered ZnO ceramics. *Ceramics International.* 2021;47(17):23927–23934. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.101.

13. Liang Xin. Thermoelectric transport properties of naturally nanostructured Ga – ZnO ceramics: effect of point defect and interfaces. *Journal of the European Ceramic Society.* 2016;36(7):1643–1650. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.017.

14. Liang Xin. Thermoelectric transport properties of Fe-enriched ZnO with high-temperature nanostructure refinement. *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2015;7(15):7927–7937. DOI: 10.1021/am509050a.

15. Walia S, Balendhran S, Nili H, Zhuiykov S, Rosengarten G, Wang QH, et al. Transition metal oxides – thermoelectric properties. *Progress in Materials Science.* 2013;58(8):1443–1489. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.06.003.

16. Li Pengfei, Zhang Hong, Gao Caiyun, Jiang Guoxiang, Li Zhicheng. Electrical property of Al/La/Cu modified ZnO-based negative temperature coefficient (NTC) ceramics with high ageing stability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2019;30(21):19598–19608. DOI: 10.1007/s10854-019-02333-6.

17. Quarta A, Novais RM, Bettini S, Iafisco M, Pullar RC, Piccirillo C. A sustainable multi-function biomorphic material for pollution remediation or UV absorption: aerosol assisted preparation of highly porous ZnO-based materials from cork templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2019;7(2):102936. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102936.

18. Sun Qianying, Li Guorong, Tian Tian, Zeng Jiangtao, Zhao Kunyu, Zheng Liaoying, et al. Co-doping effects of (Al, Ti, Mg) on the microstructure and electrical behavior of ZnO-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society.* 2020;103(5):3194–3204. DOI: 10.1111/jace.16999.

19. Vu Doanh Viet, Le Dang Hai, Nguyen Chien Xuan, Trinh Thong Quang. Comparison of structural and electric properties of ZnO-based *n*-type thin films with different dopants for thermoelectric applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2019;91(1):146–153. DOI: 10.1007/s10971-019-05024-0.

20. Pashkevich AV, Fedotov AK, Poddenezhny EN, Bliznyuk LA, Fedotova JA, Basov NA, et al. Structure, electric and thermoelectric properties of binary ZnO-based ceramics doped with Fe and Co. *Journal of Alloys and Compounds.* 2022;895(part 2):162621. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162621.

21. Wu Zi-Hua, Xie Hua-Qing, Zhai Yong-Biao. Preparation and thermoelectric properties of Co-doped ZnO synthesized by sol-gel. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2015;15(4):3147–3150. DOI: 10.1166/jnn.2015.9658.

22. Chiba D, Shibata N, Tsukazaki A. Co thin films deposited directly on ZnO polar surfaces. *Scientific Reports.* 2016;6:38005. DOI: 10.1038/srep38005.

23. Кржижановская МГ, Фирсова ВА, Бубнова РС. *Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии.* Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский университет; 2016. 67 с.

24. Зеер ГМ, Фоменко ОЮ, Ледяева ОН. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* 2009;2(4):287–293.

25. Bosi F, Biagioni C, Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *European Journal of Mineralogy.* 2019;31(1):183–192. DOI: 10.1127/ejm/2019/0031-2788.

26. Багаев СН, Борисевич НА, Мартынович ЕФ, редакторы. *Сборник трудов IX Международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике; 13–17 сентября 2004 г.; Иркутск, Россия.* Иркутск: Издательство Иркутского университета; 2005. 299 с.

27. Chernyshova E, Serhiienko I, Kolesnikov E, Voronin A, Zheleznyy M, Fedotov A, et al. Influence of NiO nanoparticles on the thermoelectric properties of $(ZnO)_{1-x}(NiO)_x$ composites. *Nanobiotechnology Reports.* 2021;16(3):381–386. DOI: 10.1134/S2635167621030034.

28. Zhu Beibei, Chen Cong, Yao Zhichao, Chen Jiayi, Jia Chuang, Wang Zhehan, et al. Multiple doped ZnO with enhanced thermoelectric properties. *Journal of the European Ceramic Society.* 2021;41(7):4182–4188. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.054.

29. Adun H, Kavaz D, Wole-Osho I, Dagbasi M. Synthesis of Fe_3O_4 – Al_2O_3 – ZnO/water ternary hybrid nanofluid: investigating the effects of temperature, volume concentration and mixture ratio on specific heat capacity, and development of hybrid machine learning for prediction. *Journal of Energy Storage.* 2021;41:102947. DOI: 10.1016/j.est.2021.102947.

30. Barin I. *Thermochemical data of pure substances.* 3rd edition. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; 1995. 2 volumes.

31. Kim H-S, Gibbs ZM, Tang Y, Wang H, Snyder GJ. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials.* 2015;3(4):041506. DOI: 10.1063/1.4908244.

32. Gadzhiev GG. The thermal and elastic properties of zinc oxide-based ceramics at high temperatures. *High Temperature.* 2003;41(6):778–782. DOI: 10.1023/b:hite.0000008333.59304.58.

33. Köster-Scherger O, Schmid H, Vanderschaeghe N, Wolf F, Mader W. ZnO with additions of Fe_2O_3: microstructure, defects, and Fe solubility. *Journal of the American Ceramic Society.* 2007;90(12):3984–3991. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02066.x.

34. Cheng H, Xu XJ, Hng HH, Ma J. Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering. *Ceramics International.* 2009;35(8):3067–3072. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.04.010.

References

1. Ponja SD, Sathasivam S, Parkin IP, Carmalt CJ. Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition. *Scientific Reports.* 2020;10:638. DOI: 10.1038/s41598-020-57532-7.

2. Lee Yu-Ping, Lin Chieh-Chuan, Hsiao Chih-Chung, Chou Po-An, Cheng Yao-Yi, Hsieh Chih-Chen, et al. Nanopiezoelectric devices for energy generation based on ZnO nanorods / flexible-conjugated copolymer hybrids using all wet-coating processes. *Micromachines.* 2020;11(1):14. DOI: 10.3390/mi11010014.

3. Bernik S, Daneu N. Characteristics of SnO_2-doped ZnO-based varistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society.* 2001;21(10–11):1879–1882. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00135-2.

4. Wu X, Lee J, Varshney V, Wohlwend JL, Roy AK, Luo T. Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics – a comparative study with gallium nitride. *Scientific Reports.* 2016;6:22504. DOI: 10.1038/srep22504.

5. Levinson LM, Hirano S, editors. *Grain boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramics.* Westerville: The American Ceramic Society; 1994. IX, 390 p. (Ceramic transactions; volume 41).

6. Sawalha A, Abu-Abdeen M, Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B: Condensed Matter.* 2009;404(8–11):1316–1320. DOI: 10.1016/j.physb.2008.12.017.

7. Winarski D. *Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method* [master's thesis]. Bowling Green: Graduate College of Bowling Green State University; 2015. XII, 87 p.

8. Chen Haoxian, Zheng Liaoying, Zeng Jiangtao, Li Guorong. Effect of Sr doping on nonlinear current-voltage properties of ZnO-based ceramics. *Journal of Electronic Materials.* 2021;50(7):4096–4103. DOI: 10.1007/s11664-021-08960-2.

9. Li Jiaqi, Yang Shuaijun, Pu Yong, Zhu Dachuan. Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2021;123:105529. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105529.

10. Mohammed MA, Sudin I, Noor AM, Rajoo S, Uday MB, Obayes NH, et al. A review of thermoelectric ZnO nanostructured ceramics for energy recovery. *International Journal of Engineering & Technology.* 2018;7(2.29):27–30. DOI: 10.14419/IJET.V7I2.29.13120.

11. Colder H, Guilmeau E, Harnois C, Marinel S, Retoux R, Savary E. Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications. *Journal of the European Ceramic Society.* 2011;31(15):2957–2963. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.006.

12. Jeong A, Suekuni K, Ohtaki M, Jang B-K. Thermoelectric properties of In- and Ga-doped spark plasma sintered ZnO ceramics. *Ceramics International.* 2021;47(17):23927–23934. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.101.

13. Liang Xin. Thermoelectric transport properties of naturally nanostructured Ga – ZnO ceramics: effect of point defect and interfaces. *Journal of the European Ceramic Society.* 2016;36(7):1643–1650. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.017.

14. Liang Xin. Thermoelectric transport properties of Fe-enriched ZnO with high-temperature nanostructure refinement. *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2015;7(15):7927–7937. DOI: 10.1021/am509050a.

15. Walia S, Balendhran S, Nili H, Zhuiykov S, Rosengarten G, Wang QH, et al. Transition metal oxides – thermoelectric properties. *Progress in Materials Science.* 2013;58(8):1443–1489. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.06.003.

16. Li Pengfei, Zhang Hong, Gao Caiyun, Jiang Guoxiang, Li Zhicheng. Electrical property of Al/La/Cu modified ZnO-based negative temperature coefficient (NTC) ceramics with high ageing stability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2019;30(21):19598–19608. DOI: 10.1007/s10854-019-02333-6.

17. Quarta A, Novais RM, Bettini S, Iafisco M, Pullar RC, Piccirillo C. A sustainable multi-function biomorphic material for pollution remediation or UV absorption: aerosol assisted preparation of highly porous ZnO-based materials from cork templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2019;7(2):102936. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102936.

18. Sun Qianying, Li Guorong, Tian Tian, Zeng Jiangtao, Zhao Kunyu, Zheng Liaoying, et al. Co-doping effects of (Al, Ti, Mg) on the microstructure and electrical behavior of ZnO-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society.* 2020;103(5):3194–3204. DOI: 10.1111/jace.16999.

19. Vu Doanh Viet, Le Dang Hai, Nguyen Chien Xuan, Trinh Thong Quang. Comparison of structural and electric properties of ZnO-based *n*-type thin films with different dopants for thermoelectric applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2019;91(1):146–153. DOI: 10.1007/s10971-019-05024-0.

20. Pashkevich AV, Fedotov AK, Poddenezhny EN, Bliznyuk LA, Fedotova JA, Basov NA, et al. Structure, electric and thermoelectric properties of binary ZnO-based ceramics doped with Fe and Co. *Journal of Alloys and Compounds.* 2022;895(part 2):162621. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162621.

21. Wu Zi-Hua, Xie Hua-Qing, Zhai Yong-Biao. Preparation and thermoelectric properties of Co-doped ZnO synthesized by sol-gel. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2015;15(4):3147–3150. DOI: 10.1166/jnn.2015.9658.

22. Chiba D, Shibata N, Tsukazaki A. Co thin films deposited directly on ZnO polar surfaces. *Scientific Reports.* 2016;6:38005. DOI: 10.1038/srep38005.

23. Krzhizhanovskaya MG, Firsova VA, Bubnova RS. *Primenenie metoda Ritvel'da dlya resheniya zadach poroshkovoi difraktometrii* [Application of the Rietveld method for solving problems of powder diffractometry]. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University; 2016. 67 p. Russian.

24. Zeer GM, Fomenko OYu, Ledyaeva ON. Application of scanning electron microscopy in material science. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2009;2(4):287–293. Russian.

25. Bosi F, Biagioni C, Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *European Journal of Mineralogy.* 2019;31(1):183–192. DOI: 10.1127/ejm/2019/0031-2788.

26. Bagaev SN, Borisevich NA, Martynovich EF, editors. *Sbornik trudov IX Mezhdunarodnoi shkoly-seminara po lyuminestsentsii i lazernoi fizike; 13–17 sentyabrya 2004 g.; Irkutsk, Rossiya* [Proceedings of the 9th International school-seminar on luminescence and laser physics; 2004 September 13–17; Irkutsk, Russia]. Irkutsk: Publishing House of the Irkutsk State University; 2005. 299 p. Russian.

27. Chernyshova E, Serhiienko I, Kolesnikov E, Voronin A, Zheleznyy M, Fedotov A, et al. Influence of NiO nanoparticles on the thermoelectric properties of $(ZnO)_{1-x}(NiO)_x$ composites. *Nanobiotechnology Reports.* 2021;16(3):381–386. DOI: 10.1134/S2635167621030034.

28. Zhu Beibei, Chen Cong, Yao Zhichao, Chen Jiayi, Jia Chuang, Wang Zhehan, et al. Multiple doped ZnO with enhanced thermoelectric properties. *Journal of the European Ceramic Society.* 2021;41(7):4182–4188. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.054.

29. Adun H, Kavaz D, Wole-Osho I, Dagbasi M. Synthesis of Fe_3O_4 – Al_2O_3 – ZnO/water ternary hybrid nanofluid: investigating the effects of temperature, volume concentration and mixture ratio on specific heat capacity, and development of hybrid machine learning for prediction. *Journal of Energy Storage.* 2021;41:102947. DOI: 10.1016/j.est.2021.102947.

30. Barin I. *Thermochemical data of pure substances.* 3rd edition. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; 1995. 2 volumes.

31. Kim H-S, Gibbs ZM, Tang Y, Wang H, Snyder GJ. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials.* 2015;3(4):041506. DOI: 10.1063/1.4908244.

32. Gadzhiev GG. The thermal and elastic properties of zinc oxide-based ceramics at high temperatures. *High Temperature.* 2003; 41(6):778–782. DOI: 10.1023/b:hite.0000008333.59304.58.

33. Köster-Scherger O, Schmid H, Vanderschaeghe N, Wolf F, Mader W. ZnO with additions of Fe_2O_3: microstructure, defects, and Fe solubility. *Journal of the American Ceramic Society.* 2007;90(12):3984–3991. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02066.x.

34. Cheng H, Xu XJ, Hng HH, Ma J. Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering. *Ceramics International.* 2009;35(8):3067–3072. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.04.010.

Получена 02.08.2022 / исправлена 23.08.2022 / принята 23.08.2022.
Received 02.08.2022 / revised 23.08.2022 / accepted 23.08.2022.

УДК 538.9

АНАЛИЗ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ С НЕПРИМИТИВНЫМИ ЯЧЕЙКАМИ БРАВЕ

***В. А. ЛИОПО*[1)], *И. А. ЛЯВШУК*[2)]**

[1)]*Независимый исследователь, г. Гродно, Беларусь*
[2)]*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь*

Цель исследования – доказательство независимости обратной решетки кристалла от выбора ячейки в его прямой решетке. Объектом анализа являлась взаимосвязь положения узлов ячейки обратной решетки и параметров прямой решетки на основе квадратичных формул, а также структурные амплитуды («веса» узлов обратной решетки) для кристаллов с непримитивными ячейками. При этом решались такие задачи, как выбор репера Браве с ячейкой *P*-типа в кристалле с ячейками *I*-, *F*- и *C*-типов; построение прямых и обратных метрических тензоров для центрированных ячеек прямой решетки и для ячеек *P*-типа кристаллических решеток; установление правила перехода от индексов *HKL* узлов обратной решетки при выбранной *P*-ячейке к индексам *hkl* тех же узлов для непримитивных ячеек на основе квадратичных формул; определение связи между индексами *HKL* и *hkl* с использованием метрических тензоров; анализ результатов, полученных двумя различными методами (на основе квадратичных формул и с использованием метрических тензоров); доказательство того факта, что в обратной решетке кристаллов с непримитивными ячейками узлы, которые соответствуют «погасающим» рефлексам, на самом деле отсутствуют. Результаты исследования адресованы специалистам в области кристаллофизики и представляют собой строгое доказательство, заполняющее пробел в математическом аппарате кинематической теории рассеяния на кристаллах с непримитивными ячейками Браве и позволяющее исключить из научного оборота избыточные утверждения о «погасании» части рефлексов, не регистрируемых на рентгенограммах, по причине их реального отсутствия.

Ключевые слова: прямая решетка; обратная решетка; суперъячейка; кристаллографическая система координат; кристаллофизическая система координат; метрический тензор; структурная амплитуда.

ANALYSIS OF THE RECIPROCAL LATTICE OF CRYSTALS WITH NON-PRIMITIVE BRAVAIS CELLS

***V. A. LIOPO*[a], *I. A. LIAUSHUK*[b]**

[a]*Independent researcher, Hrodna, Belarus*
[b]*Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Ažeška Street, Hrodna 230023, Belarus*
Corresponding author: I. A. Liaushuk (ilavshuk@grsu.by)

The aim of the work was proof the independence of the reciprocal lattice of a crystal from the choice of a cell in its direct lattice. The object of analysis was the dependence of the position of reciprocal lattice cell sites and direct lattice parameters based on quadratic formulas, as well as the structural amplitudes («weights» of reciprocal lattice sites) for

Образец цитирования:
Лиопо ВА, Лявшук ИА. Анализ обратной решетки кристаллов с непримитивными ячейками Браве. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:68–80.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-68-80

For citation:
Liopo VA, Liaushuk IA. Analysis of the reciprocal lattice of crystals with non-primitive Bravais cells. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:68–80. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-68-80

Авторы:
Валерий Александрович Лиопо – доктор физико-математических наук, профессор; независимый исследователь.
Ирена Александровна Лявшук – старший преподаватель кафедры информационных систем и технологий физико-технического факультета.

Authors:
Valery A. Liopo, doctor of science (physics and mathematics), full professor; independent researcher.
Irena A. Liaushuk, senior lecturer at the department of information systems and technologies, physico-technical faculty.
ilavshuk@grsu.by
https://orcid.org/0000-0001-9539-4126

crystals with non-primitive cells. The following tasks were solved: choice of a Bravais rapper with a *P*-type cell in a crystal with *I*-, *F*- and *C*-type cells; construction of direct and reciprocal metric tensors for centered cells of a direct lattice and for *P*-type cells of crystal lattices; establishment of the transition rule from the *HKL* indices of the nodes of the reciprocal lattice with the selected *P*-cell to the *hkl* indices of the same nodes for non-primitive cells based on quadratic formulas; determining a connection between *HKL* and *hkl* indices using metric tensors; analysis of the results obtained by two different methods (based on quadratic formulas and using metric tensors); proof, that in the reciprocal lattice of crystals with non-primitive cells, the nodes that correspond to «fading» reflections are actually absent in the reciprocal lattice. The research results are addressed to specialists in the field of crystal physics and represent a rigorous proof that fills a gap in the mathematical apparatus of the kinetic theory of scattering by crystals with non-primitive Bravais cells. It allows eliminating redundant statements about the «extinction» of part of the reflexes that are not recorded on X-rays due to their real absence from scientific circulation.

Keywords: direct lattice; reciprocal lattice; supercell; crystallographic coordinate system; crystallophysical coordinate system; metric tensor; structural amplitude.

Введение

Понятие обратной решетки играет важную роль в кристаллографии, структурной кристаллофизике, квантовой теории конденсированных сред. Без использования обратной решетки и обратного пространства в целом сложно понять ряд экспериментальных фактов и их теоретическое объяснение. Например, можно встретить утверждение, что рентгеновский рефлекс возникает при «отражении» рентгеновских лучей от атомных плоскостей [1]. Но, во-первых, из атомов, размеры которых соизмеримы с длиной волны рентгеновского излучения, невозможно создать зеркальную поверхность (случай, когда угол падения равен углу отражения), предполагаемую при выводе закона Брэгга – Вульфа, во-вторых, неясно, почему плоскости с атомами размером около 1 Å имеют межплоскостные расстояния на порядок меньше ($d \approx 0{,}1$ Å). В рамках кинематической теории рассеяния на кристаллах с непримитивной ячейкой некоторые рефлексы не проявляются. Говорится о том, что они «погасают». Переход от прямой решетки к обратной позволяет определить репер Браве обратной решетки. Именно рефлексы с индексами формы $\{100\}$ отсутствуют в эксперименте. Делается вывод, что выбор ячейки влияет на обратную решетку [2]. Но радиус-вектор узла $\vec{r}^*$ определяется из эксперимента, т. е. не может зависеть от выбора ячейки. Вместе с тем изменение параметров ячейки, например, при выборе ячеек *F*-типа и ячейки *P*-типа для того же кристалла приводит к тому, что индексы узлов для одинаковых $\vec{r}^*$ различаются. В ряде случаев, в частности для гексагональных плотноупакованных (ГПУ) систем, построить ячейку *P*-типа на кратчайших межатомных (некомпланарных) векторах невозможно, так как эта ячейка не будет соответствовать требованиям трехмерной трансляции. Возникают вопросы при сравнении обратных решеток для одних и тех же прямых решеток, но при разном выборе их ячеек. Эти и другие проблемы приводят к необходимости дополнительного анализа влияния выбора ячейки кристалла на особенности его обратной ячейки.

Элементы теории связи обратной и прямой решеток кристаллов с их рентгеновскими дифракционными картинами

Основной отличительной особенностью кристаллического объекта является наличие распределения гомологичных точек в соответствии с условием трансляции

$$\hat{T}\varphi(xyz) = \varphi(x + m,\ y + n,\ z + p), \tag{1}$$

где оператор трансляции $\hat{T}\varphi(xyz)$ есть совокупность свойств объекта в точке (xyz); m, n, p – целые числа; (xyz) – координаты в базисе $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ (кристаллографическая (КГ) система координат). На этих векторах в общем случае строится косоугольный параллелепипед с параметрами a, b, c (линейные) и α, β, γ (угловые).

Если на кристалл направить рентгеновский (электронный, нейтронный) луч так, что будет выполняться условие

$$2d\sin\theta = n\lambda, \tag{2}$$

известное как условие Брэгга – Вульфа, где d – межплоскостное расстояние для узловых кристаллографических плоскостей; n – целое число; λ – длина волны излучения, то тогда hkl есть кристаллографические индексы плоскости [3; 4], а нормаль из начала координат на плоскость (hkl) – вектор межплоскостного расстояния.

Координаты (xyz) в условии (1) заданы в КГ-системе, в которой x, y, z по направлению совпадают с $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ соответственно, а единицами их измерения являются модули параметров a_i ($i = 1, 2, 3$). Следовательно, $0 \le x_i < 1$ с учетом условия (1). Каждому вектору $\vec{d}$ сопоставляется вектор $\vec{r}^*$ такой, что

$$\left(\vec{r}^* \cdot \vec{d}\right) = \left(\vec{d} \cdot \vec{r}^*\right) = 1. \tag{3}$$

Вектор $\vec{r}^*$ измеряется в единицах обратной длины и называется вектором узла обратной решетки, так как совокупность этих узлов для различных плоскостей характеризуется трансляционной симметрией. В данной совокупности выделяется ячейка обратной решетки с базисом $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$, причем $\vec{a}_j^*$, $\vec{a}_k$ связаны условием

$$\left(\vec{a}_j^* \cdot \vec{a}_k\right) = \left(\vec{a}_k \cdot \vec{a}_j^*\right) = \delta_{jk}, \tag{4}$$

где δ_{jk} (дельта-функция) обладает свойством $\delta_{jk} = 1$ (при $k = j$) и $\delta_{jk} = 0$ (при $k = j$). В обратной решетке определяется ячейка с параметрами a^*, b^*, c^* (линейные) и α^*, β^*, γ^* (угловые). Параметры прямой и обратной решеток взаимосвязаны условиями [5]

$$\cos\alpha_j^{0(*)} = \frac{\cos\alpha_{j+1}^{*(0)} \cdot \cos\alpha_{j+2}^{*(0)} - \cos\alpha_j^{*(0)}}{\sin\alpha_{j+1}^{*(0)} \cdot \sin\alpha_{j+2}^{*(0)}},$$
$$a_j^{0(*)} = \frac{a_{j+1}^{*(0)} \cdot a_{j+2}^{*(0)} \cdot \sin\alpha_j^{*(0)}}{V^{*(0)}}, \tag{5}$$

где цифра 0 и знак $*$ определяют кристаллическое (прямое) и обратное пространства соответственно; V есть объем решетки (прямой или обратной); $j \equiv j + 3$. Узел обратной решетки определяется вектором $\vec{r}^*$ с координатами в единицах параметров a^*, b^*, c^*, т. е. координаты узлов $\vec{r}^*$ – это всегда целые числа, совпадающие с индексами hkl плоскости, которая отображена вектором $\vec{r}^* = \frac{\vec{d}}{d^2}$. Из условия (5) следует, что решетка, обратная к обратной решетке, – это прямая решетка. Наряду с КГ-системой координат в кристаллофизике используется стандартная декартова (кристаллофизическая (КФ)) система координат. Следовательно, любая точка в ячейке кристалла описывается двумя наборами координат – $(X)_{\text{КГ}}$ и $(X)_{\text{КФ}}$. Переход между этими координатами выполняется по правилу

$$\left|X_j\right|_{\text{КФ}} = |M|\left|X_k\right|_{\text{КГ}},$$

где $|X_k|$ – матрица-столбец координат в соответствующей системе; $|M|$ – метрический тензор, имеющий вид

$$|M| = \begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{vmatrix}. \tag{6}$$

Объем ячеек составляет величину $V^0 = a_x b_y c_z$, $V^* = \left(V^0\right)^{-1}$. Переход от $(X)_{\text{КФ}}$ к $(X)_{\text{КГ}}$ осуществляется по правилу

$$\left|X_j\right|_{\text{КГ}} = |M|^{-1}\left|X_k\right|_{\text{КФ}},$$

где $|M|^{-1}$ – обратный метрический тензор.

$$|M||M|^{-1} = |M|^{-1}|M| = |I|,$$

здесь $|I|$ – единичная матрица с элементами $m_{ij} = \delta_{ij}$.

Если узел обратной решетки выходит на сферу отражения (сфера Эвальда), радиус которой равен $\frac{1}{\lambda}$, то по радиусу сферы пойдет отраженный рентгеновский луч, так как в данном случае будет выполняться условие (2).

Ячейка решетки, построенная на трех некомпланарных векторах, связывающих ближайшие гомологичные точки, может иметь различные отношения между модулями этих векторов и произвольные угловые параметры. Однако во всех случаях гомологичные точки находятся только в вершинах, а в самой ячейке подобных точек нет. Такая ячейка называется примитивной (P). Однако часто выбирают ячейку

с несколькими гомологичными точками по отношению к вершинам. В этом случае угловые параметры стараются выбирать так, чтобы в ячейке было как можно больше прямых углов. Следовательно, ячейка может быть и непримитивной, т. е. относиться к одному из типов ячеек Браве. Координаты точек, гомологичных начальной точке, образуют репер Браве. Существуют четыре типа ячеек, которые встречаются только у решеток с параметрами a, b, c; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ (решетки ромбической (орторомбической) сингонии): P – примитивная $\left[(000)\right]$; I – объемноцентрированная $\left[(000)\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)\right]$; F – гранецентрированная $\left[(000)\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)\right]$; C – базоцентрированная $\left[(000)\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)\right]$. В квадратных скобках указан репер Браве R. Если в ячейке с репером Браве R имеется точка с координатами $\left|X_j\right|$ ($j = 1, 2, 3$), то координаты всех гомологичных точек $\left|X\right|_g$ определяются по правилу $\left|X\right|_g = \left|R\right|$. В научной литературе можно встретить утверждение, что выбор ячейки в решетке кристалла влияет на его обратную решетку [2; 6]. Это утверждение неверно, так как $\vec{r}^* = \frac{\vec{d}}{d^2}$, т. е. определяется только экспериментальным значением d, которое не зависит от выбора ячейки. Набор межплоскостных расстояний является имманентным свойством кристалла. Однако выбор ячейки кристалла влияет на базис ячейки его обратной решетки. Следовательно, при различных $\left(a_j, \alpha_j\right)$ меняются как $\left(a_j^*, \alpha_j^*\right)$, так и их индексы, но абсолютные значения r^*, т. е. взаимоконфигурации узлов обратной решетки, не меняются в зависимости от выбранной модели ячейки. Один и тот же узел при различных $\left(a_j, \alpha_j\right)$ будет иметь разные координаты (hkl), которые измеряются в единицах базиса $\left(\vec{a}_j^*\right)$.

«Погасание» рефлексов для кристаллов с различными ячейками Браве

Каждый рентгеновский рефлекс описывается определенным брэгговским углом, межплоскостным расстоянием и вектором обратной решетки. Все это – геометрические характеристики. Но каждый рефлекс имеет свою интенсивность, которая тоже не зависит от выбора ячейки, а является имманентным свойством кристалла. Интенсивность рентгеновского рефлекса $I(hkl) = \left|F\right|^2 \cdot PLG \cdot K$ зависит от многих факторов, среди которых главную роль играет структурный фактор $F^2(hkl)$. Величина $F(hkl)$ называется структурной амплитудой. PLG-фактор, зависящий от угла θ, включает фактор поляризации P, фактор Лоренца L и геометрический фактор G. Этот фактор выражается аналитически как функция брэгговского угла. Фактор K, включающий факторы экстинкции, поглощения, а также температурный и ряд других факторов, слабо зависит от угла дифракции и может рассматриваться как квазипостоянный множитель. Расчет $F(hkl)$ при известной структуре выполняется по формуле

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j (xyz)_j \exp 2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right), \tag{7}$$

где $(xyz)_j$ – кристаллографические координаты j-го атома; N – число атомов в ячейке; $f_j = f_j(\theta)$ – атомная амплитуда (табулированная функция).

Примитивная ячейка

В примитивной ячейке все точки различные, т. е. гомологичных точек нет. По формуле (7) можно рассчитать значение структурной амплитуды и, следовательно, структурного фактора:

$$F^2(hkl) = F(hkl) \cdot F^*(hkl).$$

Структурная амплитуда в общем случае есть функция комплексная, структурный фактор – функция действительная и всегда положительная, F^2 – это «вес» узла обратной решетки. Чем больше «вес» F^2, тем больше интенсивность рефлекса от плоскости (hkl) при условии выхода узла $\vec{r}^*(hkl)$ на сферу отражений (сфера Эвальда). Таким образом, ближайшими к началу координат обратной решетки являются узлы с индексами 100, 010, 001 по осям x^*, y^*, z^* соответственно. Внутри этого параллелепипеда других узлов быть не может, потому что им соответствовали бы плоскости с $d > \{100\}$.

Объемноцентрированная ячейка

Предположим, что в объемноцентрированной ячейке имеется точка (например, центр атома) с координатами (xyz) и $\left(x+\frac{1}{2},\ y+\frac{1}{2},\ z+\frac{1}{2}\right)$. Следовательно, формула (7) примет вид

$$F(hkl)=\sum_{j=1}^{N/2} f_j(xyz)_j\left\{\exp 2\pi i\left(hx_j+ky_j+lz_j\right)+\right.$$

$$\left.+\exp 2\pi i\left[h\left(x_j+\frac{1}{2}\right)+k\left(y_j+\frac{1}{2}\right)+l\left(z_j+\frac{1}{2}\right)\right]\right\}=$$

$$=\left[1+\exp\pi i(h+k+l)\right]\sum_{j=1}^{N/2} f_j(xyz)_j\left(hx_j+ky_j+lz_j\right).$$

Суммирование проводится по атомам, которые не связаны репером Браве. Значения h, k, l всегда целые, поэтому и сумма $h+k+l$ – целое число, т. е.

$$1+\exp\pi i(h+k+l)=\begin{cases}2 \text{ при } h+k+l=2n,\\ 0 \text{ при } h+k+l=2n-1.\end{cases} \tag{8}$$

Отсюда следует вывод, что получить рефлекс, например, 100 для кристаллов с ячейкой I-типа невозможно, это подтверждается экспериментом. В то же время, исходя из формулы (3), период обратной решетки равен a^* и его величина соответствует расстоянию от начала координат обратной решетки до узла $\vec{r}^{\,*}=a^*$. Согласно утвердившемуся мнению рефлекс, обусловленный выходом узла (100) на сферу Эвальда, «погасает». То есть условие (8) – это правило «погасания» рефлексов для кристаллов с ячейкой Браве I-типа. Однако вопрос о том, есть там узел или нет, остается открытым. В ряде случаев это имеет принципиальное значение. Например, в квантовой кристаллофизике при описании волновых процессов в веществе анализируется волна $\exp\pi i\vec{k}\vec{a}$, где $\vec{a}$ – период решетки; $\vec{k}$ – волновой вектор, с точностью до 2π равный периоду обратной решетки a^*. Принято считать, что a^* определяется в соответствии с условием (4).

Гранецентрированная ячейка

Структурная амплитуда рефлексов для кристаллов с ячейкой F-типа имеет вид

$$F(hkl)=\sum_{j=1}^{N/4} f_j(xyz)_j\left\{\exp 2\pi i\left(hx_j+ky_j+lz_j\right)+\exp 2\pi i\left[h\left(x_j+\frac{1}{2}\right)+k\left(y_j+\frac{1}{2}\right)+lz\right]+\right.$$

$$\left.+\exp 2\pi i\left[h\left(x_j+\frac{1}{2}\right)+ky+l\left(z_j+\frac{1}{2}\right)\right]+\exp 2\pi i\left[hx+k\left(y_j+\frac{1}{2}\right)+l\left(z_j+\frac{1}{2}\right)\right]\right\}=$$

$$=\left[1+\exp\pi i(h+k)+\exp\pi i(h+l)+\exp\pi i(k+l)\right]\sum_{j=1}^{N/4} f_j(xyz)_j\exp 2\pi i\left(hx_j+ky_j+lz_j\right).$$

Все координаты имеют j-индекс. Видно, что сумма двух индексов может быть четной либо нечетной. При всех четных или нечетных hkl сумма двух индексов всегда будет четной. Если индексы имеют смешанную четность, то для одной пары индексов сумма будет четной, а для остальных пар – нечетной. Следовательно, правило «погасания» для кристаллов с ячейкой F-типа имеет вид

$$1+\exp\pi i(h+k)+\exp\pi i(h+l)+\exp\pi i(k+l)=\begin{cases}1 \text{ при } hkl \text{ одинаковой четности},\\ 0 \text{ при } hkl \text{ смешанной четности}.\end{cases}$$

Рефлексы таких кристаллов с индексами, например, 100, 110 не наблюдаются, т. е. «погасают», либо они не существуют в обратной решетке.

Базоцентрированная ячейка

В соответствии с формулой (7) структурная амплитуда базоцентрированной ячейки имеет вид

$$F(hkl)=\sum_{j=1}^{N/2} f_j(xyz)_j\left\{\exp 2\pi i\left(hx_j+ky_j+lz_j\right)+\exp 2\pi i\left[h\left(x_j+\frac{1}{2}\right)+k\left(y_j+\frac{1}{2}\right)+lz_j\right]\right\}=$$

$$=\left[1+\exp\pi i(h+k)\right]\sum_{j=1}^{N/2} f_j(xyz)_j\exp 2\pi i\left(hx_j+ky_j+lz_j\right).$$

Так как

$$1+\exp\pi i(h+k)=\begin{cases}2 \text{ при } h+k=2n,\\ 0 \text{ при } h+k=2n-1,\end{cases}$$

где n – целое число, то $F(hkl)\neq 0$ только при четной сумме $h+k$, на l ограничений нет.

Причина «погасания» рефлексов на рентгенограммах кристаллов с непримитивными ячейками

Выбор ячейки кристалла осуществляется экспериментатором, и эта ячейка никак не влияет на обратную решетку, т. е. не меняет $\vec{r}^{\,*}(hkl)$, но значения индексов узлов зависят от ячейки кристалла. Например, в кубической гранецентрированной решетке при переходе к другому базису можно получить тетрагональную объемноцентрированную ячейку (рис. 1).

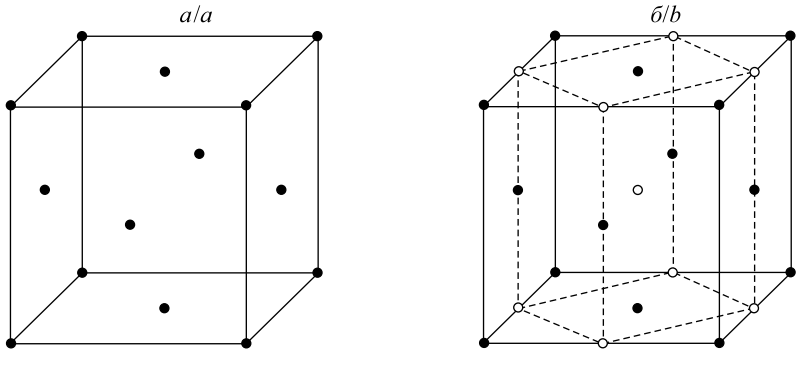


Рис. 1. Кубическая решетка с ячейкой *F*-типа (*а*) и построенная на ее основе ячейка *I*-типа (*б*)

Fig. 1. Cubic lattice with an *F*-type cell (*a*) and *I*-type cell built on its basis (*b*)

Рассмотрим особенности распределения узлов обратной решетки *I*-ячейки кубического кристалла. На рис. 2 приведена проекция кубической решетки на плоскость (xy).

Пусть $a=1$, $AC=CB=1$, $AB=\sqrt{2}$, $A=B=C=\frac{\sqrt{3}}{2}$. По теореме косинусов $\cos\alpha=\cos\beta=\frac{1}{3}$, $\cos\gamma=-\frac{1}{3}$.

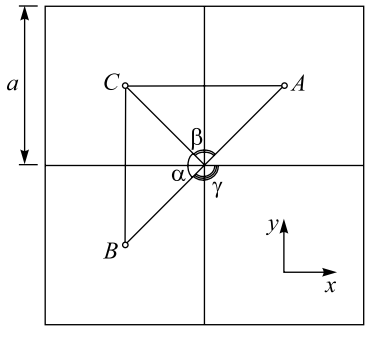


Рис. 2. Переход от ячейки *I*-типа к ячейке *P*-типа. $\vec{A}\vec{B}\vec{C}$ – базис ячейки *P*-типа

Fig. 2. Transition from *I*-type cell to *P*-type cell. $\vec{A}\vec{B}\vec{C}$ is the basis of the *P*-type cell

Квадратичная формула, связывающая d, r^* и α, β, γ, a, b, c, hkl, имеет вид

$$\frac{1}{d^2}=\frac{\frac{h}{a}\begin{vmatrix}\frac{h}{a} & \cos\gamma & \cos\beta\\ \frac{k}{b} & 1 & \cos\alpha\\ \frac{l}{c} & \cos\alpha & 1\end{vmatrix}+\frac{k}{b}\begin{vmatrix}1 & \frac{h}{a} & \cos\beta\\ \cos\gamma & \frac{k}{b} & \cos\alpha\\ \cos\beta & \frac{l}{c} & 1\end{vmatrix}+\frac{l}{c}\begin{vmatrix}1 & \cos\gamma & \frac{h}{a}\\ \cos\gamma & 1 & \frac{k}{b}\\ \cos\beta & \cos\alpha & \frac{l}{c}\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}1 & \cos\gamma & \cos\beta\\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha\\ \cos\beta & \cos\alpha & 1\end{vmatrix}}. \quad (9)$$

Для рассматриваемых ячеек формула (9) в случае кубического кристалла примет вид

$$\frac{1}{d_{\text{к}}^2}=\left(r^*\right)_{\text{к}}^2=h^2+k^2+l^2.$$

Для примитивной ячейки с учетом значений параметров A, B, C, α, β, γ и индексов HKL

$$\frac{1}{d_P^2}=\left|r^*\right|_P^2=\frac{\frac{4}{3}H\begin{vmatrix}H & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3}\\ K & 1 & \frac{1}{3}\\ L & \frac{1}{3} & 1\end{vmatrix}+\frac{4}{3}K\begin{vmatrix}1 & H & \frac{1}{3}\\ -\frac{1}{3} & K & \frac{1}{3}\\ \frac{1}{3} & L & 1\end{vmatrix}+\frac{4}{3}L\begin{vmatrix}1 & -\frac{1}{3} & H\\ -\frac{1}{3} & 1 & K\\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & L\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}1 & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3}\\ -\frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3}\\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 1\end{vmatrix}}.$$

После преобразований получим $\frac{1}{d_P^2}=\left|r^*\right|_P^2=2\left(H^2+K^2+L^2+HK-HL-KL\right)$. Следовательно, для одного и того же узла обратной решетки соотношение между индексами ячеек P- и I-типов имеет вид

$$h^2+k^2+l^2=2\left(H^2+K^2+L^2+HK-HL-KL\right). \quad (10)$$

На индексы HKL никаких ограничений не накладывается, но сумма $h^2+k^2+l^2$ обязательно четная (цифра 2 в правой части формулы (10)); H и K входят симметрично, т. е. $\bar{H}KL=H\bar{K}L$, однако $HKL\neq HK\bar{L}$. Физическая модель, связывающая ячейки P- и I-типов одной решетки, приводит к выводу, что выражение $a^2+b^2+c^2+ab-ac-bc$ при целых a, b, c всегда можно представить в виде суммы квадратов трех целых чисел. На основании изложенного следует сделать вывод, что рефлексы со смешанными индексами для ячеек I-типа не «погасают», они отсутствуют в решетке. Для таких случаев в обратном пространстве необходимо рассматривать не ячейку, а суперъячейку с параметрами $a^*=b^*=c^*=\frac{2}{a}$ [7]. Идея о существовании суперъячеек в обратной решетке кристаллов в 1972 г. высказана академиком Б. К. Вайнштейном. Переход от HKL к hkl можно выполнить на основе метрических тензоров ячейки с параметрами a, b, c; $\alpha=\beta=\gamma=90°$:

$$\left|M\right|_P=\begin{vmatrix}\frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & -\frac{a}{2}\\ \frac{b}{2} & \frac{b}{2} & -\frac{b}{2}\\ \frac{c}{2} & \frac{c}{2} & \frac{c}{2}\end{vmatrix},\ \left|M\right|_P^{-1}=\begin{vmatrix}\frac{1}{a} & 0 & \frac{1}{a}\\ -\frac{1}{b} & \frac{1}{b} & 0\\ 0 & -\frac{1}{c} & \frac{1}{c}\end{vmatrix},$$

$$|M|_I = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}, \; |M|_I^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{vmatrix},$$

где P – индекс примитивной ячейки; I – индекс объемноцентрированной ячейки. Переход от HKL к hkl выполняется по формуле

$$\begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = |M|_P^{-1} \cdot |M|_I \begin{vmatrix} H \\ K \\ L \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H \\ K \\ L \end{vmatrix}.$$

Легко убедиться, что оба метода перехода от HKL к hkl тождественны, но метод, основанный на использовании метрических тензоров, позволяет определить не только $h^2 + k^2 + l^2$, но и h, k, l по отдельности.

В качестве реперных линий для построения ячейки P-типа возьмем векторы, связывающие начало координат с узлами в центре граней, совпадающих с координатными плоскостями (рис. 3).

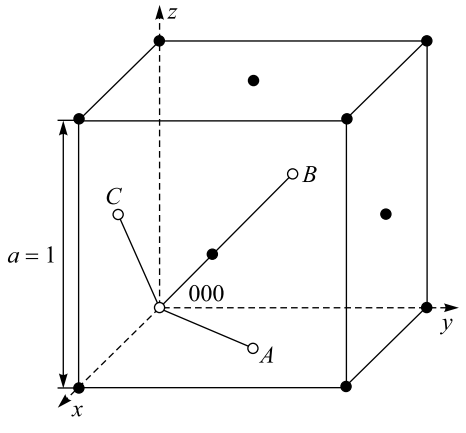


Рис. 3. Построение ячейки P-типа
в кубической гранецентрированной ячейке
Fig. 3. Construction of a P-type cell in an face-centered cubic cell

Как и в случае с I-ячейкой, возьмем F-ячейку кубической решетки. Пусть ребро ячейки $a = 1$, тогда параметры примитивной ячейки $A = B = C = \frac{\sqrt{2}}{2}$, $\cos\alpha = \cos\beta = \cos\gamma = \frac{1}{2}$. Квадратичная формула для ячейки P-типа с указанными параметрами (в единицах параметра $a = 1$) примет вид

$$\frac{1}{d^2} = \left|r^*\right|^2 = \frac{2H\begin{vmatrix} H & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ K & 1 & \frac{1}{2} \\ L & \frac{1}{2} & 1 \end{vmatrix} + 2K\begin{vmatrix} 1 & H & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & K & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & L & 1 \end{vmatrix} + 2L\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} & H \\ \frac{1}{2} & 1 & K \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & L \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{vmatrix}}.$$

После расчета определителей это уравнение приводится к виду $\left|r^*\right|^2 = \frac{1}{d^2} = 3\left(H^2 + K^2 + L^2\right) - 2\left(HK + HL + KL\right) = \left(h^2 + k^2 + l^2\right)\frac{1}{d^2}$ при условии, что анализируется один и тот же рефлекс в моделях ячеек *P*- и *F*-типов кристалла кубической сингонии. Сравним две группы индексов – индексы узлов обратной решетки в модели *P*-ячейки и индексы тех же узлов в модели *F*-ячейки (табл. 1).

Таблица 1

Индексы *HKL* узлов обратной решетки в моделях ячеек *P*- и *F*-типов

Table 1

***HKL* indices of reciprocal lattice sites in *P*- and *F*-type cell models**

Ячейка *P*-типа			Ячейка *F*-типа		
HKL	$h^2 + k^2 + l^2$	*hkl*	*HKL*	$h^2 + k^2 + l^2$	*hkl*
100	3	111	201	11	311
110	4	200	210	11	311
$1\bar{1}0$	8	220	$2\bar{1}0$	19	331
101	4	200	211	8	220
$10\bar{1}$	8	220	$2\bar{1}1$	16	400
$1\bar{1}\bar{1}$	4	200	$21\bar{1}$	19	331
200	12	222	$2\bar{1}\bar{1}$	24	422

Рассмотрим переход от *HKL* к *hkl* для ромбической ячейки *F*-типа на основе анализа метрических тензоров

$$\left|M\right|_I = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}, \left|M\right|_I^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{vmatrix},$$

$$\left|M\right|_P = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \\ \frac{b}{2} & \frac{b}{2} & 0 \\ 0 & \frac{c}{2} & \frac{c}{2} \end{vmatrix}, \left|M\right|_P^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{a} & \frac{1}{b} & -\frac{1}{c} \\ -\frac{1}{a} & \frac{1}{b} & \frac{1}{c} \\ \frac{1}{a} & -\frac{1}{b} & \frac{1}{c} \end{vmatrix}.$$

Как и в случае *I*-ячейки, переход от *HKL* к *hkl* выполняется по условию

$$\begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = \left|M\right|_P^{-1} \cdot \left|M\right|_I \begin{vmatrix} H \\ K \\ L \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H \\ K \\ L \end{vmatrix}.$$

В отличие от метода, основанного на квадратичной формуле, метод с использованием метрических тензоров позволяет определить *hkl* для различного выбора параметров *a*, *b*, *c*.

Соотношение между индексами в репере Браве и ортогональной системе координат

Рассмотрим *C*-ячейку ромбической решетки на рис. 4. Приведена проекция этой ячейки на плоскость (xy). КГ-система задана векторами репера Браве: $a_{КГ} = A = \vec{OA}$, $b_{КГ} = B = \vec{OB}$, $C_{КГ} = C_{КФ}$.

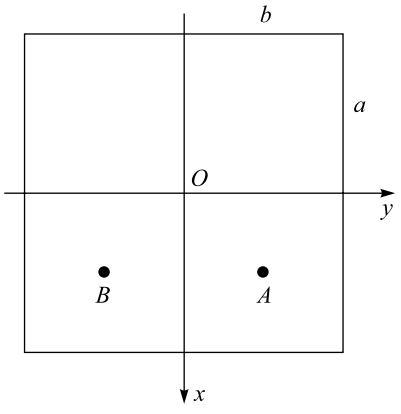


Рис. 4. КГ-система (OA, OB, C) и КФ-система (xyz)
Fig. 4. Crystallographic system (OA, OB, C)
and crystallophysical system (xyz)

Метрические тензоры КГ-системы имеют вид (см. формулу (6))

$$M_{\text{КГ}} = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ \frac{b}{2} & -\frac{b}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \; M_{\text{КГ}}^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{a} & \frac{1}{b} & 0 \\ \frac{1}{a} & -\frac{1}{b} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{vmatrix}.$$

Соответственно, метрические тензоры КФ-системы (или M_C, M_C^{-1}) определяются по формуле

$$M_C = M_{\text{КФ}} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}, \; M_{\text{КФ}}^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{vmatrix}.$$

Пусть в КФ-системе (P-ячейка) имеется точка в обратном пространстве с координатами (HKL). Для перехода к индексам в КФ-системе следует воспользоваться условием

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}_{\text{КФ}} = M_{\text{КГ}}^{-1} \cdot M_{\text{КФ}} \begin{vmatrix} H \\ K \\ L \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H \\ K \\ L \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H+K \\ H-K \\ L \end{vmatrix}.$$

Из этого условия видно, что $l = L$. Значения hkl для различных значений HKL приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения индексов *hkl* для заданных значений индексов *HKL* в случае *C*-ячейки

Table 2

Values of *hkl* indices for given values of *HKL* indices in case of *C*-cell

HKL	*hkl*	*HKL*	*hkl*	*HKL*	*hkl*
$10l$	$11l$	$21l$	$31l$	$23l$	$5\bar{1}l$
$01l$	$1\bar{1}l$	$12l$	$3\bar{1}l$	$41l$	$53l$
$1\bar{1}l$	$02l$	$32l$	$51l$	$43l$	$71l$
$\bar{1}1l$	$0\bar{2}l$	$22l$	$40l$	$\bar{4}\bar{3}l$	$\bar{7}\bar{1}l$
$20l$	$22l$	$23l$	$5\bar{1}l$	$41l$	$53l$

Как и следовало ожидать, сумма индексов $h + k$ для *C*-ячейки является четной независимо от индексов *HKL*, которые могут иметь различную четность, так как относятся к *P*-ячейке.

Обсуждение результатов

Существуют представления о том, что на рентгенограммах (электронограммах и нейтронограммах) кристаллов с ячейками *I*-, *F*- и *C*-типов (*A*-, *B*-подтипов) ряд рефлексов не определяются экспериментально. Они «погасают», как этого «требует» формула структурной амплитуды для выбранной ячейки. Если репер ячейки задан векторами $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, причем эти параметры превышают кратчайшие межатомные расстояния *R*, то речь идет о структурно-тождественных атомах. В этом случае параметры ячейки $\vec{a}_j > R$. Параллелепипед, построенный на трех R_j, играет роль примитивной ячейки с параметрами $A_j \le a_j$ ($j = 1, 2, 3$). Обратная решетка, задаваемая $\left|\vec{r}^*\right| = \frac{1}{d} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$, не зависит от ячейки, так как определяется экспериментально без каких-либо начальных условий. Предположим, что параметры примитивной ячейки $\left|A_j\right|$. Они не могут быть больше a_j для ячеек Браве *I*-, *F*- и *C*-типов. Но $\left(\vec{a}_j^* \cdot \vec{a}_j\right) = 1, \left(\vec{A}_j^* \cdot \vec{A}_j\right) = 1$. Так как $A_j \le a_j$ ($j = 1, 2, 3$), то всегда $\vec{A}_j^* \ge \vec{a}_j^*$. Другими словами, в обратной решетке с ячейкой *P*-типа базисные узлы (100), (010), (001) расположены на минимально возможных расстояниях от начала координат. Если $a_j \ge A_j$, то $\vec{a}_j^* \le \vec{A}_j^*$, что противоречит условию A_j. Отсюда следует, что, например, рефлексы 100, 010, 001 на рентгенограммах кристаллов с ячейками *I*- и *F*-типов не «погасают», а отсутствуют, так как в обратной ячейке не существуют соответствующие им узлы. В этом случае следует говорить не о ячейке в обратной решетке, а о суперъячейке. Очевидно, что для подтверждения данного вывода в кристаллах указанных типов необходимо построить *P*-ячейку (ее параметры определяются с учетом квадратичной формулы $\frac{1}{d^2}(HKL)$, где *HKL* – индексы узлов при выборе *P*-ячейки) и записать квадратичную формулу для центрированных ячеек. Взяв одинаковые $d_{I,\,F,\,C}$ и d_P, можно определить связи между индексами *HKL* и *hkl*. Далее необходимо задать последовательно числовые значения индексам *HKL*, а затем определить значения индексов *hkl*. Показано, что при $HKL = \{100\}$ невозможно получить индексы *hkl* того же типа. Метод, основанный на использовании квадратичной формулы, позволяет получить индексы кристаллографического кластера, т. е. узлов с одинаковыми $\left|\vec{r}^*\right|^2$.

Способ, основанный на применении метрических тензоров, позволяет найти аналоги индексов *HKL* в решетке с учетом типа ячейки Браве. Однако может оказаться, что при таком переходе узел (HKL) не гомологичен узлу (hkl), именно поэтому были рассмотрены оба метода.

При выборе ячеек *I*-, *F*- и *C*-типов в обратной решетке возникает суперъячейка с параметрами $\vec{a}^* = \frac{2\vec{a}}{a^2}$, $\vec{b}^* = \frac{2\vec{b}}{b^2}$, $\vec{c}^* = \frac{2\vec{c}}{c^2}$ (для *C*-ячейки $\vec{a}^* = \frac{2\vec{a}}{a^2}$, $\vec{b}^* = \frac{2\vec{b}}{b^2}$, $\vec{c}^* = \vec{c}$). В суперъячейке обратной решетки могут находиться другие узлы. Например, в суперъячейке для *F*-ячейки прямой решетки будет находиться узел (111), для *I*-ячейки – узлы (110), (101), (011), для *C*-ячейки – узел (110). Положение этих узлов формально соответствует условию (4). Но фактически говорить о том, что они есть, только их «вес» $\left(F(hkl)\right)$ равен нулю, нельзя. При квантово-механических расчетах, например с учетом оператора трансляции, вопрос о том, какой волновой вектор надо брать для построения волновой функции $\exp \pi i\vec{k}\vec{a}$, требует дополнительного анализа. Если в ячейке кристалла находятся два и более атома в одинаковых структурно-химических позициях (гомологичных), то отдельные рефлексы будут «погасать», так как соответствующие им узлы в обратной решетке отсутствуют. Необходим переход к суперъячейке. Для определения наличия того или иного узла в обратной решетке выполняется переход к *P*-ячейке. Однако это не всегда возможно. Например, в ГПУ-ячейке, созданной на основе двухслойной плотнейшей упаковки, примитивная ячейка с периодом, равным диаметру атома, и $\alpha = \beta = \gamma = 60°$ таковой не является [8]. Если два ребра лежат в плоскости плотнейшей упаковки, то для них выполняется двухмерная трансляционная симметрия. Для третьей оси трансляция отсутствует. В ГПУ-системе $\vec{c}^* = \frac{2}{c}$, $\vec{a}^* = \vec{b}^* = \frac{1}{a}$. Параметры $a = b = d$ (диаметр шара), параметр c^* равен удвоенной высоте тетраэдра. Следовательно, узлы $(00l)$ при нечетном l в обратной решетке отсутствуют.

В алмазе и лонсдейлите кратчайшее расстояние соответствует расстоянию от центра тетраэдра до его вершины. Построить на таких векторах решетку не представляется возможным. Для ГПУ-систем

невозможно построить *P*-ячейку. В стандартной ячейке находятся два атома. Индицирование по принципу $\left(\vec{c}^{*}\cdot\vec{c}\right)=1$ приведет к узлу (001). Но такого узла в обратной решетке нет. Суперъячейка имеет параметр c_s^*, который соответствует условию $\left(\vec{c}_s^{*}\cdot\vec{c}\right)=2$. В ГПУ-системе $\vec{c}_s^{*}=\frac{2}{a}$. Период обратной суперъячейки алмаза в 4 раза больше, чем $a_i^*=\frac{1}{a_i}$ [9]. Построить *P*-ячейку алмаза с одним атомом углерода также невозможно. Отсюда следует, что выбор ячейки может повлиять на индексы узла, так как они зависят от параметров $\vec{a}_j^{*}$, определяемых значением $\vec{a}_j$, но не влияет на $\vec{r}_j^{*}$, т. е. на обратную решетку, которая является имманентным свойством решетки кристалла.

Заключение

В научной литературе можно встретить утверждения, что ячейка кристалла влияет на ее обратную решетку. Кроме того, из уравнения расчета структурной амплитуды следует, что для ячеек кристаллов с непримитивными ячейками Браве отдельные рефлексы на рентгеновских дифрактограммах не обнаруживаются. Так, для *I*-ячеек не обнаруживаются рефлексы с нечетной суммой индексов, для *F*-ячеек – рефлексы со смешанными индексами, для *C*-ячеек – рефлексы $h + k = 2n - 1$. Поскольку параметры обратной и прямой решеток ($\vec{a}_j^{*}$ и $\vec{a}_k$ соответственно) связаны условием (4), то при выборе ячейки по квадратичной формуле легко рассчитывается положение узлов (100), (010), (001) в обратной решетке, но в эксперименте данные узлы не обнаруживаются. Говорят, что они «погасают», потому что их «вес» (структурная амплитуда) равен нулю. На самом же деле эти узлы отсутствуют в обратном пространстве, что видно из использования ячеек *P*-типа для центрированных обратных решеток. В данном исследовании для решеток с непримитивными ячейками Браве были взяты наименьшие некомпланарные векторы, на которых строились *P*-ячейки.

Так как экспериментальное значение межплоскостного расстояния зависит от длины волны излучения и угла дифракции, являясь имманентной характеристикой кристалла, то оно одинаково при любом выборе ячейки конкретного кристалла. Отсюда однозначно следует вывод, что выбор ячейки не влияет на взаимоконфигурацию узлов обратной решетки, т. е. на модули $\vec{r}^{*}$, но кристаллографические индексы узлов обратной решетки зависят от выбора ячейки. На основе квадратичных формул для *P*-ячейки и непримитивных ячеек установлена связь между индексами узлов. Для *I*-ячеек $h^2 + k^2 + l^2 = 2\left(H^2 + K^2 + L^2 + HK - HL - KL\right)$, если $\vec{a}=\vec{r}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$, $\vec{b}=\vec{r}\left(-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$, $\vec{c}=\vec{r}\left(-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$. Для *F*-ячейки $h^2 + k^2 + l^2 = 3\left(H^2 + K^2 + L^2\right) - 2\left(HK + HL + KL\right)$, если $\vec{a}=\vec{r}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$, $\vec{b}=\vec{r}\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$, $\vec{c}=\vec{r}\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{c}\right)$. Однако этот метод позволяет найти только $\vec{r}^{*}$. Для перехода от индексов *HKL* непосредственно к отдельным индексам *hkl* разработан метод с использованием метрических тензоров $|M|$:

$$\left|h_j\right| = M_P^{-1}\cdot M\left|H_k\right| = \left|M_0\right|(H).$$

Для *I*-ячейки $\begin{vmatrix}h\\k\\l\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1 & 0 & 1\\ \bar{1} & 1 & 0\\ 0 & \bar{1} & 0\end{vmatrix}\begin{vmatrix}H\\K\\L\end{vmatrix}$, для *F*-ячейки $\begin{vmatrix}h\\k\\l\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1 & 1 & \bar{1}\\ \bar{1} & 1 & 1\\ 1 & \bar{1} & 1\end{vmatrix}\begin{vmatrix}H\\K\\L\end{vmatrix}$, для *C*-ячейки $\begin{vmatrix}h\\k\\l\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1 & 1 & 0\\ 0 & \bar{1} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{vmatrix}\begin{vmatrix}H\\K\\L\end{vmatrix}$.

Однако этот метод требует доказательства, что индексы *hkl* и *HKL* действительно соответствуют одному и тому же $\vec{r}^{*}$. По этой причине необходимо сочетание двух разработанных методов. Из выполненного анализа следует, что никаких «погасаний» нет. При выборе ячейки непримитивного типа появляется межатомный вектор, по модулю меньший базисного вектора ячейки. В обратном пространстве узлы (100), (010), (001) исчезают. Результаты исследований могут представлять интерес для специалистов в области кристаллофизики.

Библиографические ссылки

1. Cao Guozhong, Wang Ying. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications.* 2nd edition. Singapore: World Scientific Publishing; 2011. XIII, 581 p. (World Scientific series in nanoscience and nanotechnology; volume 2).

2. Ladd M, Palmer R. *Structure determination by X-ray crystallography: analysis by X-rays and neutrons.* 5th edition. New York: Springer; 2013. XXXV, 756 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-3954-7.

3. Вайнштейн БК. *Современная кристаллография. Том 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии.* Москва: Наука; 1979. 384 с.

4. Mitin VV, Sementsov DI, Vagidov NZ. *Quantum mechanics for nanostructures.* Cambridge: Cambridge University Press; 2010. XV, 431 p.

5. Лиопо ВА. *Матричная кристаллография.* Гродно: Гродненский государственный университет имени Янки Купалы; 1998. 78 с.

6. Glazer AM. *Crystallography: a very short introduction.* Oxford: Oxford University Press; 2016. 168 p.

7. Лиопо ВА, Овчинников ЕВ, Ситкевич ФА, Секержицкий СС, Лявшук ИА. Суперъячейка обратной решетки кристаллов. *Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. Серыя 4. Фізіка. Матэматыка.* 2017;2:47–57.

8. Лиопо ВА, Лявшук ИА, Секержицкий СС, Сабуть АВ. Плотнейшая двухслойная шаровая упаковка – модель ГПУ. *Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. Серыя 4. Фізіка. Матэматыка.* 2021;1:5–13.

9. Liopo V, Liaushuk I, Auchynnikau Y, Sabutz A, Sarokin V, Yankov E. Analysis of the point group of diamond crystal. *Industry 4.0.* 2018;3(6):319–322.

References

1. Cao Guozhong, Wang Ying. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications.* 2nd edition. Singapore: World Scientific Publishing; 2011. XIII, 581 p. (World Scientific series in nanoscience and nanotechnology; volume 2).

2. Ladd M, Palmer R. *Structure determination by X-ray crystallography: analysis by X-rays and neutrons.* 5th edition. New York: Springer; 2013. XXXV, 756 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-3954-7.

3. Vainshtein BK. *Sovremennaya kristallografiya. Tom 1. Simmetriya kristallov. Metody strukturnoi kristallografii* [Modern crystallography. Volume 1. Symmetry of crystals. Methods of structural crystallography]. Moscow: Nauka; 1979. 384 p. Russian.

4. Mitin VV, Sementsov DI, Vagidov NZ. *Quantum mechanics for nanostructures.* Cambridge: Cambridge University Press; 2010. XV, 431 p.

5. Liopo VA. *Matrichnaya kristallografiya* [Matrix crystallography]. Grodno: Yanka Kupala State University of Grodno; 1998. 78 p. Russian.

6. Glazer AM. *Crystallography: a very short introduction.* Oxford: Oxford University Press; 2016. 168 p.

7. Liopo VA, Auchynnikau YV, Sitkevich FA, Sekerzhitsky SS, Liaushuk IA. Super cell of the reciprocal lattice of crystals. *Vesnik of Brest University. Series 4. Physics. Mathematics.* 2017;2:47–57. Russian.

8. Liopo VA, Liaushuk IA, Sekerzhitsky SS, Sabutz AV. Dense two-layer ball packaging – HDP model. *Vesnik of Brest University. Series 4. Physics. Mathematics.* 2021;1:5–13. Russian.

9. Liopo V, Liaushuk I, Auchynnikau Y, Sabutz A, Sarokin V, Yankov E. Analysis of the point group of diamond crystal. *Industry 4.0.* 2018;3(6):319–322.

Получена 03.08.2022 / исправлена 29.08.2022 / принята 29.08.2022.
Received 03.08.2022 / revised 29.08.2022 / accepted 29.08.2022.

Физика и техника полупроводников

Semiconductor physics and engineering

УДК 657.2:336.645.3(043.3)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛОВЫХ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ АЗОТА

***В. Б. ОДЖАЕВ*[1)], *А. Н. ПЕТЛИЦКИЙ*[2)], *В. С. ПРОСОЛОВИЧ*[1)], *Н. С. КОВАЛЬЧУК*[2)], *Я. А. СОЛОВЬЕВ*[2)], *Д. В. ШЕСТОВСКИЙ*[2)], *В. Ю. ЯВИД*[1)], *Ю. Н. ЯНКОВСКИЙ*[1)]**

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*«Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл», ул. Казинца, 121а, 220108, г. Минск, Беларусь*

Исследованы электрофизические характеристики силовых МОП-транзисторов, дополнительно имплантированных ионами азота. Ионная имплантация азота производилась через защитный оксид толщиной 23 нм с энергиями 20 и 40 кэВ и дозами $1 \cdot 10^{13}$–$5 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$. Быстрый термический отжиг осуществлялся при температуре 900 или 1000 °С в течение 15 с. Установлено, что азотирование подзатворного диэлектрика позволяет уменьшить шумы токов утечки затвора и их дисперсию. При прямом порядке термообработки (сначала проведение быстрого термического отжига, а затем снятие защитного оксида) для образцов, изготовленных с дополнительной операцией ионной имплантации азота, отмечены увеличение порогового напряжения и уменьшение емкости подзатворного диэлектрика по сравнению с аналогичными параметрами контрольных образцов. Установлено, что при прямом порядке быстрого термического отжига использованные дозы ионной имплантации азота не вызывают существенных изменений максимального значения крутизны вольт-амперной характеристики. При этом во всех исследованных случаях происходит смещение максимального значения крутизны вольт-амперной характеристики в сторону бóльших значений напряжения на затворе. При обратном порядке термообработки (сначала снятие защитного оксида, а затем проведение быстрого термического отжига) существенных различий в величине порогового

Образец цитирования:
Оджаев ВБ, Петлицкий АН, Просолович ВС, Ковальчук НС, Соловьев ЯА, Шестовский ДВ, Явид ВЮ, Янковский ЮН. Электрофизические характеристики силовых МОП-транзисторов, дополнительно имплантированных ионами азота. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:81–92.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-81-92

For citation:
Odzaev VB, Pyatlitski AN, Prasalovich US, Kovalchuk NS, Soloviev YaA, Shestovski DV, Yavid VYu, Yankovski YuN. Electrophysical characteristics of power MOSFETs additionally implanted with nitrogen ions. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:81–92. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-81-92

Сведения об авторах см. на с. 92.

Information about the authors see p. 92.

CC BY NC

напряжения и максимальном значении крутизны вольт-амперной характеристики для образцов, созданных с дополнительной имплантацией азота, и контрольных образцов не обнаружено. Показано, что в диапазоне напряжений от –0,15 до 0 В ток стока имплантированных азотом образцов, изготовленных с применением прямого порядка термообработки, превышает ток стока контрольных образцов, тогда как ток стока имплантированных азотом образцов при обратном порядке термообработки ниже тока стока контрольных образцов. Полученные результаты объясняются снижением плотности поверхностных состояний на границе раздела Si – SiO_2 в МОП-структурах, созданных с использованием дополнительной операции ионной имплантации азота при прямом порядке термообработки.

Ключевые слова: подзатворный диэлектрик; ионная имплантация; ионы азота; силовые МОП-транзисторы.

ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF POWER MOSFETs ADDITIONALLY IMPLANTED WITH NITROGEN IONS

V. B. ODZAEV [a]***, A. N. PYATLITSKI*** [b]***, U. S. PRASALOVICH*** [a]***, N. S. KOVALCHUK*** [b]***, Ya. A. SOLOVIEV*** [b]***, D. V. SHESTOVSKI*** [b]***, V. Yu. YAVID*** [a]***, Yu. N. YANKOVSKI*** [a]

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b]*«Integral» – Holding Management Company, 121a Kazinca Street, Minsk 220108, Belarus*
Corresponding author: U. S. Prasalovich (prosolovich@bsu.by)

The electrical characteristics of power MOSFETs additionally implanted with nitrogen ions have been studied. Ion implantation of nitrogen was carried out through a protective oxide of 23 nm thickness with energies of 20 and 40 keV and doses of $1 \cdot 10^{13}$–$5 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}. Rapid thermal annealing was carried out at temperature of 900 or 1000 °C for 15 s. It has been established that nitridisation of the gate dielectric makes it possible to reduce the noise of the gate leakage currents and their dispersion. In the direct order of heat treatment (first rapid thermal annealing, and then the removal of the protective oxide), for samples prepared with an additional operation of nitrogen ion implantation, there is an increase in the threshold voltage compared to control samples. The capacitance of the gate dielectric in the case of implantation of nitrogen ions in the direct order of heat treatment is less than for control samples. It has been established that in the direct order of rapid thermal annealing, the doses of nitrogen ion implantation do not cause significant changes in the maximum value of the current-voltage slope. At the same time, in all studied cases, there is a shift in the maximum value of the current-voltage slope towards higher gate voltages. In the reverse order of heat treatment (first the removal of the protective oxide, and then rapid thermal annealing), there are no significant differences in the value of the threshold voltage for the samples created with additional nitrogen implantation and the control ones. The maximum value of the current-voltage slope also does not experience significant changes. It is shown that in the voltage range from –0.15 to 0 V, the drain current of nitrogen-implanted samples manufactured using the direct order of heat treatment is higher than for control samples, and the drain current of nitrogen-implanted samples obtained with the reverse order of heat treatment it is lower compared to control samples. Results are explained by a decrease in the density of surface states at the Si – SiO_2 interface in MOS-structures created using an additional operation of nitrogen ion implantation in the direct order of heat treatment.

Keywords: gate dielectric; ion implantation; nitrogen ions; power MOSFETs.

Введение

Электрофизические характеристики МОП-транзисторов (MOSFET) существенно зависят от качества подзатворного диэлектрика [1]. Основной проблемой при формировании диэлектрических пленок для подзатворного диэлектрика МОП-транзисторов является создание требуемой оптимальной структуры границы раздела диэлектрической пленки с кремнием, обеспечивающей эффективный захват носителей заряда на ловушки и обладающей высокой инжекционной способностью и низкой зарядовой дефектностью. Наличие дополнительного встроенного заряда в диэлектрике, а также быстрых поверхностных состояний на границе раздела Si – SiO_2 может привести как к увеличению порогового напряжения, так и к снижению тока и напряжения насыщения, крутизны вольт-амперной характеристики (ВАХ) МОП-транзистора в линейной области и области насыщения, уменьшению проводимости структуры в линейной области. Помимо этого, возрастают токи утечки затвора.

Указанные факторы обусловливают необходимость комплексного и всестороннего исследования процесса формирования диэлектрической пленки в целях оптимизации ее параметров, обеспечивающих повышение стабильности и надежности приборов. Оксид кремния, характеризующийся низкой плотностью

поверхностных состояний на границе раздела Si – SiO_2, имеет низкую (10^{17} см$^{-2}$) концентрацию дефектов (ловушек) в объеме. Захват электронов и дырок в слое оксида приводит к накоплению заряда и деградации приборов. Нитрид кремния, обладающий существенно более высокой диэлектрической проницаемостью, наоборот, имеет высокую (10^{19}–10^{20} см$^{-2}$) концентрацию электронных и дырочных ловушек. Применение оксинитрида кремния SiO_xN_y позволяет сочетать преимущества оксида кремния и нитрида кремния. В работах [2; 3] предложены способы улучшения эксплуатационных характеристик (величина заряда пробоя, ток насыщения, ток утечки затвора и т. д.) управляющих МОП-транзисторов СБИС путем азотирования подзатворного диэлектрика или его границ раздела с монокристаллическим кремнием методами нитрования, ионной имплантации (ИИ) либо посредством плазмостимулированных процессов. В публикациях [4–6] установлено влияние количества ионно-имплантированного азота на пороговое напряжение, крутизну ВАХ и величину заряда на границе раздела Si – SiO_2 для субмикронных МОП-транзисторов с толщиной подзатворного диэлектрика 2–7 нм. Однако толщина подзатворного диэлектрика может оказывать существенное влияние на процессы, происходящие в приповерхностных слоях или на границах раздела, и, соответственно, на характеристики формируемых устройств. В настоящей работе исследовалось влияние азотирования подзатворного оксида методом ИИ на электрофизические параметры силовых МОП-транзисторов с толщиной подзатворного диэлектрика 44 нм в целях определения оптимальных режимов ИИ азота, окисления и отжига для получения силовых МОП-транзисторов с улучшенными характеристиками.

Методика эксперимента

Исследовались силовые МОП-транзисторы с вертикальной структурой, полученные на основе метода двойной диффузии (PMOSFET). Приборы создавались на кремниевых пластинах ориентации (100) *p*-типа проводимости (удельное сопротивление $\rho = 0{,}005$ Ом · см) с эпитаксиальным слоем *p*-типа ($\rho = 2$ Ом · см). Области базы транзисторов формировались ИИ фосфора с энергией (E) 80 кэВ и дозой (D) $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$. Азот имплантировался в активную область структуры прибора через защитный оксид толщиной 23 нм с $E = 20$ кэВ и $E = 40$ кэВ в диапазоне доз $D_{N^+} = 1 \cdot 10^{13}$–$5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ в одну половину кремниевой пластины. При этом ИИ обоих видов примесей производилась на установке «Днепр». Пластины подвергались быстрому термическому отжигу (БТО) системой УБТО № 1 в атмосфере воздуха при температуре 900 или 1000 °С в течение 15 с, скорость нагрева пластин составляла 50 °С/с. Химическое удаление защитного оксида кремния осуществлялось в 72 % растворе плавиковой кислоты. Для одной группы пластин сначала проводился БТО, за ним следовало снятие оксида (прямой порядок, или F), для другой группы пластин сначала производилось снятие оксида, а потом пластины подвергались БТО (обратный порядок, или B). Далее выполнялись выращивание подзатворного оксида толщиной 44 нм и последующие операции по формированию прибора. Параллельно исследовались контрольные образцы, изготовленные на второй половине той же кремниевой пластины и прошедшие все этапы формирования прибора, но без ИИ азота (W/O).

Измерение ВАХ и вольт-фарадных характеристик (ВФХ) проводилось на измерителе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A (*Agilent Technologies*, США) с зондовой станцией Cascade Summit 11000B-AP (*Cascade Microtech*, США). При этом ВАХ регистрировались в режиме ограничения тока $I_{max} = 1$ А, а ВФХ – в диапазоне напряжений от –20 до +20 В на частоте 1 МГц. Профили распределения концентрации азота по глубине структур диэлектрик – кремний определялись методом времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (TOF-SIMS) системой TOF.SIMS 5 (*IONTOF*, Германия) с чувствительностью не хуже $5 \cdot 10^{15}$–$1 \cdot 10^{16}$ атомов на 1 см^3. Травление образцов в процессе исследований производилось пучком ионов Cs^+ с величиной тока 100 нА, ускоряемых напряжением 2 кэВ. Измерение объемной концентрации примесей осуществлялось в импульсном режиме со временем цикла 50–100 мкс. В качестве первичных ионов применялись ионы Bi^+, ускоряемые напряжением 30 кэВ. Проецированый пробег ионов N^+ (R_p) при имплантации с энергиями 20 и 40 кэВ определялся с помощью программы *SRIM* и составлял около 60 и 110 нм соответственно.

Результаты и их обсуждение

Ранее было показано [7], что для приборов, сформированных с использованием дополнительной операции ИИ азота, наблюдается снижение разброса токов утечки затвора от пластины к пластине по сравнению с контрольными приборами. Это указывает на улучшение и стабилизацию диэлектрических свойств оксида и его границы раздела с Si в МОП-структурах. В ходе проведенных в настоящей работе исследований установлено, что дополнительная имплантация ионов азота приводит не только к снижению разброса токов утечки затвора от пластины к пластине, но и к уменьшению шумов токов утечки при измерении ВАХ (рис. 1, 2).

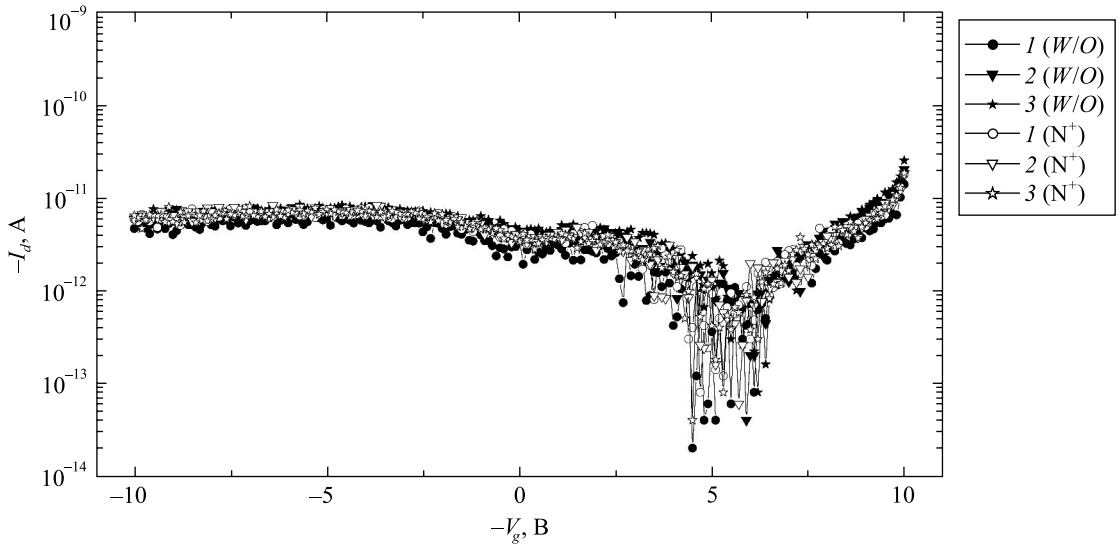


Рис. 1. Зависимости тока утечки затвора (I_d) от напряжения на затворе (V_g) для контрольных (W/O) и имплантированных (N^+) образцов при прямом порядке БТО ($D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$, $E = 40$ кэВ). Номера кривых соответствуют трем разным приборам, изготовленным на одной пластине

Fig. 1. Dependences of gate leakage current (I_d) on gate voltage (V_g) for control (W/O) and implanted (N^+) samples at forward order of rapid thermal annealing ($D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}, $E = 40$ keV). Curve numbers correspond to three different devices made on the same wafere

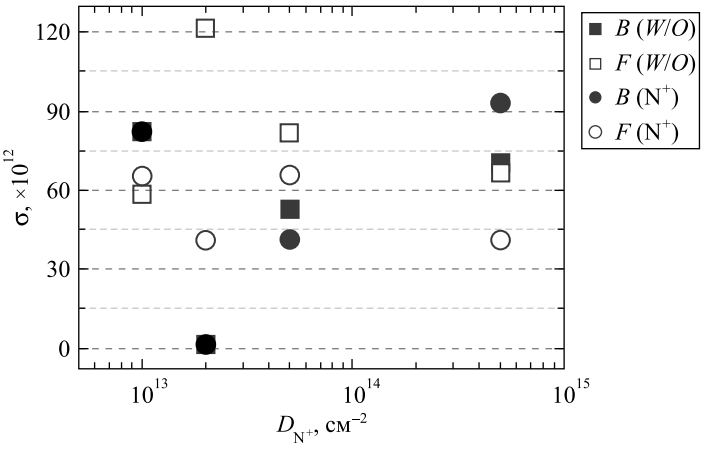


Рис. 2. Зависимость величины дисперсии уровня шума (σ) транзистора ($V_g = –10…+10$ В) от дозы имплантации азота (D_{N^+}) при прямом (F) и обратном (B) порядке термообработки для контрольных (W/O) и имплантированных (N^+) образцов. Доза имплантации $2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ соответствует энергии имплантации 40 кэВ, для остальных доз энергия имплантации составляет 20 кэВ

Fig. 2. Dependence of the dispersion of the noise level (σ) of the transistor ($V_g = –10…+10$ V) on the dose of nitrogen implantation (D_{N^+}) with the direct (F) and reverse (B) order of heat treatment for control (W/O) and implanted (N^+) samples. Implantation dose of $2 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} corresponds to an implantation energy of 40 keV, for other doses the implantation energy is 20 keV

Как видно из рис. 2, при прямом порядке БТО для $D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$–$5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ наблюдается снижение дисперсии уровня шума, наиболее выраженное в случае $D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и $E = 40$ кэВ. При обратном порядке термообработки для $D_{N^+} = 1 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и $D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ значительных изменений не зарегистрировано. Для образцов, имплантированных азотом с $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ и $E = 20$ кэВ при обратном порядке БТО, дисперсия шума, наоборот, выше, чем для контрольных образцов. Основной шумовой составляющей МОП-транзистора, сказывающейся на более высоких частотах, является наведенный шум затвора. Прежде всего это обусловлено влиянием процессов генерации-рекомбинации в дефектных

центрах канала и в обедненной области затвора [8]. Дробовой шум тока затвора в низкочастотной области пренебрежимо мал. На самых низких частотах основную шумовую составляющую образует фликкер-шум, который появляется в результате случайного захвата свободных носителей заряда поверхностными ловушками (дефектами), находящимися на границе полупроводника и изолирующего слоя канала [9].

Снижение уровня шума в МОП-структурах, созданных с применением дополнительной операции ИИ азота при прямом порядке БТО, может быть связано с уменьшением плотности состояний на границе раздела Si – SiO_2. Бóльшая часть остаточных радиационных нарушений отжигается в процессе БТО, а оставшиеся нарушения в нестехиометрическом слое Si_xO_y пассивируются атомами азота. Это согласуется с результатами работ [2; 3], где ИИ азота, по мнению авторов, оказывает влияние на плотность поверхностных состояний на границе раздела Si – SiO_2. Наибольшая выраженность снижения уровня шума при прямом порядке БТО после ИИ азота с $E = 40$ кэВ может быть обусловлена более глубоким проникновением имплантируемого азота в кремний и локализацией большего количества атомов азота в области нестехиометрического слоя Si_xO_y.

На преимущественную локализацию имплантированных атомов азота вблизи границы раздела Si – SiO_2 после проведения БТО указывают данные, полученные методом времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (рис. 3). При выполнении БТО основная часть атомов азота диффундирует к границе раздела Si – SiO_2 и накапливается в приграничной области оксида. Большинство атомов азота удаляются в процессе химического травления вместе с защитным диэлектриком при прямом порядке БТО. Снижение уровня шума токов утечки при имплантации дозами $D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$–$2 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ также наблюдалось в исследовании [10], а в работе [11] для $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ и $E = 20$ кэВ было отмечено повышение уровня шума. Для ИИ азота с дозой $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ при обратном порядке термообработки повышение уровня шума может быть связано с неполным отжигом радиационных нарушений и, как следствие, повышенной плотностью поверхностных состояний и их перезарядкой при проведении измерений. При меньших дозах ИИ азота ($D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$–$2 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$) остаточные нарушения после имплантации и постимплантационного отжига, а также часть нарушений в нестехиометрическом слое Si_xO_y пассивируются атомами азота.

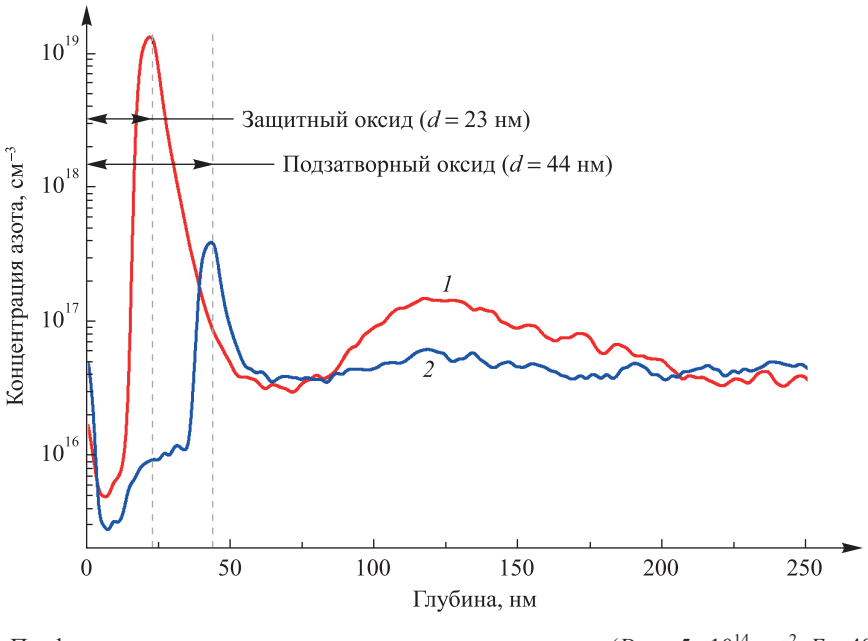


Рис. 3. Профили распределения атомов азота после имплантации ($D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$, $E = 40$ кэВ):
1 – до удаления защитного оксида; *2* – после удаления защитного оксида и последующего наращивания подзатворного диэлектрика.
Проецированный пробег ионов N^+ (R_p) при имплантации с энергией 40 кэВ согласно проведенным расчетам с использованием программы *SRIM* составляет ~110 нм

Fig. 3. Distribution profiles of nitrogen atoms after implantation ($D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}, $E = 40$ keV):
1 – before the removal of the protective oxide; *2* – removal of the protective oxide and subsequent growth of the gate dielectric.
The projected range of N^+ ions (R_p) during implantation with an energy of 40 keV according to the calculations performed using the *SRIM* program is ~110 nm

На рис. 4 приведена зависимость величины порогового напряжения транзисторов от дозы имплантации азота. В случае прямого порядка термообработки для образцов, изготовленных с дополнительной ИИ азота, происходит рост порогового напряжения. Это может быть связано с увеличением как концентрации заряженных центров на границе раздела Si – SiO_2, так и количества встроенного заряда в диэлектрике вследствие формирования радиационных нарушений при дополнительной имплантации азота. Также следует учитывать, что при прямом порядке термообработки, как видно из рис. 3, большинство атомов азота удаляются при снятии оксида. Наибольшие различия величины порогового напряжения наблюдаются при прямом порядке БТО для $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$, что обусловлено возрастанием числа постимплантационных дефектов [2]. При этом в кремниевой подложке в процессе термообработок могут формироваться дефекты типа дислокационных петель [5]. Для образцов, имплантированных азотом с $E = 40$ кэВ, увеличение порогового напряжения по сравнению с пороговым напряжением контрольных образцов может быть дополнительно связано с образованием радиационных дефектов на большей глубине от границы Si. Часть радиационных дефектов при проведении БТО не аннигилируют на поверхности, а остаются в объеме кремния и впоследствии локализуются вблизи границы раздела Si – SiO_2. В случае $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ на пороговое напряжение также оказывает влияние образование большого количества радиационных дефектов и, возможно, формирование комплексов дефектов и дислокаций [4]. При обратном порядке БТО существенных различий в величине порогового напряжения для образцов, созданных с дополнительной имплантацией азота, и контрольных образцов не выявлено. В данном случае в процессе БТО на поверхности Si происходит аннигиляция части радиационных дефектов ввиду отсутствия защитного оксида, формирования крупных дефектно-примесных комплексов не наблюдается. При наличии защитного оксида такая аннигиляция существенно затруднена. Вследствие этого при прямом порядке БТО как на границе раздела Si – SiO_2, так и в полученном слое оксида происходит накопление пострадиационных дефектов.

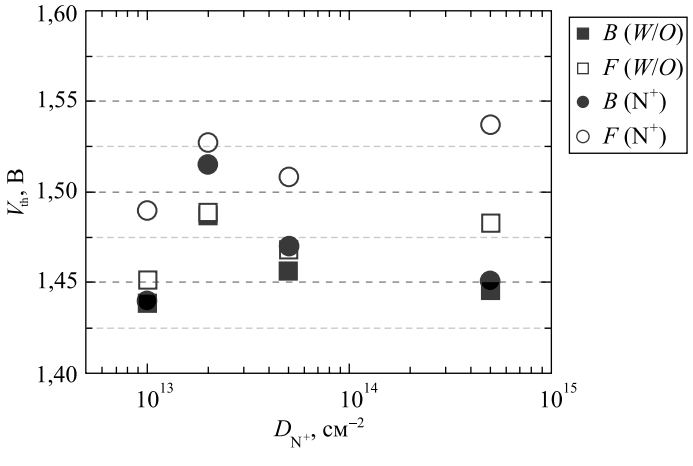


Рис. 4. Зависимость величины порогового напряжения (V_{th}) транзистора от дозы имплантации азота (D_{N^+}) при прямом (F) и обратном (B) порядке БТО для контрольных (W/O) и имплантированных (N^+) образцов

Fig. 4. Dependence of the threshold voltage value (V_{th}) of transistor on the dose of nitrogen implantation (D_{N^+}) with the direct (F) and reverse (B) order of rapid thermal annealing for control (W/O) and implanted (N^+) samples

Как известно [12], пороговое напряжение (V_{th}) МОП-транзистора определяется следующим выражением:

$$V_{th} = 2\psi_B + \frac{\sqrt{2\varepsilon_S q N_A (2\psi_B)}}{C_i},$$

где ψ_B – разность между уровнем Ферми в материале и положением уровня Ферми в собственном полупроводнике; ε_S – абсолютная диэлектрическая проницаемость кремния; N_A – концентрация легирующей примеси в p-подложке; C_i – удельная емкость оксида.

Из представленного выражения следует, что при прочих равных параметрах (ψ_B, N_A) пороговое напряжение определяется прежде всего емкостью подзатворного диэлектрика.

В результате проведенных измерений установлено, что емкость подзатворного диэлектрика для образцов, полученных с применением ИИ азота как с $E = 20$ кэВ, так и с $E = 40$ кэВ при прямом порядке БТО, ниже, чем для контрольных образцов (рис. 5). С увеличением дозы имплантации эта разница уменьшается. Схожие различия величин емкости при обратном порядке БТО отмечены как в случае $E = 20$ кэВ ($D_{N^+} = 5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$), так и в случае $E = 40$ кэВ ($D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$). Для $D_{N^+} = 1 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ наблюдается обратное соотношение, т. е. емкость подзатворного оксида выше при дополнительной имплантации азота.

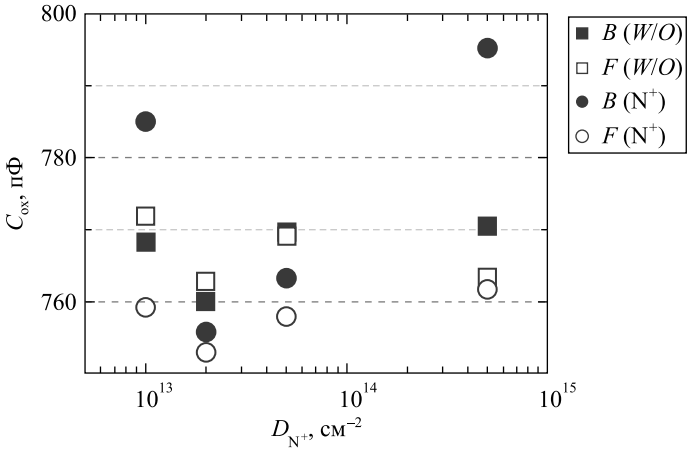


Рис. 5. Зависимость величины емкости подзатворного оксида (C_{ox}) транзистора от дозы имплантации азота (D_{N^+}) при прямом (F) и обратном (B) порядке БТО для контрольных (W/O) и имплантированных (N^+) образцов

Fig. 5. Dependence of the capacitance value of the gate oxide (C_{ox}) of transistor on the dose of nitrogen implantation (D_{N^+}) with the direct (F) and reverse (B) order of rapid thermal annealing for control (W/O) and implanted (N^+) samples

Сравнение отношения удельных емкостей подзатворного диэлектрика, определенных из данных проводимости в линейной области насыщения ($C_i^{лин}/C_{iN^+}^{лин}$), показало, что наибольшие различия имеют место при прямом порядке обработки (см. таблицу). В этом случае величина удельной емкости для приборов, созданных с применением дополнительной операции ИИ азота, практически везде меньше аналогичной величины для контрольных образцов. Это может быть обусловлено наличием в слое оксида и на границе раздела Si – SiO_2 в контрольных образцах четырех различных по своей природе источников заряда – заряда быстрых поверхностных состояний в полупроводнике, постоянного заряда в оксиде, заряда на ловушках в слое оксида и заряда подвижных ионов [12; 13].

Отношение удельных емкостей подзатворного диэлектрика, полученных из данных крутизны ВАХ в линейной области

The ratio of the specific capacitances of the gate dielectric, obtained from the data on the current-voltage slope in the linear region

D_{N^+}, см$^{-2}$	$C_i^{лин}/C_{iN^+}^{лин}$	
	F	*B*
$1 \cdot 10^{13}$	2,02	1,01
$2 \cdot 10^{13}$	1,83	1,73
$5 \cdot 10^{13}$	2,32	1,21
$5 \cdot 10^{14}$	2,12	1,39

Величина постоянного заряда в оксиде зависит от режима окисления, вида предокислительных обработок кремниевых пластин и загрязнения системы Si – SiO_2 ионами примесей. Заряд на ловушках в стехиометрической части слоя оксида представляет собой объемный заряд, захваченный на энергетические уровни дефектов в SiO_2. Этот тип заряда ассоциируется с медленными состояниями. Заряд подвижных

ионов связан с присутствием в оксиде ионов щелочных (Na^+, K^+, Li^+) и тяжелых металлов, попадающих в оксид из окружающей среды и материалов, используемых в технологическом процессе. Влияние азотирования обычно связывают с накоплением азота вблизи границ раздела Si – SiO_2 и включением атомов азота в структуру этих границ [2; 3]. Связи Si — N заменяют напряженные или нескомпенсированные связи в нестехиометрическом слое Si_xO_y, уменьшая энергию деформации границы раздела Si – SiO_2. В результате в процессе термических обработок уменьшается вероятность адсорбирования на оборванных связях границ раздела ионов примесей металлов. Меньшее влияние ИИ азота на параметры силовых МОП-транзисторов при обратном порядке обработки, вероятно, обусловлено тем, что после снятия защитного оксида значительная часть внедренных атомов азота испаряется из приповерхностной области пластин при проведении БТО и не участвует в формировании связей Si — N.

Результаты измерений зависимости тока стока (I_d) и крутизны ВАХ (Δg_m) полевых транзисторов в триодном режиме (напряжение сток – исток $V_d = -0{,}1$ В) от напряжения на затворе (V_g) для контрольных образцов и образцов, имплантированных ионами азота, представлены на рис. 6. Практически на всем интервале приложенных напряжений величина I_d для контрольных образцов превышает соответствующую величину для образцов, имплантированных азотом.

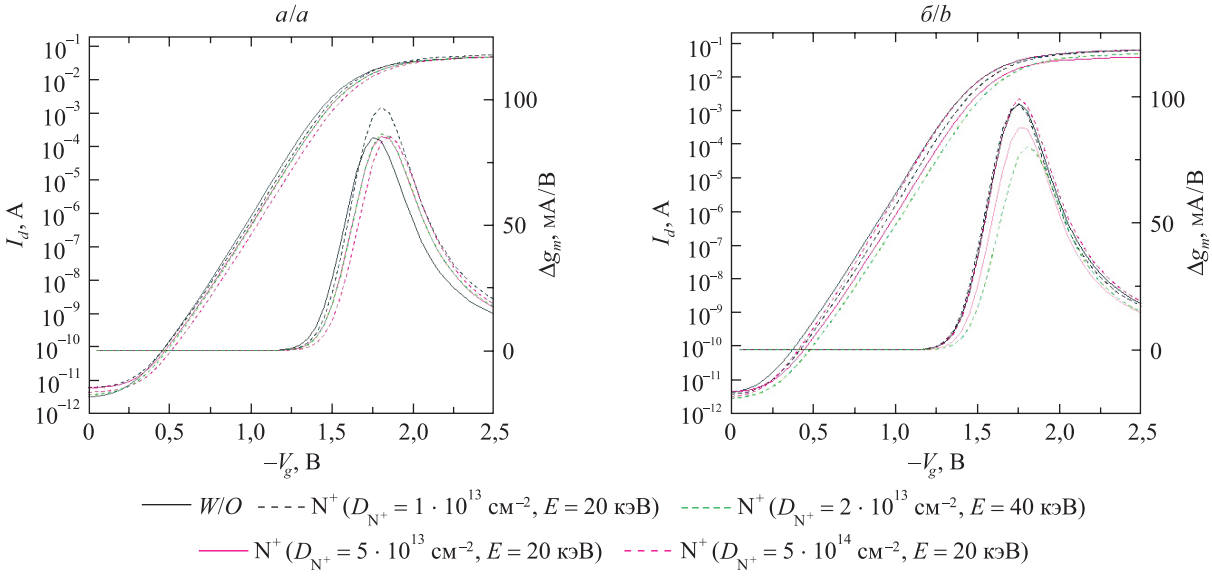


Рис. 6. Зависимости тока стока (I_d) и крутизны ВАХ (Δg_m) МОП-транзисторов в триодном режиме ($V_d = -0{,}1$ В) от напряжения на затворе (V_g) в диапазоне 0–2,5 В для контрольных (W/O) и имплантированных (N^+) образцов:
а – прямой порядок БТО; *б* – обратный порядок БТО

Fig. 6. Dependences of the drain current (I_d) and the current-voltage slope (Δg_m) of MOSFETs in the triode mode ($V_d = -0.1$ V) on the gate voltage (V_g) in the range 0–2.5 V for control (W/O) and implanted (N^+) samples:
a – direct order of rapid thermal annealing; *b* – reverse order of rapid thermal annealing

Однако в диапазоне напряжений V_g от –0,15 до 0 В величина I_d для имплантированных азотом образцов, изготовленных при прямом порядке БТО, выше, чем для контрольных образцов (рис. 7, *а*). Наибольшие различия в данной области наблюдаются при $D_{N^+} = 1 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$. Это может быть связано с повышенной концентрацией (быстрых) ловушек вблизи границы и на границе Si – SiO_2 по сравнению с их концентрацией в контрольных образцах при прямом порядке БТО. Носители заряда захватываются на эти ловушки вследствие наличия диффузионного тока через сток и исток. При обратном порядке термообработки бóльшая часть остаточных радиационных нарушений отжигается, а оставшиеся нарушения пассивируются атомами азота на поверхности Si в процессе БТО ввиду отсутствия защитного оксида. При прямом порядке БТО такой аннигиляции не будет из-за наличия защитного оксида, в данном случае как на границе раздела Si – SiO_2, так и в полученном слое оксида будут накапливаться пострадиационные дефекты. Отсутствие эффекта для образцов, имплантированных азотом с $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$, обусловлено аннигиляцией радиационных дефектов в процессе БТО, а также малой концентрацией атомов азота вследствие их удаления из образцов при снятии защитного оксида.

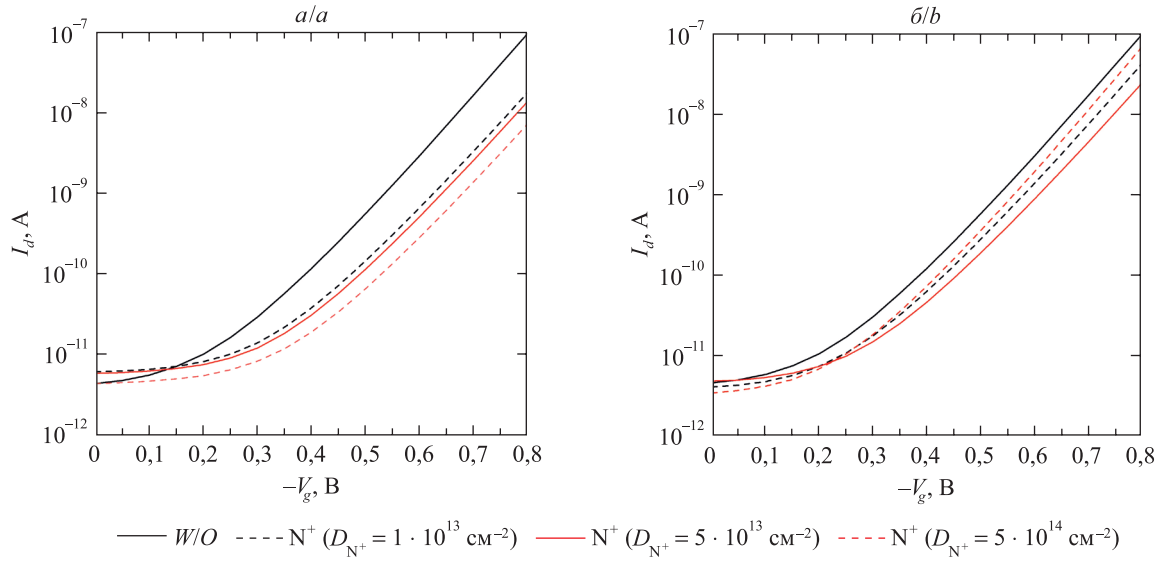


Рис. 7. Зависимости тока стока (I_d) и крутизны ВАХ (Δg_m) МОП-транзисторов в триодном режиме (V_d = –0,1 В) от напряжения на затворе (V_g) в диапазоне 0–0,8 В для контрольных (W/O) и имплантированных (N^+) образцов: *а* – прямой порядок БТО; *б* – обратный порядок БТО

Fig. 7. Dependences of the drain current (I_d) and the current-voltage slope (Δg_m) of MOSFETs in the triode mode (V_d = –0.1 V) on the gate voltage (V_g) in the range 0–0.8 V for control (W/O) and implanted (N^+) samples: *a* – direct order of rapid thermal annealing; *b* – reverse order of rapid thermal annealing

В подпороговой области ($V_g = V_{\text{SubThExp}} - V_{\text{th}}$) ВАХ является линейной при построении в экспоненциальном масштабе (см. рис. 6), ее смещение вдоль оси напряжений для образцов, дополнительно имплантированных ионами азота, связано с наличием положительного заряда, который может находиться как в оксиде, так и на границе раздела Si – SiO_2. Образование положительного заряда обусловлено не только повреждениями подложки (радиационные дефекты в Si), на которой впоследствии наращивается оксид, но и наличием напряжений растягивающего характера ввиду присутствия атомов азота на границе раздела Si – SiO_2 [2]. Для обратного порядка термообработки этот эффект менее выражен, поскольку в процессе БТО происходят аннигиляция радиационных дефектов и испарение атомов азота с поверхности пластины кремния. При V_d = –3 В в триодном режиме данный эффект не так ярко выражен, что обусловлено большими величинами тока сток – исток в режиме отсечки вследствие более быстрой перезарядки ловушек.

На рис. 8 представлено сравнение ВАХ контрольных образцов полевых транзисторов в триодном режиме при смещении сток – исток V_d = –0,1 В и V_d = –3 В. В подпороговой линейной области ($V_g = V_{\text{SubThExp}} - V_{\text{th}}$), где ВАХ при построении в логарифмическом масштабе по оси I_d имеет практически линейную зависимость ($I_d \sim e^{kV_g}$), сдвиг ВАХ вдоль оси напряжений отсутствует, и наблюдается совпадение зависимостей. Это указывает на отсутствие DIBL-эффекта короткоканальных МОП-транзисторов.

Основное проявление DIBL-эффекта – сильная зависимость тока сток – исток через закрытый МОП-транзистор от напряжения на стоке в подпороговой области, где в режиме слабой инверсии существует потенциальный барьер между истоком и областью канала. Высота барьера является результатом баланса дрейфового и диффузионного токов между этими областями. При подаче высокого напряжения на сток высота барьера может уменьшиться, что приведет к увеличению тока стока. Таким образом, при наличии DIBL-эффекта ток сток – исток контролируется не только напряжением затвора, но и напряжением сток – исток. Наличие этого эффекта также сильно влияет на снижение порогового напряжения в зависимости от напряжения на стоке [14].

Крутизна ВАХ ($\Delta g_m = \dfrac{dI_d}{dV_g}$) находится в прямой зависимости от плотности поверхностных состояний, которые обусловлены процессами ИИ и постимплантационного отжига. Из анализа зависимости Δg_m от напряжения на затворе (см. рис. 6) видно, что для всех образцов, имплантированных азотом при прямом порядке БТО, наблюдается смещение максимума кривой вправо. При этом для $D_{N^+} = 1 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и E = 20 кэВ имеет место увеличение максимального значения крутизны ВАХ. Это может быть обусловлено более полной аннигиляцией радиационных дефектов при БТО. Для обратного порядка отжига

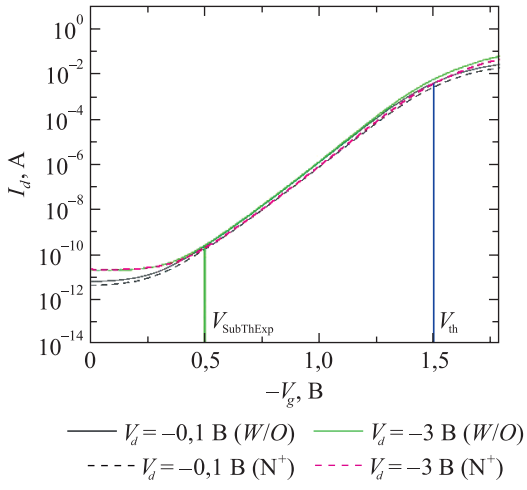


Рис. 8. Зависимость тока стока (I_d) МОП-транзисторов в триодном режиме (V_d = –0,1 В и V_d = –3 В) от напряжения на затворе (V_g) для контрольных (*W*/*O*) и имплантированных (N^+) образцов при обратном порядке БТО ($D_{N^+} = 5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$, E = 20 кэВ)

Fig. 8. Dependence of the drain current (I_d) of MOSFETs in the triode mode (V_d = –0.1 V and V_d = –3 V) on the gate voltage (V_g) for control (*W*/*O*) and implanted (N^+) samples with the reverse order of rapid thermal annealing ($D_{N^+} = 5 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}, E = 20 keV)

существенное смещение вправо максимума кривой зависимости Δg_m от напряжения на затворе зарегистрировано только для $D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и E = 40 кэВ. Для $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и E = 20 кэВ, а также $D_{N^+} = 2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и E = 40 кэВ при данном режиме термообработки наблюдается снижение максимального значения крутизны ВАХ. Деградация крутизны ВАХ для *p*-канальных транзисторов может быть обусловлена возникновением внутренних напряжений растягивающего характера в диэлектрике вследствие формирования азотированного слоя SiO_2, имеющего более высокое значение модуля Юнга, чем у неазотированного оксида [2]. Еще одним важным фактором, оказывающим существенное влияние на деградацию крутизны ВАХ, является проникновение атомов бора из карманов *p*-типа и p^+-типа в оксид [2]. Накапливаемая в оксиде повышенная концентрация бора способствует деградации характеристик подзатворного диэлектрика вследствие увеличения темпа процессов захвата зарядов.

Заключение

Установлено, что проведение азотирования подзатворного диэлектрика методом ИИ при изготовлении силовых МОП-транзисторов позволяет уменьшить шумы токов утечки затвора и их дисперсию. Это обусловлено снижением плотности поверхностных состояний на границе раздела Si – SiO_2 в МОП-структурах, созданных с применением дополнительной операции ИИ азота при прямом порядке термообработки.

Показано, что при прямом порядке БТО для образцов, имплантированных ионами N^+, происходит увеличение порогового напряжения по сравнению с его значением для контрольных образцов. Наибольшие различия величины порогового напряжения наблюдаются для $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$. Это может быть связано с увеличением количества встроенного заряда в диэлектрике вследствие формирования радиационных нарушений при дополнительной имплантации ионов азота, которые не полностью отжигаются при использованном режиме постимплантационного отжига. При обратном порядке термообработки существенных различий в величине порогового напряжения для образцов, созданных с дополнительной имплантацией азота, и контрольных образцов не выявлено. При таком порядке термообработки в процессе БТО на поверхности Si происходит аннигиляция части радиационных дефектов ввиду отсутствия защитного оксида, и формирования крупных дефектно-примесных комплексов не происходит.

Установлено, что емкость подзатворного диэлектрика для образцов, имплантированных ионами азота с E = 20 кэВ и E = 40 кэВ при прямом порядке отжига, ниже, чем для контрольных образцов. С увеличением дозы имплантации данные различия уменьшаются.

Отмечено, что в диапазоне напряжений V_g от –0,15 до 0 В ток стока имплантированных азотом образцов, изготовленных с применением прямого порядка термообработки, выше, чем аналогичный параметр контрольных образцов, а ток стока имплантированных азотом образцов, полученных при обратном порядке термообработки, ниже тока стока контрольных образцов. Для обоих видов БТО наибольшие

различия наблюдаются при $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$. При прямом порядке термообработки полученные результаты обусловлены увеличением количества встроенного заряда в диэлектрике вследствие формирования радиационных нарушений при дополнительной имплантации ионов азота. При обратном порядке термообработки на поверхности Si происходит аннигиляция части радиационных дефектов ввиду отсутствия защитного оксида, формирования крупных дефектно-примесных комплексов не наблюдается.

Установлено, что использованные дозы ИИ азота не вызывают существенных изменений максимального значения крутизны ВАХ при прямом порядке БТО, за исключением $D_{N^+} = 1 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и $E = 20$ кэВ. При этом во всех исследованных случаях происходит смещение максимального значения крутизны ВАХ в сторону бóльших значений напряжений на затворе. При обратном порядке термообработки в случае $E = 20$ кэВ значения Δg_m не испытывают существенных изменений. Это может быть обусловлено тем, что бóльшая часть остаточных радиационных нарушений отжигается, а оставшиеся нарушения в нестехиометрическом слое Si_xO_y пассивируются атомами азота. Для образцов, имплантированных азотом с $D_{N^+} = 5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и $E = 20$ кэВ, наблюдается значительное снижение крутизны ВАХ по сравнению с таковой для контрольных образцов. При проведении БТО после снятия защитного оксида (обратный порядок) атомы азота легко испаряются с поверхности пластины, а дефекты, образовавшиеся после ИИ, не полностью отжигаются в нестехиометрическом слое Si_xO_y.

Библиографические ссылки

1. Оджаев ВБ, Петлицкий АН, Просолович ВС, Турцевич АС, Шведов СВ, Филипеня ВА и др. Влияние технологических примесей на электрофизические параметры МОП-транзистора. *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук.* 2014;4:14–17.

2. Красников ГЯ. *Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов.* 2-е издание. Москва: Техносфера; 2011. 800 с.

3. Adam LS, Bowen C, Law ME. On implant-based multiple gate oxide schemes for system-on-chip integration. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 2003;50(3):589–600. DOI: 10.1109/TED.2003.810473.

4. Nam In-Ho; Sim Jae Sung; Hong Sung In; Park Byung-Gook; Lee Jong Duk; Lee Seung-Woo, et al. Ultrathin gate oxide grown on nitrogen-implanted silicon for deep submicron CMOS transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 2001;48(10):2310–2316. DOI: 10.1109/16.954470.

5. Liu CT, Lloyd EJ, Ma Y, Du M, Opila RL, Hillenius SJ. High performance 0.2 μm CMOS with 25 Å gate oxide grown on nitrogen implanted Si substrates. In: *IEEE International electron devices meeting – 1996. IEDM technical digest; 1996 December 8–11; San Francisco, California*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1996. p. 499–502.

6. Furukawa A, Abe Y, Shimizu S, Kuroi T, Tokuda Y, Inuishi M. Channel engineering in sub-quarter-micron MOSFETs using nitrogen implantation for low voltage operation. In: *IEEE International electron devices meeting – 1996. IEDM technical digest; 1996 December 8–11; San Francisco, California*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1996. p. 62–63.

7. Оджаев ВБ, Панфиленко АК, Петлицкий АН, Просолович ВС, Ковальчук НС, Соловьев ЯА и др. Влияние ионной имплантации азота на электрофизические свойства подзатворного диэлектрика силовых МОП-транзисторов. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;3:55–64. DOI: 10.33581/2520-2243-2020-3-55-64.

8. Жалуд В, Кулешов ВН. *Шумы в полупроводниковых устройствах.* Нарышкин АК, редактор. Москва: Советское радио; 1977. 416 с. Совместное издание с SNTL (Прага).

9. ван дер Зил А. *Шум: источники, описание, измерение*. Кулешов ВН, Царапкин ДП, переводчики; Нарышкин АК, редактор. Москва: Советское радио; 1973. 228 с.

10. Liu CT, Misra D, Cheung KP, Alers GB, Chang CP, Colonell JI, et al. Reduced 1/f noise and g_m degradation for sub-0.25 μm MOSFETs with 25 angstroms – 50 angstroms gate oxides grown on nitrogen implanted Si substrates. In: *1997 55th annual device research conference digest; 1997 June 23–25; Fort Collins, USA*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1997. p. 124–125. DOI: 10.1109/DRC.1997.612498.

11. D'Souza S, Hwang L-M, Matloubian M, Martin S, Sherman P, Joshi A, et al. 1/f Noise characterization of deep sub-micron dual thickness nitrided gate oxide *n*- and *p*-MOSFETs. In: *International electron devices meeting 1999. Technical digest (cat. No. 99CH36318); 1999 December 5–8; Washington, USA.* [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1999. p. 839–842. DOI: 10.1109/IEDM.1999.824280.

12. Sze SM, Lee MK. *Semiconductor devices: physics and technology*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons; 2012. IX, 578 p.

13. Денисенко В. Новые физические эффекты в нанометровых МОП-транзисторах. *Компоненты и технологии*. 2009;12:157–162.

14. Galup-Montoro C, Schneider MC. *MOSFET modeling for circuit analysis and design.* Singapore: World Scientific; 2007. XXIV, 420 p. (International series on advances in solid state electronics and technology).

Reference

1. Odzaev VB, Pyatlitski AN, Prasalovich US, Turtsevich AS, Shvedau SV, Filipenia VA, et al. Influence of technological impurities on electrical parameters of MOS transistor. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-Technical Series*. 2014;4:14–17. Russian.

2. Krasnikov GYa. *Konstruktivno-tekhnologicheskie osobennosti submikronnykh MOP-tranzistorov* [Design and technological features of submicron MOS transistors]. 2nd edition. Moscow: Tekhnosfera; 2011. 800 p. Russian.

3. Adam LS, Bowen C, Law ME. On implant-based multiple gate oxide schemes for system-on-chip integration. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 2003;50(3):589–600. DOI: 10.1109/TED.2003.810473.

4. Nam In-Ho; Sim Jae Sung; Hong Sung In; Park Byung-Gook; Lee Jong Duk; Lee Seung-Woo, et al. Ultrathin gate oxide grown on nitrogen-implanted silicon for deep submicron CMOS transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 2001;48(10):2310–2316. DOI: 10.1109/16.954470.

5. Liu CT, Lloyd EJ, Ma Y, Du M, Opila RL, Hillenius SJ. High performance 0.2 μm CMOS with 25 Å gate oxide grown on nitrogen implanted Si substrates. In: *IEEE International electron devices meeting – 1996. IEDM technical digest; 1996 December 8–11; San Francisco, California*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1996. p. 499–502.

6. Furukawa A, Abe Y, Shimizu S, Kuroi T, Tokuda Y, Inuishi M. Channel engineering in sub-quarter-micron MOSFETs using nitrogen implantation for low voltage operation. In: *IEEE International electron devices meeting – 1996. IEDM technical digest; 1996 December 8–11; San Francisco, California*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1996. p. 62–63.

7. Odzaev VB, Panfilenka AK, Pyatlitski AN, Prasalovich US, Kovalchuk NS, Soloviev YaA, et al. Influence of nitrogen ion implantation on the electrophysical properties of the gate dielectric of power MOSFETs. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;3:55–64. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2020-3-55-64.

8. Zhalud V, Kuleshov VN. *Shumy v poluprovodnikovykh ustroistvakh* [Noises in semiconductor devices]. Naryshkin AK, editor. Moscow: Sovetskoe radio; 1977. 416 p. Co-published by the SNTL (Prague). Russian.

9. van der Ziel A. *Noise: sources, characterization, measurement*. Englewood Cliffs: Prentice – Hall Inc.; 1970. VIII, 184 p.

Russian edition: van der Ziel A. *Shum: istochniki, opisanie, izmerenie*. Kuleshov VN, Tsarapkin DP, translators; Naryshkin AK, editor. Moscow: Sovetskoe radio; 1973. 228 p.

10. Liu CT, Misra D, Cheung KP, Alers GB, Chang CP, Colonell JI, et al. Reduced 1/f noise and g_m degradation for sub-0.25 μm MOSFETs with 25 angstroms – 50 angstroms gate oxides grown on nitrogen implanted Si substrates. In: *1997 55th annual device research conference digest; 1997 June 23–25; Fort Collins, USA*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1997. p. 124–125. DOI: 10.1109/DRC.1997.612498.

11. D'Souza S, Hwang L-M, Matloubian M, Martin S, Sherman P, Joshi A, et al. 1/f Noise characterization of deep sub-micron dual thickness nitrided gate oxide *n*- and *p*-MOSFETs. In: *International electron devices meeting 1999. Technical digest (cat. No. 99CH36318); 1999 December 5–8; Washington, USA.* [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1999. p. 839–842. DOI: 10.1109/IEDM.1999.824280.

12. Sze SM, Lee MK. *Semiconductor devices: physics and technology*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons; 2012. IX, 578 p.

13. Denisenko V. [New physical effects in nanometric MOSFETs]. *Components & Technologies.* 2009;12:157–162. Russian.

14. Galup-Montoro C, Schneider MC. *MOSFET modeling for circuit analysis and design.* Singapore: World Scientific; 2007. XXIV, 420 p. (International series on advances in solid state electronics and technology).

Получена 11.07.2022 / исправлена 19.07.2022 / принята 22.07.2022.
Received 11.07.2022 / revised 19.07.2022 / accepted 22.07.2022.

Авторы:

Владимир Борисович Оджаев – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Александр Николаевич Петлицкий – кандидат физико-математических наук; директор государственного центра «Белмикроанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы».

Владислав Савельевич Просолович – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий научно-исследовательской лабораторией спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Наталья Станиславовна Ковальчук – кандидат технических наук, доцент; заместитель главного инженера.

Ярослав Александрович Соловьев – кандидат технических наук, доцент; заместитель директора филиала «Транзистор».

Дмитрий Викторович Шестовский – инженер-технолог отдела перспективных технологических процессов.

Валентин Юльянович Явид – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Юрий Николаевич Янковский – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Authors:

Vladimir B. Odzaev, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.
odzaev@bsu.by

Aliaksandr N. Pyatlitski, PhD (physics and mathematics); director of the state center «Belmicroanalysis», branch STC «Belmicrosystems».
petan@tut.by

Uladislau S. Prasalovich, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of semiconductor spectroscopy, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.
prosolovich@bsu.by

Natalya S. Kovalchuk, PhD (engineering), docent; deputy chief engineer.

Yaroslav A. Soloviev, PhD (engineering), docent; deputy director of the branch «Transistor».

Dmitry V. Shestovski, engineer-technologist at the department of advanced technological processes.
dshestovski@integral.by

Valentin Yu. Yavid, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of semiconductor spectroscopy, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.
yavid@bsu.by

Yuri N. Yankovski, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of semiconductor spectroscopy, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.
yankouski@bsu.by

Физика электромагнитных явлений

Physics of electromagnetic phenomena

УДК 53.088

УЛУЧШЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕЗЭХОВЫХ КАМЕР ЗА СЧЕТ АПОСТЕРИОРНОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

Ю. С. ГОРШКОВА [1), 2)], ***С. В. МАЛЫЙ*** [1)], ***А. В. ТКАЧЕНЯ*** [1), 2)], ***И. Э. ХЕЙДОРОВ*** [1)]

[1)] *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)] *ISsoft Solutions, ул. Чапаева, 5, 220034, г. Минск, Беларусь*

Рассмотрена возможность улучшения метрологических характеристик безэховой камеры за счет апостериорной обработки результатов измерений на основе генеративно-состязательной модели искусственной нейронной сети в целях снижения влияния на распределение электромагнитного поля в измерительной зоне волн, отраженных от внешних границ камеры и расположенного в ней оборудования. Обучение нейронной сети осуществлено на

Образец цитирования:
Горшкова ЮС, Малый СВ, Ткаченя АВ, Хейдоров ИЭ. Улучшение метрологических характеристик безэховых камер за счет апостериорного анализа на основе искусственных нейронных сетей. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:93–103.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-93-103

For citation:
Harshkova YuS, Maly SV, Tkachenia AV, Kheidorov IE. Increasing the metrological characteristics of anechoic chambers due to a posteriori analysis based on artificial neural networks. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:93–103. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-93-103

Авторы:
Юлия Сергеевна Горшкова – аспирантка кафедры радиофизики и цифровых медиатехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий[1)], инженер-программист департамента интеллектуальных решений[2)]. Научный руководитель – С. В. Малый.
Сергей Владимирович Малый – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий научно-исследовательской лабораторией радиофизики и информационных технологий кафедры радиофизики и цифровых медиатехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.
Андрей Владимирович Ткаченя – кандидат технических наук; доцент кафедры радиофизики и цифровых медиатехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий[1)], инженер-программист департамента интеллектуальных решений[2)].
Игорь Эдуардович Хейдоров – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой радиофизики и цифровых медиатехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Authors:
Yuliya S. Harshkova, postgraduate student at the department of radiophysics and digital media technologies, faculty of radiophysics and computer technologies[a], and software engineer at the intelligent solutions department[b].
jullietg@mail.ru
Sergey V. Maly, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of radiophysics and information technologies, department of radiophysics and digital media technologies, faculty of radiophysics and computer technologies.
maly@bsu.by
Andrei V. Tkachenia, PhD (engineering); associate professor at the department of radiophysics and digital media technologies, faculty of radiophysics and computer technologies[a], and software engineer at the intelligent solutions department[b].
andreytkachenya@coherentsolutions.com
Igor E. Kheidorov, PhD (physics and mathematics), docent; head of the department of radiophysics and digital media technologies, faculty of radiophysics and computer technologies.
igorhmm@mail.ru

CC BY NC

наборе данных, которые были получены в рамках вычислительного эксперимента и включали в себя распределения электромагнитного поля в области безэховости для модели безэховой камеры и свободного пространства при заданных схемах размещения источников. Распределения действительной и мнимой частей электрической компоненты электромагнитного поля закодированы в виде цветных изображений. На примере двумерных моделей безэховых камер показана практическая реализуемость предложенного подхода к апостериорной обработке результатов измерений. Приведены методики оценки точности апостериорной обработки результатов измерений на основе метрик, используемых для оценки качества графических изображений, и вычисления погрешностей амплитуд электрической компоненты электромагнитного поля. Оценена возможность реализации предложенной методики апостериорного анализа в рамках натурных микроволновых измерений в безэховых камерах.

Ключевые слова: безэховая камера; нейронные сети; генеративно-состязательные модели; распределение электромагнитного поля; метрологические характеристики.

INCREASING THE METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF ANECHOIC CHAMBERS DUE TO A POSTERIORI ANALYSIS BASED ON ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

Yu. S. HARSHKOVA [a, b], ***S. V. MALY*** [a], ***A. V. TKACHENIA*** [a, b], ***I. E. KHEIDOROV*** [a]

[a] *Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b] *ISsoft Solutions, 5 Čapajeva Street, Minsk 220034, Belarus*

Corresponding author: Yu. S. Harshkova (jullietg@mail.ru)

This article considers the possibility of improving the metrological characteristics of an anechoic chamber due to a posteriori processing of measurement results based on a generative adversarial model of an artificial neural network in order to reduce the influence on the distribution of the electromagnetic field in the measuring zone of waves reflected from the outer boundaries of the chamber and the equipment located in it. The training of the neural network was carried out on a data set obtained as part of a computational experiment and including the distribution of the electromagnetic field in the anechoic region for the model of an anechoic chamber and free space for given source layouts. The distributions of the real and imaginary parts of the electric component of the electromagnetic field were encoded with colour images. On the example of two-dimensional models of anechoic chambers, the practical feasibility of the proposed approach to a posteriori processing of measurement results is shown. Methods for estimating the accuracy of a posteriori processing of measurement results based on the metrics used to assess the quality of graphic images and calculating the errors in the amplitudes of the electric component of the electromagnetic field are given. The possibility of implementing the proposed method of a posteriori analysis in the framework of natural microwave measurements in anechoic chambers is assessed.

Keywords: anechoic chamber; neural networks; generative adversarial models; electromagnetic field distribution; metrological characteristics.

Введение

Безэховые камеры (БЭК) являются важнейшим элементом метрологических комплексов микроволнового диапазона и широко используются для разработки антенных систем, решения задач радиолокации, электромагнитной совместимости, защиты информации, радиоэкологии, сертификации радиоэлектронного оборудования [1]. Они предназначены для создания условий измерения, близких к свободному пространству, а также обеспечения экранирования внутренних и внешних источников электромагнитного поля. Ключевыми факторами, влияющими на метрологические характеристики БЭК, являются форма, волновые размеры, уровень экранирования и качество радиопоглощающих покрытий (частотная, угловая и поляризационная зависимость коэффициента отражения). Основные способы улучшения характеристик БЭК – увеличение их размеров и применение высококачественных радиопоглощающих покрытий, что требует больших финансовых затрат и невозможно для уже построенных и используемых камер.

Технологии глубокого обучения искусственных нейронных сетей применяются для обработки результатов натурных измерений в различных прикладных областях науки и техники [2].

Статья посвящена оценке потенциальных возможностей повышения точности измерений в БЭК за счет апостериорной обработки информации на основе предварительно обученных искусственных нейронных сетей.

Постановка задачи

Рассмотрим двумерную модель экранированной БЭК прямоугольной формы, эскиз которой представлен на рис. 1. Внутренняя поверхность камеры покрыта радиопоглощающим материалом. Внутри камеры выделены область, в которой может размещаться источник (см. рис. 1, *1*), и область измерений (см. рис. 1, *2*).

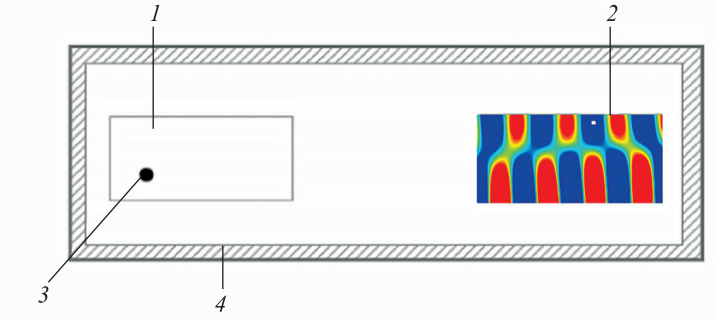


Рис. 1. Модель экранированной БЭК:
1 – область размещения источника; *2* – область измерений;
3 – источник электромагнитного поля; *4* – радиопоглощающее покрытие

Fig. 1. The model of the shielded anechoic camera:
1 – the source placement area; *2* – measuring area;
3 – source; *4* – radio-absorbing coating

Амплитудно-фазовое распределение электромагнитного поля в области измерений формируется за счет интерференции прямой электромагнитной волны, излучаемой источником, и волн, переотраженных от стенок БЭК. Интерес представляет разработка методик и алгоритмов, позволяющих на этапе апостериорной обработки информации минимизировать влияние отраженных от границ БЭК волн на распределение электромагнитного поля источника в области измерений.

Цель апостериорной обработки информации – преобразование результатов измерений для минимизации или устранения влияния переотраженных от границ БЭК электромагнитных волн. Для этого предлагается использовать технологии глубокого обучения искусственных нейронных сетей. Основными задачами реализации такого подхода являются:

1) выбор формата представления информации о распределении электромагнитного поля в области измерений;
2) выбор архитектуры нейронной сети;
3) формирование массивов данных для обучения и тестирования нейронной сети;
4) обучение сети;
5) адаптация технологии для проведения измерений в реальных БЭК.

Графическое описание распределения поля в области измерений и формирование данных для обучения и верификации нейронной сети на основе вычислительного эксперимента

Для двумерной модели БЭК в области измерений электрическая компонента поля описывается двумерным массивом комплексных чисел. Размеры массива определяются количеством дискретных отсчетов в пределах прямоугольной области. Элементы массива комплексных чисел могут быть представлены в двух форматах:

- действительные и мнимые части;
- амплитуды и фазы.

Первый формат является более предпочтительным, так как не содержит разрывов в распределении. Массивы действительных и мнимых значений электрической компоненты поля, в свою очередь, могут быть представлены в виде графических изображений. Выбор цветовой палитры позволяет аппроксимировать значения действительной и мнимой частей электрической компоненты поля в заданном динамическом диапазоне. Возможно и обратное однозначное преобразование. Графическое представление распределения полей обеспечивает визуальный контроль результатов апостериорной обработки.

Таким образом, при формировании набора данных для обучения и тестирования нейронных сетей должны быть сгенерированы пары изображений (одно изображение для БЭК, а другое – для свободного пространства или камеры с лучшими метрологическими характеристиками).

Для формирования указанного набора данных вместо проведения натурных измерений будем использовать две вычислительные модели БЭК, различающиеся типом радиопоглощающего покрытия. Модели основаны на методе конечных элементов и ориентированы на решение электродинамических задач в частотной области [3]. Геометрическая модель БЭК приведена на рис. 1. Камера имеет размеры 200 × 50 см. Ее внешние границы являются идеально проводящими. Стенки камеры покрыты плоским слоем радиопоглощающего материала толщиной 10 см со следующими параметрами: относительная диэлектрическая проницаемость – 1,0, относительная магнитная проницаемость – 1,0, удельная электрическая проводимость – 0,25 См/м. Расчеты проводились на частоте 3 ГГц. Для плоского слоя радиопоглощающего покрытия с указанными выше параметрами, расположенного на плоском проводящем экране, при перпендикулярной поляризации плоской электромагнитной волны коэффициент отражения на частоте 3 ГГц варьируется от –12 до –5 дБ при изменении угла падения от 0 до 60°. Для реализации модели идеальной камеры в качестве поглощающего покрытия использовался идеально согласованный слой (PML-слой), обеспечивающий возможность решения внешних электродинамических задач в конечных пространственных областях. При проведении вычислительного эксперимента источники располагались в пространственной области, ограниченной прямоугольником размером 20 × 30 см, который размещался симметрично оси камеры на расстоянии 15 см от левой стенки. В качестве источников рассматривались электрические токи (одиночные, групповые, линейные), текущие вдоль линий, перпендикулярных плоскости двумерной модели БЭК. Электромагнитное поле рассчитывалось во всей камере. На рис. 2 показаны распределения действительной и мнимой частей электрической компоненты поля точечного источника для двух моделей БЭК, различающихся типом радиопоглощающего покрытия. Распределения действительной и мнимой частей в области измерений кодировались в виде цветных изображений.

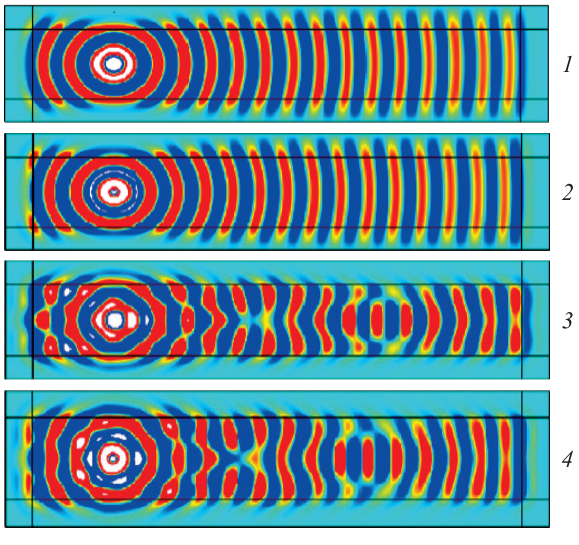


Рис. 2. Распределение электрического поля точечного источника в БЭК:
1 и *2* – действительная и мнимая части электрического поля
для идеальной камеры (с PML-слоями);
3 и *4* – действительная и мнимая части электрического поля
для камеры с радиопоглощающим покрытием

Fig. 2. Electric field distribution of a point source in the anechoic chamber:
1 and *2* – real and imaginary parts of the electric field for a camera with perfectly matched layer;
3 and *4* – real and imaginary parts of the electric field for a camera with a radio-absorbing coating

Результаты моделирования показывают, что распределение электромагнитных полей в камерах с разным типом покрытий существенно отличается. Это обусловлено интерференцией основной волны и переотраженных от границ камеры волн. Перемещение источника в камере приводит к значительному изменению распределения электромагнитного поля в области измерений.

Для апостериорной обработки будем рассматривать распределение поля в области измерений, которая имела размеры 35 × 25 см и располагалась симметрично оси камеры на расстоянии 120 см от левой торцевой стенки. Данные для обучения и тестирования нейронных сетей включали в себя 1264 пары изображений, каждое из которых состояло из изображений действительной и мнимой частей электрического поля, полученных для моделей БЭК с двумя типами покрытий при одинаковых источниках и их пространственном размещении в камере.

Архитектуры нейронных сетей для апостериорной обработки результатов моделирования электромагнитных полей в БЭК

Поскольку объектами обработки являются изображения, то были выбраны два типа архитектур нейронных сетей, ориентированных на обработку изображений, – сверточный автоэнкодер [4] и генеративно-состязательная сеть Pix2Pix [5].

Автоэнкодеры – это нейронные сети прямого распространения, которые восстанавливают входной сигнал на выходе. Они вносят нелинейность в сеть с помощью функций активации, что позволяет на каждом из слоев выделять наиболее важные признаки и игнорировать шумы. Автоэнкодеры конструируются таким образом, чтобы не иметь возможности точно воспроизводить вход на выходе. Входной сигнал восстанавливается с ошибками из-за потерь при кодировании. Для того чтобы их минимизировать, сеть учится отбирать наиболее важные признаки. Автоэнкодеры состоят из двух частей – энкодера и декодера (рис. 3).

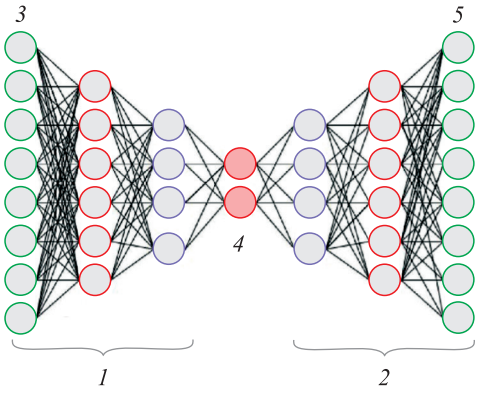


Рис. 3. Модель сверточного автоэнкодера:
1 – блок энкодера; *2* – блок декодера; *3* – вход нейронной сети;
4 – скрытый слой; *5* – выход нейронной сети

Fig. 3. The convolutional autoencoder model:
1 – encoder block; *2* – decoder block; *3* – neural network input;
4 – hidden layer; *5* – neural network output

Разработан сверточный автоэнкодер, имеющий следующую архитектуру: энкодер включает три блока, каждый из которых состоит из двух сверточных слоев и слоя субдискретизации; декодер также включает три блока, каждый из которых состоит из двух сверточных слоев и слоя апсемплинга. Автоэнкодер называется сверточным, поскольку в качестве операций кодирования и декодирования используются сверточные слои[1].

Рассмотрены архитектуры генеративно-состязательных нейронных сетей и их возможности для проведения апостериорной обработки результатов измерений. В общем случае генеративно-состязательные сети учатся транслировать случайный шум на входе в изображения на выходе. Условные генеративно-состязательные сети транслируют изображение на входе в некое выходное изображение. К такому типу и относится архитектура нейронной сети Pix2Pix, которая способна генерировать новые данные на основе входных признаков. Нейронная сеть Pix2Pix состоит из двух частей – генератора и дискриминатора. Архитектура генератора модели Pix2Pix представляет собой последовательную комбинацию из семи блоков энкодеров и семи блоков декодеров, следующих друг за другом. Общая архитектура модели Pix2Pix приведена на рис. 4.

Генератор модели Pix2Pix имеет тангенциальную функцию активации для более быстрого обучения. Дискриминатор представляет собой классификатор на основе сверточной сети, которая принимает на вход два изображения – реальное и сгенерированное. Задача дискриминатора – верно классифицировать изображения. Он состоит из шести сверточных слоев с сигмоидой в качестве функции активации на выходе нейронной сети. Данная функция возвращает вероятность принадлежности к классу от 0 до 1 (значения, близкие к единице, указывают на то, что изображение реальное, а значения, близкие к нулю, соответствуют сгенерированному изображению).

[1] Autoencoder: downsampling and upsampling [Electronic resource]. URL: https://kharshit.github.io/blog/2019/02/15/autoencoder-downsampling-and-upsampling (date of access: 09.11.2021).

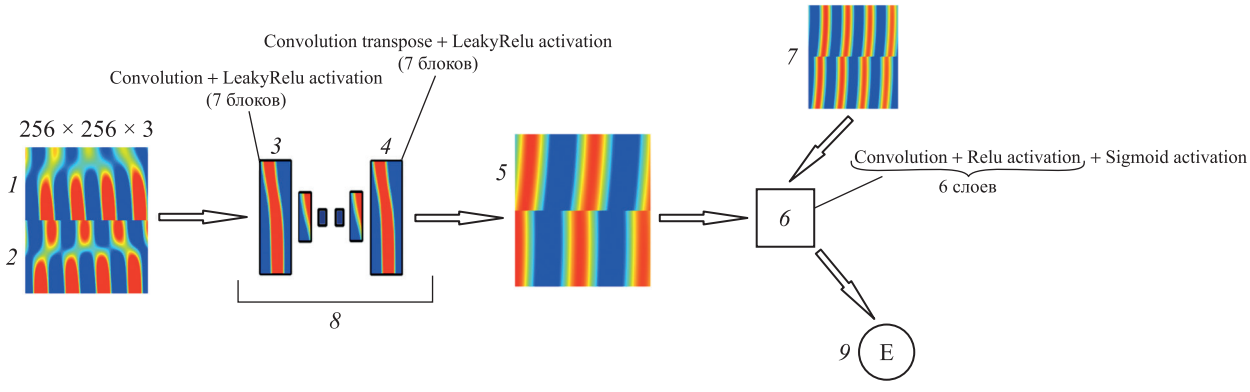


Рис. 4. Модель Pix2Pix: *1* – действительная часть поля; *2* – мнимая часть поля; *3* – энкодер; *4* – декодер; *5* – сгенерированное изображение; *6* – дискриминатор; *7* – реальное изображение; *8* – генератор; *9* – ошибка

Fig. 4. The Pix2Pix model: *1* – real part; *2* – imaginary part; *3* – encoder; *4* – decoder; *5* – generated image; *6* – discriminator; *7* – real image; *8* – generator; *9* – error

Ошибка нейронной сети в конце прямого прохода вычисляется по формуле бинарной кросс-энтропии[2] (при обучении дискриминатор старается минимизировать величину этой ошибки):

$$H_p = -\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\Big(y_i \log\big(p(y_i)\big) + (1-y_i)\log\big(1-p(y_i)\big)\Big),$$

где y – бинарное значение метки экземпляра (1 – реальное изображение; 0 – сгенерированное изображение); $p(y_i)$ – вероятность того, что спрогнозированное изображение реальное; $1-p(y_i)$ – вероятность того, что спрогнозированное изображение сгенерированное.

Ошибка обновляется таким образом, чтобы минимизировать потери, предсказываемые дискриминатором для сгенерированных изображений, помеченных как реальные. Генератор также обновляется, чтобы минимизировать среднюю абсолютную ошибку между сгенерированным и целевым изображениями, которая рассчитывается по следующей формуле:

$$\mathrm{MAE} = \frac{\sum_{i=1}^{n}|y_i - x_i|}{n},$$

где y_i – предсказанное значение; x_i – реальное значение; n – количество всех экземпляров.

Таким образом, функция ошибки дискриминатора имеет вид

$$\mathrm{Loss(generator)} = H_p + \lambda \cdot \mathrm{MAE},$$

где λ – некоторое число, являющееся гиперпараметром модели (в рассматриваемой зачаче $\lambda = 100$).

На вход нейронной сети подается RGB-изображение, а на выходе модель возвращает сгенерированное изображение.

В рассматриваемом случае изображение имеет размерность 256 × 256 пк и состоит из двух соединенных изображений размером 128 × 256 пк, где действительная часть амплитуды поля расположена сверху, а мнимая – снизу. Изображения были представлены в виде матрицы яркости пикселов, значения которой были приведены к диапазону от –1 до +1 для лучшей сходимости при обучении сети.

Сравнительный анализ эффективности нейронных сетей на задачах апостериорного анализа распределения электрического поля в БЭК

Указанные выше нейронные сети были обучены на основе данных, полученных в рамках вычислительного эксперимента. Для обучения автоэнкодера потребовалось 25 эпох. Нейронная сеть с архитектурой Pix2Pix обучалась при различных гиперпараметрах, представленных в таблице.

[2] *Godoy D.* Understanding binary cross-entropy / log loss: a visual explanation [Electronic resource]. URL: https://towardsdatascience.com/understanding-binary-cross-entropy-log-loss-a-visual-explanation-a3ac6025181a (date of access: 01.12.2021).

Гиперпараметры обучения нейронной сети с архитектурой Pix2Pix

Learning hyperparameters of neural network with Pix2Pix architecture

Количество эпох	50	100	200	1000
Шаг обучения	0,001	0,002 5	0,000 5	0,000 25

Обучение сети проводилось при разных типах функции активации генератора, а именно Relu и LeakyRelu. Функция Relu возвращает значения неотрицательных чисел, при этом зануляя все отрицательные значения, а функция LeakyRelu линейно приближает отрицательные числа к оси абсцисс снизу. Лучшие результаты были получены при количестве эпох, равном 100, и шаге обучения 0,002 5 с функцией активации генератора LeakyRelu.

На рис. 5 показаны результаты апостериорной обработки распределений электрической компоненты электромагнитного поля на основе сверточного автоэнкодера. Левый столбец изображений содержит варианты входных распределений поля в области измерений. Центральный столбец включает результаты обработки сетью. В правом столбце представлены целевые изображения, соответствующие БЭК с идеальным радиопоглощающим покрытием (PML-слоем). Визуальный анализ предсказанных изображений показывает, что сеть, реализованная на архитектуре автоэнкодера, не обеспечивает удовлетворительного преобразования исходного изображения, содержит шумы и размытость. Точность обработки ухудшается для сильно искаженных интерференционными эффектами входных изображений.

На рис. 6 показаны результаты апостериорной обработки распределений электрической компоненты электромагнитного поля на основе нейронной сети с архитектурой Pix2Pix.

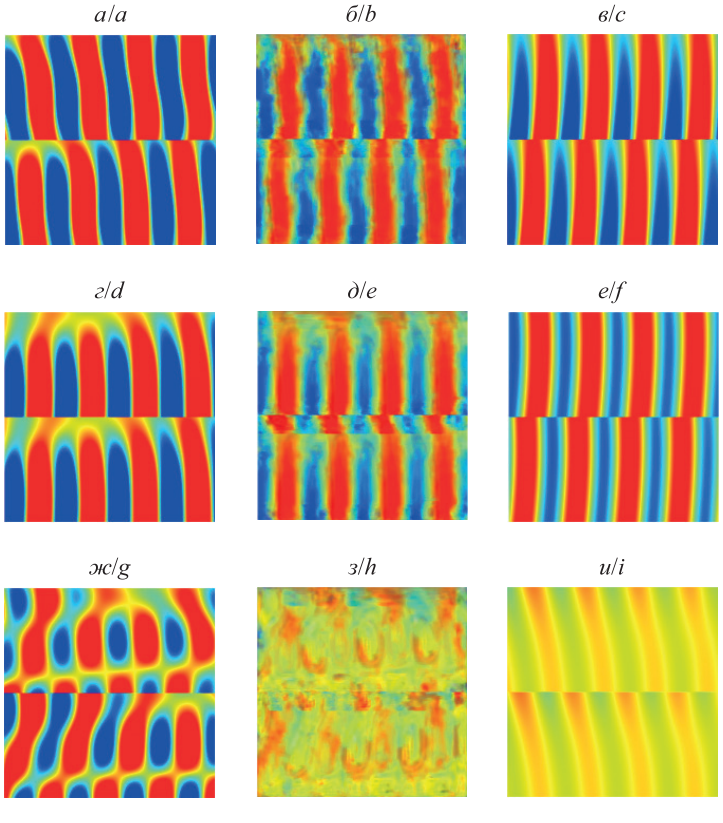


Рис. 5. Примеры апостериорной обработки на основе сверточного автоэнкодера:
а, *г*, *ж* – исходное изображение поля;
б, *д*, *з* – изображение, сгенерированное нейронной сетью;
в, *е*, *и* – целевое изображение для БЭК с идеальным покрытием

Fig. 5. Examples of a posteriori processing based on the convolution autoencoder:
a, *d*, *g* – original field image;
b, *e*, *h* – image generated by a neural network;
c, *f*, *i* – target image for an anechoic chamber with perfectly matched layer coverage

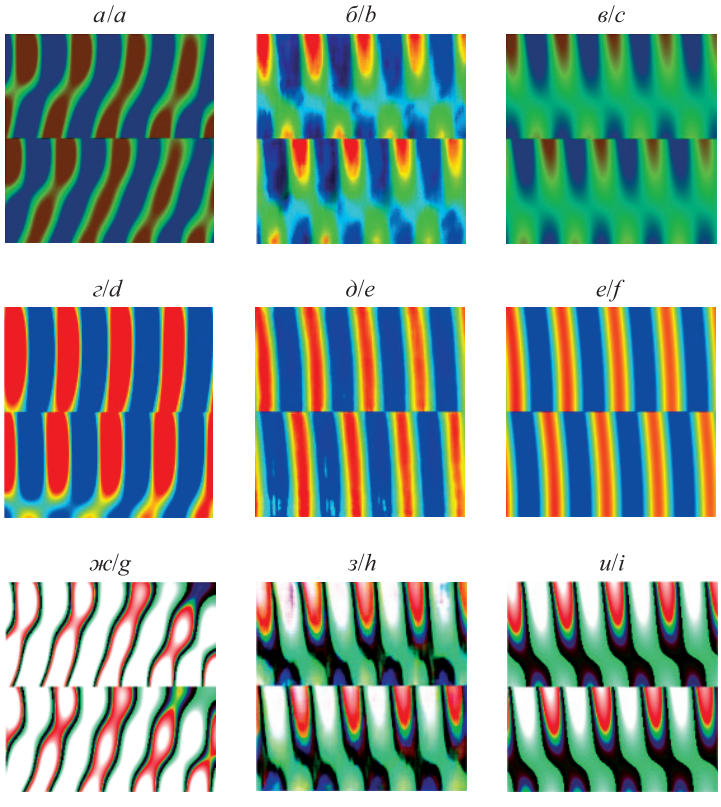


Рис. 6. Примеры апостериорной обработки на основе нейронной сети с архитектурой Pix2Pix:
а, *г*, *ж* – исходное изображение поля; *б*, *д*, *з* – изображение, сгенерированное нейронной сетью;
в, *е*, *и* – целевое изображение для БЭК с идеальным покрытием

Fig. 6. Examples of a posteriori processing based on a neural network with Pix2Pix architecture:
a, *d*, *g* – original field image; *b*, *e*, *h* – image generated by a neural network;
c, *f*, *i* – target image for an anechoic chamber with perfectly matched layer coverage

Сравнительная визуальная оценка входных, сгенерированных и целевых изображений распределения электромагнитных полей показывает, что нейронная сеть с архитектурой Pix2Pix успешно справилась с задачей апостериорной обработки результатов моделирования.

Оценка качества изображения является одним из основных этапов обработки изображений и имеет широкий спектр применения. Существующие методы оценки можно разделить на две категории:

- субъективную оценку качества – выполняется с участием людей, которые оценивают данные исходя из их опыта просмотра, и является наиболее точным и соответствующим человеческому восприятию методом оценки, однако при этом она затруднительна и неэффективна;
- объективную оценку качества – основывается на статистической информации об изображении.

Для оценки качества передачи, сжатия изображений либо видеосигналов на основе среднеквадратичной ошибки полученного или обработанного изображения по сравнению с исходным изображением обычно используется метрика PSNR [6]. Чем выше значение PSNR, тем меньше ошибка. Формула метрики качества PSNR имеет вид

$$\mathrm{PSNR} = 20\log_{10}\left(\frac{\mathrm{MAX}_i}{\sqrt{\mathrm{MSE}}}\right),$$

где MAX_i – максимальное значение, принимаемое пикселом изображения (когда пикселы имеют разрядность 8 бит, $\mathrm{MAX}_i = 255$); MSE – среднеквадратичная ошибка.

Для измерения структурного сходства между двумя изображениями используется индекс SSIM. Он является методом прогнозирования воспринимаемого качества изображений и предполагает измерение либо прогноз качества изображения на основе исходного несжатого или свободного от искажений изображения, принятого в качестве эталона. Отличие от других методов, таких как MSE или PSNR, заключается в том, что эти подходы оценивают абсолютные ошибки. Структурная информация основывается на том, что пикселы имеют сильную взаимозависимость, особенно когда они пространственно близки. Эти зависимости несут важную информацию о структуре объектов визуальной сцены. Формула данной метрики записывается в следующем виде:

$$\mathrm{SSIM}(x, y) = \frac{(2\mu_x\mu_y + C_1)(2\sigma_{xy} + C_2)}{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + C_1)(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + C_2)},$$

где μ_x – среднее значение для первого изображения; μ_y – среднее значение для второго изображения; σ_x – среднеквадратичное отклонение для первого изображения; σ_y – среднеквадратичное отклонение для второго изображения; σ_{xy} – ковариация.

Результирующий индекс SSIM представляет собой десятичное значение от –1 до +1 (значение +1 доступно только в случае двух идентичных наборов данных и, следовательно, указывает на полное структурное сходство).

Рассмотрим метрику сравнения среднего значения ошибки между целевым и предсказанным изображениями для отображения областей с наибольшей и наименьшей ошибкой по всем данным. Для каждой области 8 × 8 пк исходного изображения рассчитывалась среднеквадратичная ошибка, полученный результат усреднялся. На рис. 7 показан пример использования этой метрики.

В ходе тестирования с помощью метрик оценки сходства изображений индекс SSIM вернул результат 0,627 для модели Pix2Pix и результат 0,566 для автоэнкодера. Это указывает на то, что изображения, сгенерированные нейронной сетью с архитектурой Pix2Pix, имеют схожую структуру. Значение 15,785 получено метрикой PSNR для генеративно-состязательной модели, а значение 13,397 – для автоэнкодера.

Приведенные выше методики оценки точности апостериорной обработки ориентированы на работу с изображениями. В реальных микроволновых измерениях интерес представляет оценка точности измерения напряженности электрической компоненты электромагнитного поля. Для получения этой оценки выполнено обратное преобразование от кодирования распределения поля в виде цветного изображения к массиву действительных чисел. Для фиксированного положения источника проведен сравнительный анализ результатов в области измерений для трех массивов данных, соответствующих распределению в камере с PML-слоями, распределению в камере с поглотителем и распределению, сгенерированному нейронной сетью.

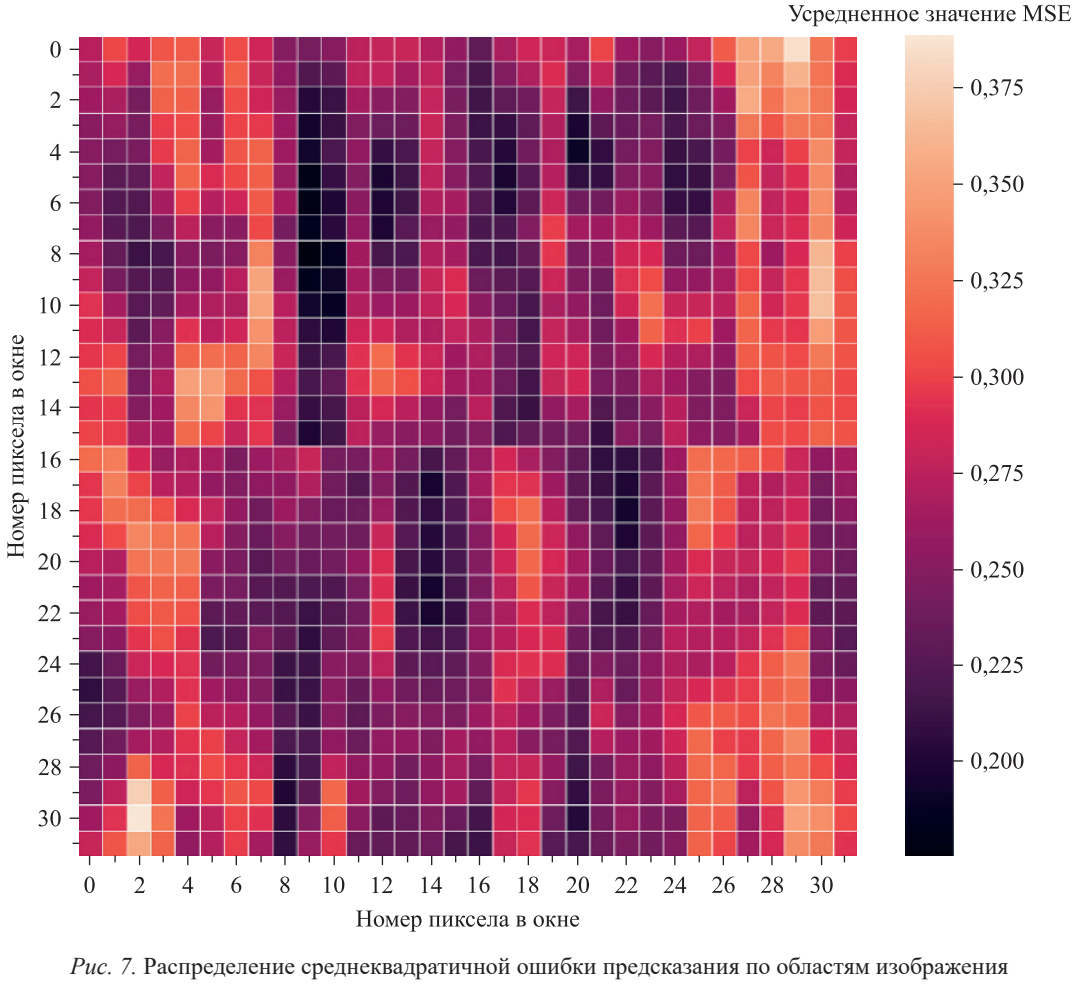


Рис. 7. Распределение среднеквадратичной ошибки предсказания по областям изображения

Fig. 7. The distribution of MSE prediction by image regions

Относительные погрешности (в %) оценивались в каждой дискретной точке по формулам

$$\delta_{\text{predict}} = \frac{\left|\left|E_{\text{PML}}\right| - \left|E_{\text{predict}}\right|\right|}{\left|E_{\text{PML}}\right|} \cdot 100,$$

$$\delta_{\text{absorber}} = \frac{\left|\left|E_{\text{PML}}\right| - \left|E_{\text{absorber}}\right|\right|}{\left|E_{\text{PML}}\right|} \cdot 100,$$

где E_{PML} – электрическая компонента электромагнитного поля в идеальной БЭК; E_{absorber} – электрическая компонента электромагнитного поля в БЭК, стенки которой покрыты поглотителем; E_{predict} – электрическая компонента электромагнитного поля, предсказанная нейронной сетью.

Анализ результатов расчетов показал, что средняя величина относительной погрешности для случая камеры с неидеальным радиопоглощающим покрытием составила 41 %, после обработки результатов нейронной сетью средняя относительная ошибка равнялась 9 %. Эти оценки подтверждают работоспособность предложенной методики апостериорного анализа.

Реализация методики апостериорного анализа в условиях микроволновых измерений в БЭК

Рассмотрим возможность практического использования приведенной выше методики в условиях натурных измерений характеристик излучения антенн в дальней зоне. Для этого в качестве приемной измерительной системы применяется плоский сканер, обеспечивающий определение амплитудно-фазового распределения электромагнитного поля в дискретных точках пространства, расположенных в измерительной зоне. В роли тестовой антенны используется компактная слабонаправленная антенна, характеристики излучения которой известны (представлены в аналитическом виде, измерены в высококачественной БЭК, рассчитаны с использованием адекватных вычислительных моделей).

Для обучения нейронной сети формируется набор данных в виде значений электрической компоненты поля в фиксированном наборе точек, расположенных в области измерений. Процесс сбора данных может быть автоматизирован, включая перемещение эталонной антенны. На точность измерений оказывает влияние не только отражение от стенок БЭК, но и комплекс других факторов (отражения на стыках волноводных трактов измерительных систем, воздействие элементов сканера и т. д.). После обучения нейронной сети для определения значения электрической компоненты поля в заданной точке измерительной зоны проводится измерение электрического поля в наборе дискретных точек пространства с использованием сканера. Эти значения подаются на вход нейронной сети. Результатом апостериорной обработки является скорректированное распределение электрической компоненты поля в наборе дискретных точек, включая заданную.

Выводы

На основе вычислительного эксперимента по моделированию двумерных БЭК установлено, что предварительно обученные искусственные нейронные сети могут быть использованы для проведения апостериорной обработки распределения электромагнитного поля в БЭК в целях устранения или минимизации влияния волн, отраженных от границ камер.

Приведены архитектура и особенности обучения исследованных нейронных сетей, сравнительный анализ которых показал, что сеть с архитектурой Pix2Pix обеспечивает бóльшую точность преобразования исходного распределения к тестовому.

На примерах продемонстрировано, что апостериорная обработка позволяет уменьшить среднюю относительную ошибку в величине амплитуды поля в области измерений с 41 до 9 %.

Рассмотрены особенности реализации предложенной методики апостериорного анализа в условиях натурного микроволнового эксперимента.

Библиографические ссылки

1. Мицмахер МЮ, Торгованов ВА. *Безэховые камеры СВЧ*. Москва: Радио и связь; 1982. 128 с.

2. Fausett L. *Fundamentals of neural networks: architectures, algorithms and applications*. [S. l.]: Pearson Education Inc.; 1993. XVI, 461 p.

3. Сагдеева ЮА, Копысов СП, Новиков АК. *Введение в метод конечных элементов*. Ижевск: Удмуртский университет; 2011. 44 с.

4. Zhang Yifei. A better autoencoder for image: convolutional autoencoder [Internet]. In: *ABCs 2018. 1st ANU bio-inspired computing conference; 2018 July 20; Canberra, Australia*. [S. l.]: [s. n.]; 2018 [cited 2021 November 9]. Available from: http://users.cecs.anu.edu.au/~Tom.Gedeon/conf/ABCs2018/paper/ABCs2018_paper_58.pdf.

5. Isola P, Zhu J-Y, Zhou T, Efros AA. Image-to-image translation with conditional adversarial networks. arXiv:1611.07004v3 [Preprint]. 2018 [cited 2021 November 9]: [17 p.]. Available from: https://arxiv.org/abs/1611.07004v3.

6. Fardo FA, Conforto VH, de Oliveira FC, Rodrigues PS. A formal evaluation of PSNR as quality measurement parameter for image segmentation algorithms. arXiv:1605.07116v1 [Preprint]. 2016 [cited 2021 December 1]: [11 p.]. Available from: https://arxiv.org/abs/1605.07116v1.

References

1. Mitsmakher MYu, Torgovanov VA. *Bezekhovye kamery SVCh* [Anechoic chambers UHF]. Moscow: Radio i svyaz'; 1982. 128 p. Russian.

2. Fausett L. *Fundamentals of neural networks: architectures, algorithms and applications*. [S. l.]: Pearson Education Inc.; 1993. XVI, 461 p.

3. Sagdeeva YuA, Kopysov SP, Novikov AK. *Vvedenie v metod konechnykh elementov* [Introduction to the finite element method]. Izhevsk: Udmurtskii universitet; 2011. 44 p. Russian.

4. Zhang Yifei. A better autoencoder for image: convolutional autoencoder [Internet]. In: *ABCs 2018. 1st ANU bio-inspired computing conference; 2018 July 20; Canberra, Australia*. [S. l.]: [s. n.]; 2018 [cited 2021 November 9]. Available from: http://users.cecs.anu.edu.au/~Tom.Gedeon/conf/ABCs2018/paper/ABCs2018_paper_58.pdf.

5. Isola P, Zhu J-Y, Zhou T, Efros AA. Image-to-image translation with conditional adversarial networks. arXiv:1611.07004v3 [Preprint]. 2018 [cited 2021 November 9]: [17 p.]. Available from: https://arxiv.org/abs/1611.07004v3.

6. Fardo FA, Conforto VH, de Oliveira FC, Rodrigues PS. A formal evaluation of PSNR as quality measurement parameter for image segmentation algorithms. arXiv:1605.07116v1 [Preprint]. 2016 [cited 2021 December 1]: [11 p.]. Available from: https://arxiv.org/abs/1605.07116v1.

Получена 11.04.2022 / исправлена 14.06.2022 / принята 18.06.2022.
Received 11.04.2022 / revised 14.06.2022 / accepted 18.06.2022.

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

УДК 538.91, 538.935, 539.232

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ СХЕМЫ ЗАМЕЩЕНИЯ НАНОГРАНУЛИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК ИЗ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА FeCoZr, ОСАЖДЕННЫХ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ Al_2O_3 И PZT

А. В. ЛАРЬКИН[1)]***, А. К. ФЕДОТОВ***[2)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь*

Представлены результаты изучения характеристик эквивалентных схем замещения наногранулированных композиционных пленок $(Fe_{0,45}Co_{0,45}Zr_{0,10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ и $(Fe_{0,45}Co_{0,45}Zr_{0,10})_x(PZT)_{1-x}$ с концентрацией металлосодержащей фазы в диапазоне $0,3 < x < 0,8$. Пленки толщиной 2–7 мкм получены методом ионно-лучевого распыления составных мишеней в среде чистого аргона и в смеси Ar – O_2 с последующим ступенчатым (с шагом 25 К) изохронным (15 мин) отжигом на воздухе в диапазоне температур 398–873 К. Осаждение нанокомпозитов в кислородосодержащей среде либо последующий отжиг на воздухе приводили к формированию наночастиц со структурой «ядро – оболочка», представляющей собой металлические наночастицы $Fe_{0,45}Co_{0,45}Zr_{0,10}$, покрытые оболочками из собственных оксидов железа и кобальта (FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, CoO). Установлено, что в случае формирования вокруг металлических наночастиц оболочек из включений собственных оксидов железа полупроводникового

Образец цитирования:
Ларькин АВ, Федотов АК. Эквивалентные схемы замещения наногранулированных композиционных пленок из наночастиц сплава FeCoZr, осажденных в диэлектрические матрицы Al_2O_3 и PZT. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:104–112 (на англ.).
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-104-112

For citation:
Larkin AV, Fedotov AK. Equivalent circuits of FeCoZr-alloy nanoparticles deposited into Al_2O_3 and PZT dielectric matrices nanogranular composite films. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:104–112.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-104-112

Авторы:
Андрей Викторович Ларькин – старший преподаватель кафедры энергофизики физического факультета.
Александр Кириллович Федотов – доктор физико-математических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов.

Authors:
Andrei V. Larkin, senior lecturer at the department of energy physics, faculty of physics.
larkinav@bsu.by
https://orcid.org/0000-0003-1011-0804
Alexander K. Fedotov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; chief researcher at the laboratory of physics of advanced materials.
fedotov@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-7008-847X

типа (FeO, Fe_3O_4), частотные зависимости полного импеданса нанокомпозитов могут быть описаны на основе эквивалентных схем замещения, содержащих два резонансных RCL-контура, что сопровождается положительным фазовым сдвигом тока относительно приложенного напряжения смещения (так называемым эффектом отрицательной емкости). Если в оболочках вокруг металлических наночастиц увеличивается содержание оксида Fe_2O_3, являющегося диэлектриком, то это приводит к эквивалентным схемам замещения либо с одним резонансным RCL-контуром, либо вообще без RCL-контура, в результате чего эффект отрицательной емкости отсутствует. Показано, что с помощью построения эквивалентных схем замещения нанокомпозитов с разным соотношением металлической (FeCoZr) и диэлектрической (Al_2O_3, PZT) компонент удается описать частотно-температурные зависимости импеданса для элементов схем (R, C, L), соответствующих как отдельным компонентам, так и формирующимся собственным полупроводниковым и диэлектрическим оксидам железа и кобальта в оболочках вокруг металлических ядер.

Ключевые слова: наногранулированные композиты; наночастицы; структура «ядро – оболочка»; эквивалентные схемы замещения; эффект отрицательной емкости.

EQUIVALENT CIRCUITS OF FeCoZr-ALLOY NANOPARTICLES DEPOSITED INTO Al_2O_3 AND PZT DIELECTRIC MATRICES NANOGRANULAR COMPOSITE FILMS

A. V. LARKIN [a], ***A. K. FEDOTOV*** [b]

[a] *Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b] *Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

Corresponding author: A. V. Larkin (larkinav@bsu.by)

The paper presents equivalent substitution circuits (ESCs) describing nanogranular composite films $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ and $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(PZT)_{1-x}$ with a concentration of metal-containing granules in the range $0.3 < x < 0.8$. Films of 2–7 μm thick were obtained by ion-beam sputtering of composite targets in pure argon or in Ar – O_2 mixture, followed by stepwise (with a step of 25 K) isochronous (15 min) annealing in air in the temperature range of 398–873 K. Deposition of nanocomposites in an oxygen-containing atmosphere or subsequent annealing in air led to the formation of nanoparticles with a core – shell structure consisting of $Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10}$ metallic alloy cores coated with shells of native iron and cobalt oxides (FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, CoO). It has been established that when such shells contain semiconductor-type iron oxides (like FeO and Fe_3O_4) the frequency dependences of the total impedance $Z(f, T)$ of nanocomposites can be described using ESCs containing two resonant RCL-circuits, that is accompanied by a positive phase shift of the current relative to the applied bias voltage (the so-called negative capacitance effect). The prevailing of dielectric-like oxides (Fe_2O_3) in shells around metallic cores leads to ESCs either with one resonant RCL-circuit or without it at all. This results in disappearing of the negative capacitance effect when usual capacitive-like behaviour of nanocomposite behaviour is observed. It is shown that if we construct ESCs for nanocomposites with different ratios of the metallic (FeCoZr) and dielectric (Al_2O_3, PZT) components, it is possible to describe the $Z(f, T)$ dependences for every circuit elements (R, C, L) corresponding both to individual phase components in nanocomposites including intrinsic semiconductor- or dielectric-like iron and cobalt oxides in shells around metallic cores.

Keywords: nanogranular composites; core – shell nanoparticles; equivalent substitution circuits; negative capacitance effect.

Introduction

Nanogranular composites are a highly demanded area of modern materials science. Among the wide range of their special properties, the possibility of varying the real and imaginary parts of their admittance in a wide range of values is distinguished, which makes it possible to use them as electrical engineering elements (capacitors, resistors, including wireless pseudo-inductive elements [1]) for a wide range of frequencies and temperatures. The latter area of application is based on the so-called negative capacitance effect, which consists in a positive phase shift between applied voltage and current at a certain phase state of nanogranular composite films. This effect is due to the violation of the electrical neutrality of two neighbouring metallic nanoparticles as a result of tunneling (hopping) of electrons between them (under the influence of both an alternating electric field and temperature). Note that recharging of nanoparticles due to jumps of electrons between them also leads

to polarisation of the dielectric matrix surrounding the metal nanoparticles, i. e. the dipoles formation. As was shown in [2], the existence of such an effect in a wide range of temperatures and frequencies depends both on the morphology of composite structures (nanometer-sized conducting and weakly conducting phases, as well as the shape and volume ratio between the latters), and, in particular, on the formation of additional phases (semiconducting and (or) insulating) arising during synthesis and (or) subsequent annealing procedures. This paper is devoted to establishing the relationship between the morphology of nanogranular $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ and $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(PZT)_{1-x}$ composite films and the basic characteristics of equivalent substitution circuits (ESCs), which lead to the effect of negative capacitance in a wide range of frequencies and temperatures.

Experimental part

The objects of the study were nanogranular metal-dielectric composite films deposited by ion-beam sputtering of composite targets and then subjected to isochronous stepwise annealing in air with a step of 25 K for 15 min in the temperature range of 398–873 K [3]. For deposition, composite targets were used, which were a cast metal base 270 × 70 × 14 mm in size prepared from $Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10}$ alloy with Al_2O_3 or PZT dielectric srips of the same size. These insulating strips were located along metallic plate surface with different distances between them monotonically changing from 3 to 24 mm. This made it possible to obtain composite films on a glass-ceramic substrate in one technological cycle with a gradient of the metal phase x content from 0.3 on one side of the substrate to 0.8 on its other side [4]. In the case of the Al_2O_3 as matrix deposition of the film was carried out either in Ar gas (with $P_{Ar} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ Pa) or in Ar – O_2 mixture (at $P_{O_2} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Pa); for PZT matrix we used only Ar – O_2 mixture (at $P_{O_2} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ Pa or $P_{O_2} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ Pa) as deposition atmosphere.

Scanning and high-resolution transmission electron microscopies with attachments for energy dispersive analysis was used for analysis of the film nanocomposites morphology, as well as determination of their thickness and chemical composition. Analysis of the phase composition of the samples before and after annealing was carried out using the methods of Mössbauer spectroscopy, electron and X-ray diffraction, and also the X-ray absorption edge methods [5; 6].

To study electric properties, we used the method of impedance spectroscopy in the temperature range of 77–350 K and alternating current frequencies of 100 Hz – 5 MHz. The admittance was measured by the 4-probe method using a 3532 LCR HiTESTER (*Hioki*, Japan) meter with an error of no more than 4 %. In the measurements, we used film samples 10 × 2 mm in size, on which electrical contacts were deposited using silver paste [7]. The temperature was measured with a thermocouple using an Agilent 34970A multimeter (*Agilent Technologies*, США).

Results and discussion

This article analyses the amplitude and frequency dependences of the total impedance $Z(f, T)$ of the films $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ and $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(PZT)_{1-x}$ that allowed us to construct further their ESCs.

As was shown earlier [8–10], the ESCs of composite films under study contain resonant RCL-circuit for certain types of film morphologies. However, these works did not establish a clear relationship between the type of ESC and the morphological features of the films, which determine the manifestation of the negative capacitance effect in the samples. This work is devoted to the solution of this problem.

An analysis of the integral amplitude and frequency characteristics of the $Z(f, T)$ curves have shown that in unannealed $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanocomposites deposited in argon gas, there are two types of $Z(f)$ dependences in samples up to the percolation threshold ($x < x_c$): the decrease in $Z(f)$ with increasing frequency according to the hyperbolic law, which corresponds to the presence of a parallel RC-circuit in the ESC, or $Z(f)$ curves with one maximum, which corresponds to the ESC with one resonant RCL-circuit. Both of these types of ESCs indicate the predominance of the contribution of the dielectric layers of the matrix to the conductivity of the samples. After annealing in air for nanocomposites with small x values, $Z(f)$ dependences exhibit two maxima, which correspond to the presence of two resonant RCL-circuits in ESC. We attribute this effect to the formation of shells with FeO oxides around metallic nanoparticles during annealing.

As can be seen from fig. 1, *a* and *b*, in the case of adding oxygen to the deposition chamber during the synthesis of $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanocomposite films, the $Z(f)$ dependences are characterised by one (at $x > x_{c1}$), which is called by the touching threshold, or two (at $x < x_{c1}$) maxima. Note that the x_{c1} concentration conforms to the x value when the nanoparticles begin to touched each other by oxide shells covering the metallic cores. This such behaviour of the $Z(f)$ curves corresponds to equivalent circuits that include one (fig. 1, *c*) or two (fig. 1, *d*) resonant RCL-circuits. So, in the case of the 2-circuit ESC, the effect of negative capacitance is observed (see the inset to fig. 1, *b*). For the case of the 1-circuit ESC, the character of $Z(f)$ is capacitive-like.

As shown in [5; 11], as a result of annealing in air up to T_{an} = 873 K, additional contributions from FeO and Fe_3O_4 oxide phases of the semiconductor type are formed around the FeCoZr metal cores in the course of the FeO → Fe_3O_4 → Fe_2O_3 transformation chain. In this case (fig. 2, *a*), $Z(f)$ with one resonant maximum before annealing turns into a curve with two resonant maxima after annealing with a corresponding transition of the ESC from the 1-curcuit (see fig. 1, *c*) to the 2-curcuit (see fig. 1, *d*).

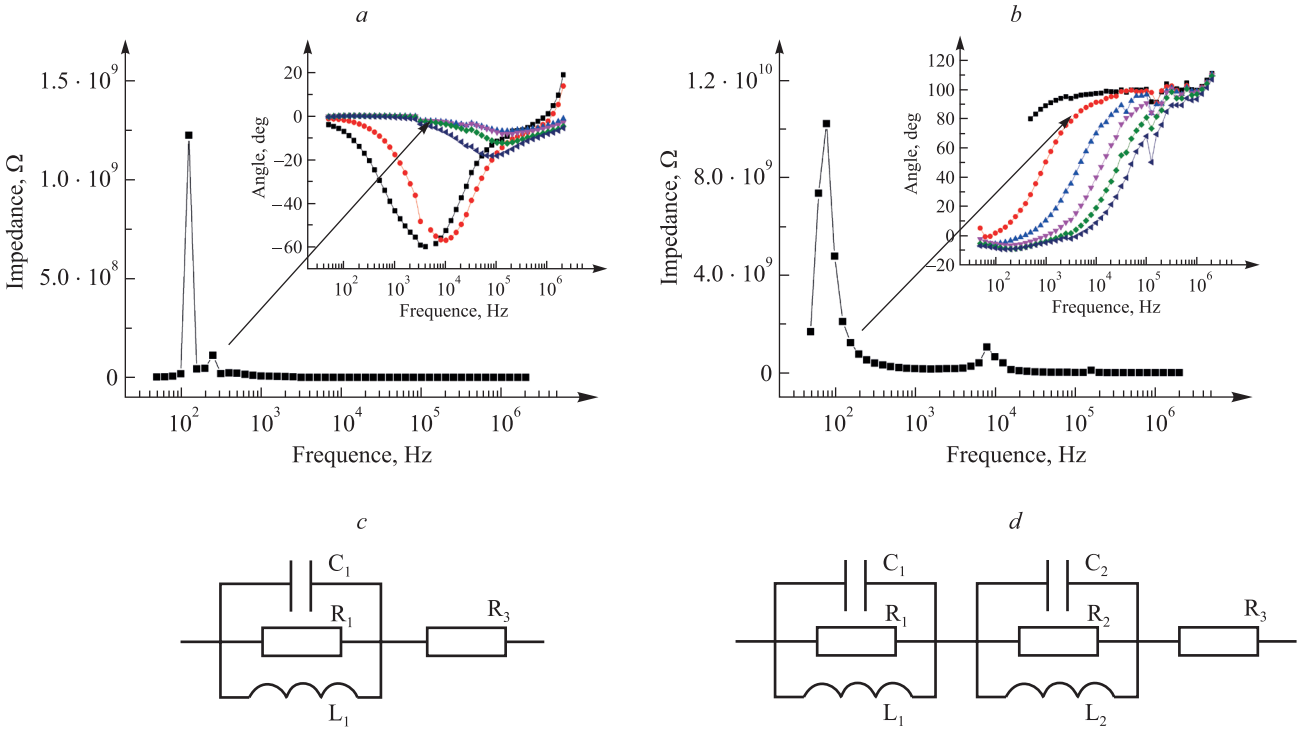


Fig. 1. Amplitude-frequency dependences of the impedance of $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanogranular composite films, deposited in an Ar – O_2 mixture, and the corresponding ESC after (*a*) and before (*b*) the touching threshold:
a – $Z(f)$ dependence with one maximum for the $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{0.50}(Al_2O_3)_{0.50}$ film (at T = 223 K);
b – $Z(f)$ dependence with two maxima for the $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{0.31}(Al_2O_3)_{0.69}$ film (at T = 123 K);
c – ESC with one resonant RCL-circuit, corresponding to the $Z(f)$ dependence of type (*a*);
d – ESC with two resonant RCL-circuits, corresponding to the $Z(f)$ dependence of type (*b*).
The inset shows the frequency dependences of the phase shift angle $\theta(f)$ in the 80–303 K temperature range

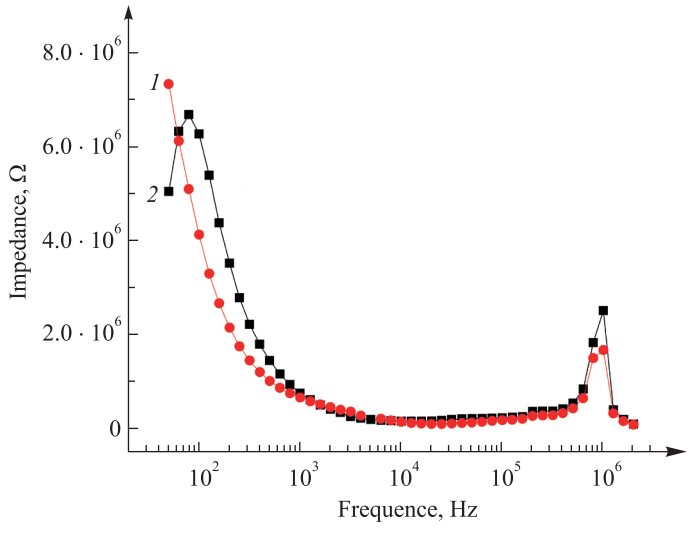


Fig. 2. Transition of the dependence $Z(f)$ with one maximum to $Z(f)$ with two maxima for the $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{0.50}(Al_2O_3)_{0.50}$ film (T = 80 K) after annealing (*1* – unannealed, *2* – T_{an} = 623 K)

Experiments have shown that for nanogranular $(FeCoZr)_x(PZT)_{1-x}$ films, the $Z(f)$ behaviour depends not only on annealing, but also on the partial pressure of oxygen P_{O_2} in the Ar – O_2 deposition mixture. An increase in P_{O_2} in the range $2.0 < P_{O_2} < 3.0$ mPa causes a redistribution of oxide phases of the semiconductor (FeO and Fe_3O_4) and dielectric (Fe_2O_3) types around metal cores contributions [12]. This, as it is turned out (fig. 3), changes the $Z(f)$ dependences of the hyperbolic type (before and in the vicinity of the touching threshold x_{c1}) or the dependences with one maximum (beyond the percolation threshold x_{c2} when a continuous conducting cluster is form dur to direct contacting of metallic cores of nanoparticles) to the $Z(f)$ dependences with one or two maxima (before and in the vicinity of x_{c1}) or again to the hyperbolic form beyond the touching threshold x_{c1}).

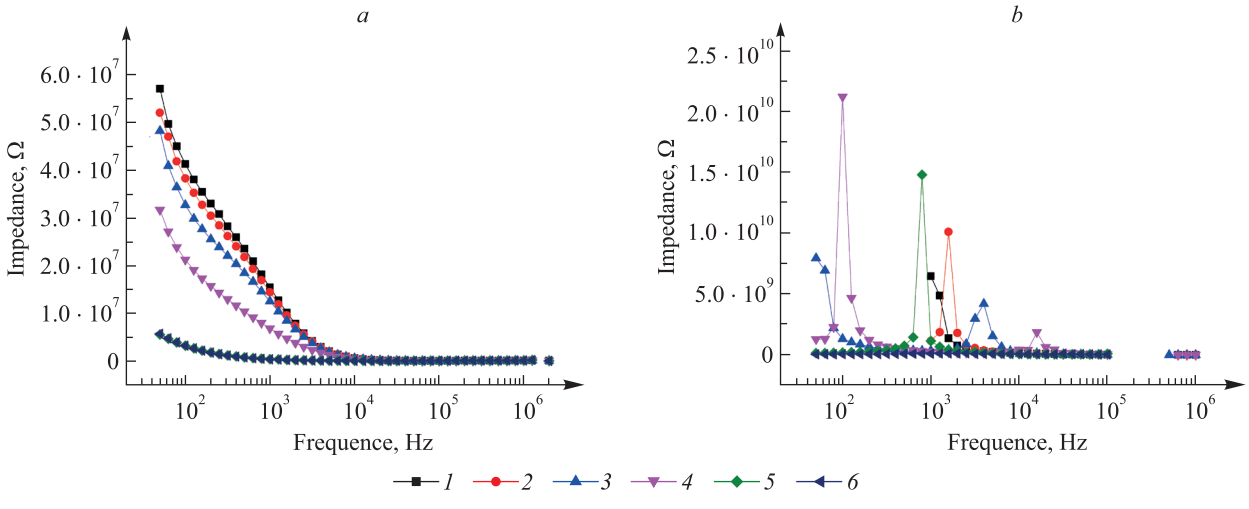


Fig. 3. The influence of the partial pressure of oxygen P_{O_2} in the Ar – O_2 deposition mixture on the amplitude-frequency dependences of the impedance of $(FeCoZr)_x(PZT)_{1-x}$ nanogranular composite films at different temperatures (*1* – 80 K, *2* – 123 K, *3* – 173 K, *4* – 223 K, *5* – 273 K, *6* – 303 K) on the example of the $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{0.52}(PZT)_{0.48}$ film: *a* – hyperbolic $Z(f)$ dependences at $P_{O_2} = 2.0$ mPa; *b* – $Z(f)$ dependences with one or two maxima at $P_{O_2} = 3.0$ mPa

For nanogranular $(FeCoZr)_x(PZT)_{1-x}$ films, as for nanocomposites with an aluminum oxide matrix, we observe the hyperbolic-type curves which correspond to the presence of a parallel RC-circuit in the ESCs, characterised by a joint contribution to the admittance of the PZT matrix interlayers and dielectric native oxide Fe_2O_3. Impedance frequency dependences $Z(f)$ curves with one maximum correspond to equivalent circuits with one resonant RCL-circuit. We attribute them with decrease in the contribution of perforated dielectric intrinsic oxides. Impedance frequency dependences $Z(f)$ curves with two maxima correspond to equivalent circuits with two resonant RCL-circuits, characterised by the contributions to the admittance of both the PZT matrix interlayers and the dielectric intrinsic oxide Fe_2O_3, as well as the semiconducting oxides FeO and Fe_3O_4. Note that in the case when equivalent circuits contain two RCL-circuits, the effect of negative capacitance is also observed, as in the case of composites with an Al_2O_3 matrix.

Additional annealing in air does not lead to a qualitative change in the nature of the amplitude and frequency dependences for $(FeCoZr)_x(PZT)_{1-x}$ films, since the morphology of the samples practically does not change. However, in the region of high x values (fig. 4), the $Z(f)$ dependences with one maximum turn into curves of the hyperbolic type (even for samples deposited at $P_{O_2} = 2.0$ mPa) or 2-step hyperbolic type curves, corresponding to two parallel RC-circuits (contributions of the PZT matrix and Fe_2O_3 phase), can be observed (deposition at $P_{O_2} = 3.0$ mPa). It's caused by the increasing contribution of dielectric oxides to the admittance.

Analysis of contributions of ESC elements to the impedance amplitude and frequency dependences have shown (fig. 5) that in $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanocomposites, deposited in argon gas, if the equivalent circuit includes one resonant RCL-circuit, its active (R_1) and reactive (R_{C1} and R_{L1}) components are characterised by dependences decreasing with increasing temperature with two different activation energies at low (ΔE_1) and high (ΔE_2) temperatures, respectively. In this case, the reactive contributions are always greater than the active ones (for example, $R_1 = 0.889$ GΩ, $R_{C1} = 11.8$ GΩ for $x = 0.31$ at $T = 173$ K), which makes it possible to attribute this

circuit element to the Al_2O_3 dielectric matrix. After annealing in air, the nature of the temperature dependences of the ESC elements are not changed, but the value of R_1 decreases (R_1 = 762 MΩ and R_1 = 11.6 MΩ for x = 0.31 at T = 173 K without annealing and in the case of T_{an} = 623 K, respectively), which is associated with an additional contribution to the admittance of the formed semiconducting oxide shells of the FeO type.

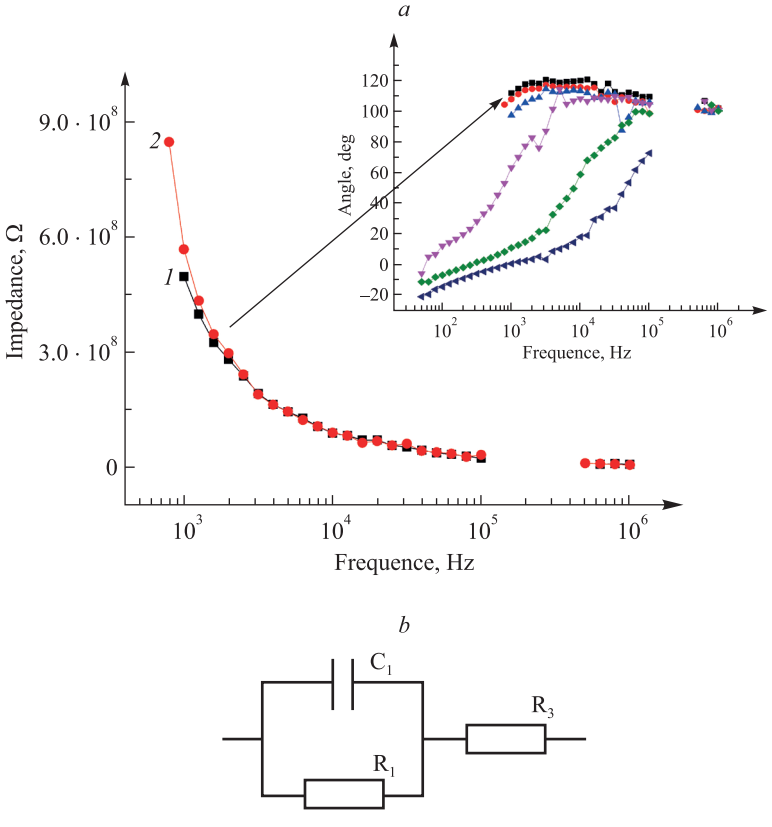


Fig. 4. Hyperbolic $Z(f)$ dependences of impedance of the $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{0.52}(PZT)_{0.48}$ nanogranular composite film (*1* – T = 80 K, *2* – T = 123 K), deposited at P_{O_2} = 3.0 mPa after annealing at T_{an} = 573 K (*a*) and the corresponding EC with one parallel RC-circuit (*b*). The inset shows the frequency dependences of the phase shift angle $\theta(f)$ in the 80–303 K temperature range

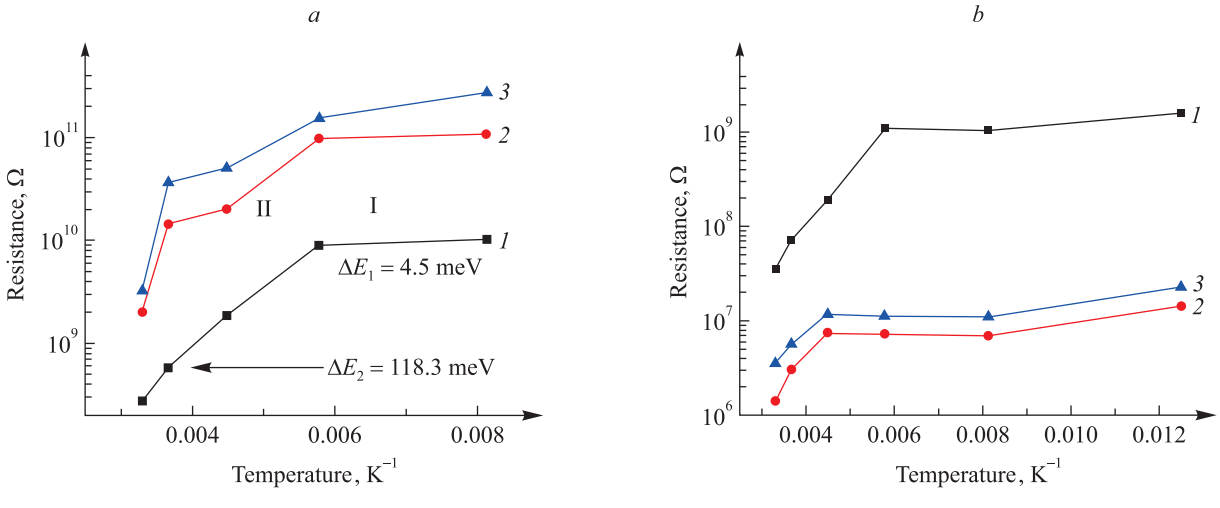


Fig. 5. Temperature dependences of the elements of the 1st (*a*) and 2nd (*b*) resonant RCL-circuits (*1* – R_i, *2* – R_{Ci}, *3* – R_{Li}, i = 1, 2) of the $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{0.31}(Al_2O_3)_{0.69}$ nanogranular composite film, deposited in Ar – O_2 mixture, ESC. I – low temperature region, II – high temperature region

In $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanocomposites deposited in an Ar – O_2 gas mixture, in the case of the presence of two RCL-circuits in the equivalent circuits, the elements of both of them are characterised by dependences decreasing with increasing temperature (see fig. 5) with two different activation energies ΔE_1 and ΔE_2, respectively, with $\Delta E_2 > \Delta E_1$ (see fig. 5, *a*). The reactive components R_{C1} and R_{L1} of the first RCL-circuit are larger than the active component R_1 (see fig. 5, *a*), which makes it possible to attribute this component with the admittance of the dielectric matrix Al_2O_3 and the dielectric intrinsic oxide Fe_2O_3. The reactive components R_{C2} and R_{L2} of the second RCL-circuit are smaller than the active R_2 circuit (see fig. 5, *b*), which makes it possible to compare this circuit with the contribution of the semiconductor native oxides FeO and Fe_3O_4 to the admittance. If there is only one RCL-circuit in the equivalent circuits, its reactive components R_{C1} and R_{L1} are greater than the active R_1, which makes it possible to compare the circuit with the contribution of the dielectric matrix and dielectric oxide Fe_2O_3 to the impedance.

After annealing these nanocomposites in air up to $T_{an} = 623$ K, the active resistances of the equivalent circuit (R_1, R_2, R_3) increase in comparison with unannealed samples (fig. 6, *a* and *b*), which, naturally, can be associated with the formation of additional oxide phases of Fe and Co around nanoparticles. The reactances (R_{C1}, R_{L1}, R_{C2}, R_{L2}) synchronously demonstrate different behaviour with respect to annealing (fig. 6, *c* and *d*) depending on the temperature range of measurements (they increase in the low temperature region and decrease in the high temperature region compared to nanocomposites not subjected to annealing procedure). The latter makes it possible to ascribe this to the redistribution of the contributions from various Fe oxide phases formed during annealing.

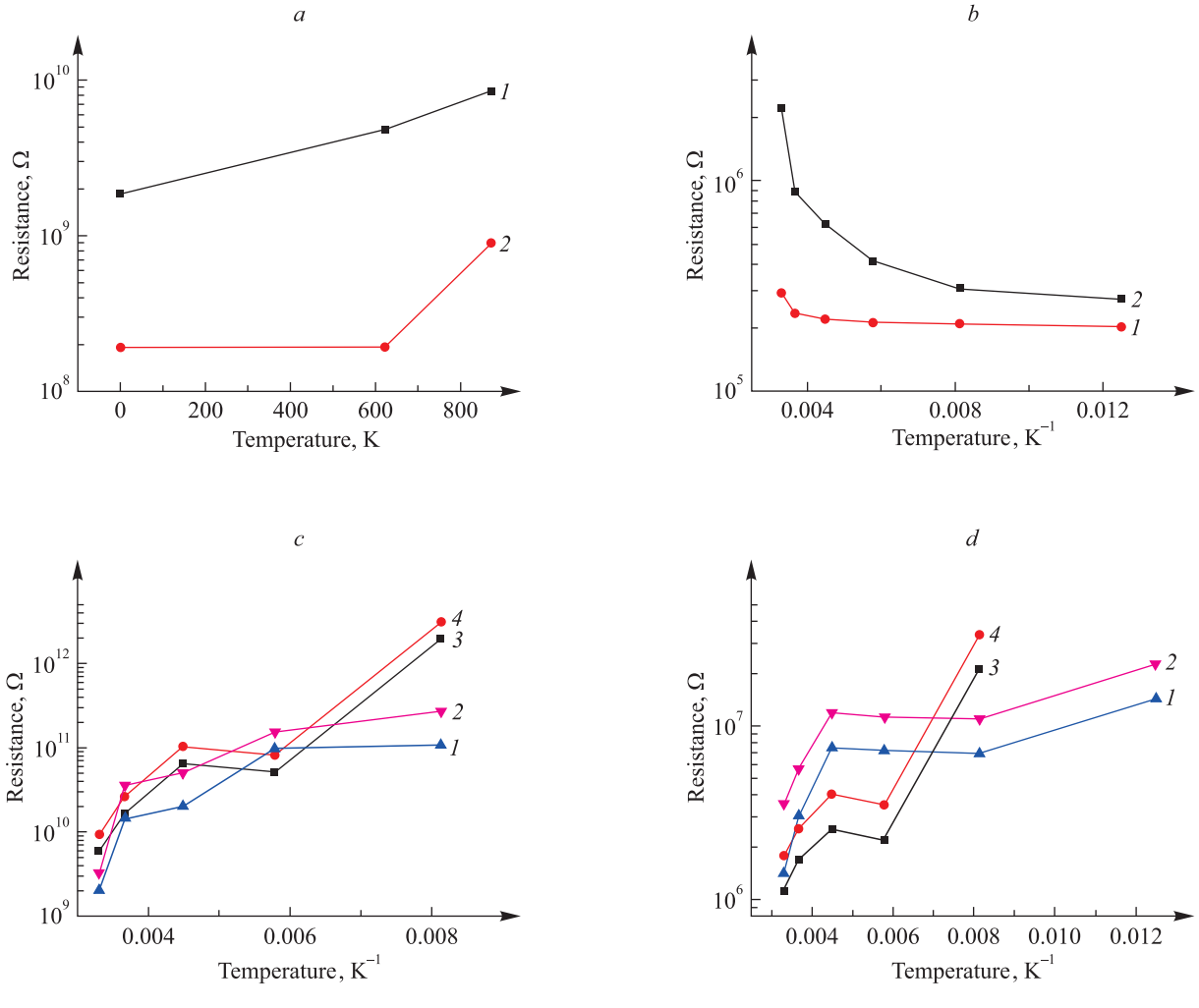


Fig. 6. Dependences of the resonant RCL-circuits active resistances (*1* – R_1, *2* – R_2) on the annealing temperature (*a*) and the temperature dependences (*1* – unannealed, *2* – $T_{an} = 623$ K) of the additional resistance R_3 (*b*), as well as the reactive elements (*1* – R_{C1}, unannealed; *2* – R_{L1}, unannealed; *3* – R_{C1}, $T_{an} = 623$ K; *4* – R_{L1}, $T_{an} = 623$ K) of the first (*c*) and the second (*1* – R_{C2}, unannealed; *2* – R_{L2}, unannealed; *3* – R_{C2}, $T_{an} = 623$ K; *4* – R_{L2}, $T_{an} = 623$ K) (*d*) resonant RCL-circuits of ESC in the $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{0.31}(Al_2O_3)_{0.69}$ nanogranular composite film, deposited in Ar – O_2 mixture

An increase in the annealing temperature up to T_{an} = 873 K leads to an additional increase in active resistances (see fig. 6, *a*), which can be associated with the formation of the Fe_2O_3 dielectric oxide phase. In this situation, in the case of the appearance of the negative capacitance effect, the largest increase is noticeable in the active component R_2 of the second RCL-circuit, which is most likely due to the contribution of semiconducting phases (especially narrow-gap Fe_3O_4) that appear during the above-mentioned chain of $FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ transformations.

In $(FeCoZr)_x(PZT)_{1-x}$ nanocomposites deposited in Ar – O_2 mixture at a partial oxygen pressure of P_{O_2} = 2.0 mPa, in the case of the presence of one RC-circuit in the ESC, its elements are characterised by decreasing dependences with two different activation energies at low and high temperatures, respectively (as in the case of ESC with one RCL-circuit for samples with an Al_2O_3 matrix, when the contributions of the dielectric alumina matrix and Fe_2O_3 oxide predominate, as well as a negative phase shift).

With an increase in P_{O_2} in the deposition atmosphere to 3.0 mPa, in the case of the presence of two RCL-circuits in the ESC, their elements are also characterised by $R_i(T)$ dependences decreasing with increasing temperature with two different activation energies in the region of low and high temperatures, respectively (as in the case of equivalent circuits for samples with an Al_2O_3 matrix, when the effect of negative capacitance is observed due to the predominance of the contributions of semiconductor oxides FeO and Fe_3O_4).

After annealing in air up to T_{an} = 598 K, the $(FeCoZr)_x(PZT)_{1-x}$ samples show an increase in the values of the active and redistribution of the reactive components of the equivalent circuits, associated with the formation of additional oxide phases.

Based on the selected temperature dependences of active R_i and reactive R_{Ci}, R_{Li} ESC elements for unannealed nanogranular film composites $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ and $(FeCoZr)_x(PZT)_{1-x}$ (in the case of the presence of two RCL-circuits in ESC), we have used the improved model of hopping conduction [12] in a weak electric field ($E < kT$), to extract the average characteristic hopping activation energies ΔE_i, affecting various elements of the equivalent circuit. The procedure for such an assessment takes into account the fact that the value of ΔE_i characterises the potential energy of a pair of charges (which, according to [13], form a dipole) located in adjacent potential wells. Then, based on the relation

$$r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\Delta E},$$

it is possible to estimate the average hopping lengths r_i (for these estimations we used the permittivity of the matrix substance as ε = 10 and ε = 34 for Al_2O_3 and PZT, respectively).

Estimates made for $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanocomposites, deposited in Ar – O_2 mixture at x = 0.31 (up to the touching threshold), gave the following results. The average characteristic hopping activation energies ΔE_i turned out to be such that the barrier is permeable in the case of hopping through phases corresponding to both RCL-circuits (ΔE_1 = 3.5 meV in the high temperature region and ΔE_2 = 7.3 meV in the low temperature region). At the same time, the corresponding average electron hopping length r_i for the elements of the second RCL-circuit, the presence of which accompanies the appearance of the negative capacitance effect, is always less (r_1 = 162.9 nm in the high temperature region and r_2 = 78.5 nm in the low temperature region). The estimates made indicate that in $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanocomposites, tunneling (jumping) in the low temperature region occurs between metallic cores through the nearest native oxide shells surrounding them and the thinnest interlayers of the Al_2O_3 dielectric matrix (fig. 7, *a*).

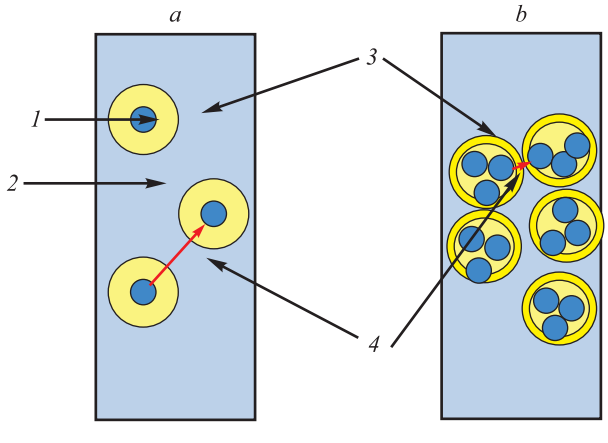


Fig. 7. Schematic representation of the morphology of the $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{0.31}(Al_2O_3)_{0.69}$ nanogranular composite films, deposited in Ar – O_2 mixture (*a*) and $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{0.52}(PZT)_{0.48}$ films, deposited in Ar – O_2 mixture at P_{O_2} = 3.0 mPa (*b*):
1 – metal cores from FeCoZr alloy;
2 – Al_2O_3 or PZT dielectric matrix;
3 – various oxide phases formed during the chain of transformations $FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ around metal cores;
4 – direction of electron tunneling (jumping) (red arrows)

For $(FeCoZr)_x(PZT)_{1-x}$ nanocomposites deposited in Ar – O_2 mixture at a partial oxygen pressure of P_{O_2} = 3.0 mPa, at x = 0.52 (in the vicinity of the touching threshold), the average electron hopping length r_i calculated according to (1) has a value of ~4 nm (r_2 = 4.33 nm and r_2 = 3.58 nm when calculated relative to R_2 and R_{C2}, R_{L2} respectively in the low temperature region). This estimation indicates that, at low temperatures, tunneling (jumping) is most likely carried out between metallic cores through the nearest surrounding shells of native semiconducting oxides (fig. 7, *b*).

Conclusion

The finding of nanogranular $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ and $(FeCoZr)_x(PZT)_{1-x}$ composite films equivalent circuits in the region of different relative concentrations of metallic (FeCoZr) and dielectric (Al_2O_3, PZT) phases has been carried out. The found ESCs made it possible to relate the types of frequency and temperature dependences of the impedance for the circuit elements corresponding both to the initial components (metal, dielectric) and those formed in the sequence $FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ around the metallic cores from the FeCoZr alloy their native oxides of iron (either semiconducting or dielectric). It has been found that if inclusions of intrinsic semiconductor-type iron oxides (FeO, Fe_3O_4) dominate in the shells around the metallic cores, the equivalent circuits of the nanocomposites studied contain two resonant RCL-circuits. In this case, the samples exhibit a positive phase shift of the current relative to the bias voltage (the negative capacitance effect). The predominance of dielectric-like native oxide of iron (Fe_2O_3) in the shells around the metal cores leads to equivalent circuits either with one resonant RCL-circuit or without it, so that in this case the negative capacitance effect is absent. It is shown that the separation of the temperature dependences of active and reactive elements in equivalent circuits makes it possible to estimate the hopping characteristics (average energies and lengths), which, taking into account the phase composition of nanoparticles, makes it possible to establish between which phases tunneling (hopping) took place.

References

1. Zhukowski P, Koltunowicz TN, Wegierek P, Fedotova JA, Fedotov AK, Larkin AV. Formation of noncoil-like inductance in nanocomposites $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ manufactured by ion-beam sputtering of complex targets in $Ar - O_2$ atmosphere. *Acta Physica Polonica A.* 2011;120:43–45. DOI: 10.12693/APhysPolA.120.43.

2. Koltunowicz TN, Fedotova JA, Zhukowski P, Saad A, Fedotov A, Kasiuk JV, et al. Negative capacitance in (FeCoZr) – (PZT) nanocomposite films. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2013;46(12):125304. DOI: 10.1088/0022-3727/46/12/125304.

3. Zhukovski P, Koltunowicz T, Fedotova J, Larkin A. An effect of annealing on electric properties of nanocomposites $(CoFeZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ produced by magnetron sputtering in the atmosphere of argon and oxygen beyond the percolation threshold. *Przegląd Elektrotechniczny.* 2010;7:157–159.

4. Saad AM, Mazanik AV, Fedotov AK, Svito IA, Kalinin YE, Sitnikov AV, et al. Structure and electrical properties of cofezr-aluminium oxide nanocomposite films. *Reviews on Advanced Materials Science.* 2004;8(2):152–157.

5. Fedotova J, Kasiuk J, Przewoznik J, Kapusta Cz, Svito I, Kalinin Yu, et al. Effect of oxide shells on the magnetic and magnetotransport characteristics of oxidized FeCoZr nanogranules in Al_2O_3. *Journal of Alloys and Compounds.* 2011;509(41):9869–9875. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.066.

6. Kasiuk JV, Fedotova JA, Marszalek M, Karczmarska A, Mitura-Nowak M, Kalinin YuE, et al. Effect of oxygen pressure on phase composition and magnetic structure of FeCoZr-Pb(ZrTi)O_3 nanocomposites. *Physics of the Solid State.* 2012;54:178–184. DOI: 10.1134/S1063783412010179.

7. Zukowski P, Koltunowicz T, Partyka J, Fedotova AYu, Larkin AV. Electrical properties of nanostructures $(CoFeZr)_x + (Al_2O_3)_{1-x}$ with use of alternating current. *Vacuum.* 2009;83(supplement 1):S275–S279. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.01.081.

8. Koltunowicz TN, Zhukowski P, Fedotov AK, Larkin AV, Patryn A, Andryevskyy B, et al. Influence of matrix type on negative capacitance effect in nanogranular composite films FeCoZr-insulator. *Elektronika ir elektrotechnika.* 2013;19(4):37–40. DOI: 10.5755/j01.eee.19.4.1693.

9. Larkin AV, Fedotov AK, Fedotova JA, Koltunowicz TN, Zhukowski P, Bury P. Equivalent circuits for FeCoZr – Al_2O_3 nanocomposite films deposited in argon and argon-oxygen atmospheres. *Przegląd Elektrotechniczny.* 2012;4a:93–95.

10. Boiko O, Koltunowicz TN, Zukowski P, Fedotov AK, Larkin AV. The effect of sputtering atmosphere parameters on dielectric properties of the ferromagnetic alloy – ferroelectric ceramics nanocomposite $(FeCoZr)_x(PbZrTiO_3)_{100-x}$. *Ceramics International.* 2017;43(2):2511–2516. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.052.

11. Koltunowicz TN, Zhukowski P, Boiko O, Saad A, Fedotova JA, Fedotov AK, et al. AC hopping conductance in nanocomposite films with ferromagnetic alloy nanoparticles in a $PbZrTiO_3$ matrix. *Journal of Electronic Materials.* 2015;44(7):2260–2268. DOI: 10.1007/s11664-015-3685-9.

12. Larkin AV, Fedotov AK, Fedotova JA, Koltunowicz TN, Zhukowski P. Temperature and frequency dependences of real part of impedance in the FeCoZr-doped PZT nanogranular composites. *Materials Science-Poland.* 2012;30:75–81. DOI: 10.2478/s13536-012-0015-2.

13. Partyka J, Zukowski P, Kolasik M, Fedotov A, Fedotova J, Larkin A, et al. A model of hopping recharging and its verification for nanostructures formed by the ion techniques. *Przegląd Elektrotechniczny.* 2008;3:247–249.

Received 16.07.2022 / revised 29.08.2022 / accepted 29.08.2022.

Приборы и методы исследований

Research instruments and methods

УДК 616-07-71:542.089.68

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ В СИСТЕМЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Н. В. БАКОВЕЦ[1)]***, Е. Н. КОНИЧЕВА***[2)]

[1)]*Белорусский государственный институт метрологии, ул. Старовиленский Тракт, 93, 220053, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Праймбиотех, ул. Карла Либкнехта, 66, пом. 62а, 220036, г. Минск, Беларусь*

Приведены результаты исследования, направленного на создание национального эталона плотности жидкости. Эталон обеспечивает воспроизведение, хранение и передачу единицы плотности жидкости в диапазоне от 650 до 2000 кг/м^3. На основе метода гидростатического взвешивания реализовано измерение плотности жидкости в соответствии с ГОСТ OIML R 111-1-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов E_1, E_2, F_1, F_2, M_1, $M_{1–2}$, M_2, $M_{2–3}$ и M_3. Часть 1. Метрологические и технические требования». Показано, что применение масс-компаратора высокой точности позволяет значительно снизить систематическую погрешность измерений и среднеквадратичное отклонение при воспроизведении единицы плотности жидкости и ее передаче эталонным средствам измерений 1-го и 2-го разрядов и рабочим средствам измерений. Реализован метод передачи единицы плотности жидкости посредством эталонной меры плотности – кремниевой сферы и жидкости-компаратора, что позволило исключить передаточное звено в виде эталонного раствора плотности жидкости. В диапазоне воспроизведения, хранения и передачи единицы плотности жидкости получена систематическая погрешность $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3, среднеквадратичное отклонение при воспроизведении единицы плотности жидкости составило $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ кг/м^3, среднеквадратичное отклонение суммарной погрешности при передаче единицы плотности жидкости равнялось $3{,}14 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3.

Ключевые слова: эталон единицы плотности жидкости; метод гидростатического взвешивания; эталонная мера плотности; воспроизведение; хранение; передача единицы плотности жидкости.

Образец цитирования:
Баковец НВ, Коничева ЕН. Измерение плотности жидкости в системе обеспечения единства измерений. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;3:113–119 (на англ.).
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-113-119

For citation:
Bakovets NV, Konicheva EN. Measuring liquid density in a system for ensuring uniformity of measurements. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:113–119.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-113-119

Авторы:
Николай Владимирович Баковец – заместитель директора по науке.
Екатерина Николаевна Коничева – ведущий инженер по метрологии.

Authors:
Nickolay V. Bakovets, deputy director of science.
bakavets@belgim.by, bakovets_n@mail.ru
Ekaterina N. Konicheva, leading engineer of metrology.
katya.konicheva@mail.ru

CC BY NC

Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2022;3:113–119
Journal of the Belarusian State University. Physics. 2022;3:113–119

MEASURING LIQUID DENSITY IN A SYSTEM FOR ENSURING UNIFORMITY OF MEASUREMENTS

N. V. BAKOVETS[a], ***E. N. KONICHEVA***[b]

[a]*Belarusian State Institute of Metrology, 93 Staravilienski Tract Street, Minsk 220053, Belarus*
[b]*PrimeBioTech, 66 Karla Libknechta Street, 62a building, Minsk 220036, Belarus*
Corresponding author: N. V. Bakovets (bakavets@belgim.by)

The article presents the results of a study aimed at creating the national standard for liquid density. The standard provides reproduction, storage and transmission of the liquid density unit in the range from 650 to 2000 kg/m^3. Based on the method of hydrostatic weighing, the measurement of liquid density was implemented in accordance with the GOST OIML R 111-1-2009 «State system for ensuring the uniformity of measurements. Weights of classes E_1, E_2, F_1, F_2, M_1, $M_{1–2}$, M_2, $M_{2–3}$ and M_3. Part 1. Metrological and technical requirements». It is shown that the use of a high-precision mass comparator can significantly reduce the systematic measurement error and the standard deviation when reproducing and transferring the unit of liquid density to reference measuring instruments of the 1st and 2nd category and working measuring instruments. A method for transferring a unit of liquid density by means of a standard density measure – a silicon sphere and a comparator liquid – has been implemented, which made it possible to exclude the transfer link in the form of a standard liquid density solution. In the range of reproduction, storage and transmission of the liquid density unit, a systematic error of $2.1 \cdot 10^{-3}$ kg/m^3 was obtained, the standard deviation in the reproduction of the liquid density unit was $4.0 \cdot 10^{-4}$ kg/m^3, the standard deviation of the total error in the transmission of the liquid density unit $3.14 \cdot 10^{-3}$ kg/m^3.

Keywords: liquid density unit standard; hydrostatic weighing method; density standard measure; reproduction; storage; transfer of liquid density unit.

Introduction

Since 13 January 2020, Belarus is a full-fledged member of the Metre Convention – an agreement to ensure uniformity of metrological standards, the signatories to which are currently 62 states all around the world.

Signing the Metre Convention imposes certain requirements on signatory states. One of the requirements is to establish and develop a country-wide system for ensuring uniformity of measurements. The origins of the national system for ensuring uniformity of measurements in the Republic of Belarus date back to the 1990s, the time of the early creation of the national system of measurement standards for physical quantities. The crucial role in these activities has been played by the Belarusian State Institute of Metrology, which, in accordance with the Law of the Republic of Belarus «On ensuring uniformity of measurements», has the mandate by the State Committee for Standardisation of the Republic of Belarus to act as the country's National Metrological Institute. When working on establishing measurement standards, BelGIM cooperates closely with the National Academy of Sciences of Belarus and leading domestic universities. Now, there are a total of 65 national measurement standards representing units of physical quantities.

Development of new cutting-edge technologies drives a need for using measuring instruments that have a substantially better resolution, for reducing measurement errors of methods and instruments, as well as for stronger automation and higher operation rates of the latter. The metrological characteristics of measuring instruments improve continuously, so the accuracy of measurements. This, however, poses a general question regarding highest available accuracy of determination of values of various physical quantities when using high-precision instruments and urges for verification and demonstration of their proper metrological characteristics.

Liquid density measurements are widely applied across industries, since density represents not only a quantitative, but also a qualitative characteristic of a raw material. Density data are fundamental for investigation of properties of liquids, their identification, and determination of their purity grade. These are also required for indirect evaluation, with a certain degree of accuracy, of some other liquid properties, like specific weight, thermal expansion or contraction, mass of a known volume of liquid, etc.

A unit of density is a physical indicator of a characteristic determined for substances of a homogeneous nature (liquid, solid, gaseous) using their mass per unit volume. According to the International System of Units, a unit expressed in kilogram per cubic meter is used to determine density indicators. Density values for various materials are in fairly wide measurement ranges. The ability to determine the density of substances in liquid and solid states is called densimetry.

The density characteristic of any substance depends on the mass of atoms that are part of this substance and on the density of the arrangement of compounds of atoms, as well as molecules in this substance.

For liquids, the determination of density is important for two reasons. The first is to assess the liquid from the qualitative side, when checking its density, they look at the compliance of the liquid with the standards of quality indicators. Such changes are made in the laboratory. The second reason for determining the density is to calculate the mass of the liquid. Since when the temperature changes, there is no change in the mass of the liquid, it is customary to take into account the amount of liquid not by volume, but by mass.

Various methods exist for characterising the densities of liquids. A large group consists of float-weight methods based on determining the buoyancy force acting on a body or an auxiliary element – a float and, according to the Archimedes' principle, having a directly proportional dependence on the density of the medium. This group includes measurements with a hydrometer, by means of hydrostatic weighing, float, flotation methods for determining density.

The next group includes hydrostatic methods for determining the density characteristic, which determines the dependence of the static pressure of a liquid or gas column of constant height on their density.

The following measurement methods are typical for determining the density of liquid substances:

• *buoyancy method (areometric)*[1]. To implement these methods, the body, which is pressed by a force equal to the weight of the fluid displaced by the body, is partially or completely immersed in the fluid. This method is implemented using float density meters (hydrometers):

– having a floating float and measuring the depth of its immersion;

– equipped with a submerged float and measuring the force acting on the float.

The basis of the hydrometer is Archimedes' principle.

There are hydrometers with constant volume and hydrometers with constant mass. Density is determined by the mass of the load (weights) and based on the volume of liquid displaced.

The above method is widely used in practice in order to determine the relative density of ethyl alcohol and acids (sulfuric, nitric and hydrochloric). Analyses using this method are performed quickly, which refers to its positive aspects. It can also be used to analyse liquids with a fairly high viscosity. However, the measurement accuracy of this method leaves much to be desired, which refers to its disadvantages, and a relatively large amount of liquid is also required for measurements;

• *hydrostatic weighing method*[2]. This method is used for mass determination of density in cases where simplicity of the process and speed of its implementation are preferred, or in the case when work is carried out at high pressures. Hydrostatic balances are widely used to determine the density of liquids. The advantage of these devices is the fact that a rather small amount of liquid or substance is required to determine the density characteristic with their help;

• *flotation method for determining the density*[3]. This method is characterised by the fact that a float immersed in a liquid is brought to a state of equilibrium, the so-called flotation equilibrium. He won't be able to float and he won't be able to sink. Flotation equilibrium is characterised by the equality of the densities of the float and liquid. When determining the density of the float and the corresponding temperature of flotation equilibrium, the density of the liquid at a given measurement temperature is also determined. The magnetic float flotation method is currently being developed and mastered as part of the use of electronic tracking systems that automatically maintain the float at the desired height. Keeping the float stationary relative to the cuvette prevents the viscosity of the liquid and the walls of the cuvette from being affected. A fairly small volume of liquid is needed for the density determination process;

• *pycnometric method*[4]. In laboratories of chemical industries and pharmaceutical plants, when conducting technical analyses, pycnometers (volume-weight density meters) are usually used along with hydrometers. The principle of operation of these meters is that the mass of a substance is directly proportional to the density at a constant volume of this substance. To determine the density, it will be sufficient to continuously weigh a certain volume of liquid flowing through the pipeline. The advantages of these devices are that they can determine the density of pulps, suspensions, liquids (high degree of contamination, viscous and volatile); readings do not depend on the flow time of the liquid and its properties; they can determine the density at high pressures (maximum 2.5 MPa); the measuring cavity of the device has a constant cross section, which

[1]GOST 3900-85. Petroleum and petroleum products. Methods for determination of density. Interstate standard. Introd. 01.01.1987. Mosc. : Stand. Publ. House, 2000. 140 p. ; GOST 8.428-81. State system for ensuring the uniformity of measurements. Areometers. The values of coefficients of surface tension of liquids (amendment 1). Introd. 01.07.1982. Mosc. : Stand. Publ. House, 1986. 10 p. ; GOST ISO 3675-2014. Crude petroleum and liquid petroleum products. Laboratory method for determination of density by hydrometer. Introd. 01.01.2017. Mosc. : Standartinform, 2019. 12 p.

[2]OIML G 14. Guide. Edition 2011 (E). Density measurement. Introd. 01.09.2011. Paris : OIML, 2011. 29 p.

[3]GOST 15139-69. Plastics. Methods for the determination of density (mass density). Introd. 01.07.1970. Mosc. : Stand. Publ. House, 1988. 17 p.

[4]ISO 2811-1:1997. Paints and varnishes. Determination of density. Part 1. Pyknometer method (MOD). Introd. 01.07.2014. Geneva : International Organization for Standardisation, 1997. 9 p.

prevents the deposition of solids from the flow, they have high sensitivity parameters and high measurement accuracy; the measurement range of these devices is adjustable over a wide range (100–2000 kg/m^3);

• *method based on the determination of pressure*[5]. The pressure difference between two liquid levels is determined. When maintaining a constant liquid level, the pressure below the surface of the liquid indicates its density. It is possible to measure the pressure difference between two different liquid levels. This difference is directly proportional to the density of the liquid. This method is called the «wet-pipe» method, which contains a separating fluid whose density is higher than that of the working fluid being measured. If it is not possible to use a separation fluid, a pressure repeater is used to reproduce the pressure in the upper level and allow the instrument to monitor the pressure difference between the liquid levels;

• *vibrating methods*[6]. A mechanical vibrator in the shape of a U-tube oscillates at its resonant frequency, which depends on its mass. When the device is introduced into the sample of the investigated liquid, the resonant frequency of oscillations changes. The instrument should be calibrated using two standard liquids of known density. Standard fluids are selected so that their densities cover the range within which the expected density of the test fluid falls;

• *ultrasonic methods*[7]. Ultrasound is used to determine the density of a substance. An ultrasonic vibration in a medium can be created by any oscillating body that is in contact with this medium. To determine the density index in this medium, it will be necessary to determine the speed of propagation of ultrasound in it. This is a highly sensitive method, almost completely inertialess and eliminates contact with the controlled environment, which means it can work in aggressive environments.

Newly mastered measurement methods are gaining great popularity, associated with the use of certain physical phenomena and the use of quantities that uniquely depend on density, for example, the attenuation of radioactive radiation, the speed of sound propagation in a substance, the frequency and amplitude of oscillations of a vibrating auxiliary body, parameters occurring in a fluid flow or vortex gas.

The accuracy of parameters in determining the density characteristic is of great importance in the development and production of measuring instruments in various industrial fields, such as instrumentation and metrology, which are closely related to the analysis of the properties of certain substances and materials.

A wide variety of methods for measuring the density of a liquid raises the question of creating a standard for the density of a liquid, which can reproduce, store and transmit a unit of liquid density to measuring instruments and standard samples, ensuring the uniformity of liquid density measurements with high accuracy.

Materials and methods

To ensure uniformity of measurements in the field of densitometry pursuant to task 2.14 «Establishing a new national measurement standard for liquid density» within the scope of the sub-programme «Measurement standards of Belarus» of the state scientific and technical programme «Development and manufacture of Belarusian measurement standards, proprietary instruments and facilities for scientific research (national measurement standards and scientific instrumentation)», BelGIM in the years from 2018 to 2020 established a new National measurement standard of liquid density (NE 61-21). The standard is designed for realisation and maintenance of the liquid density unit (kg/m^3), and its further dissemination to appropriate 1st grade working standards. There is a large variety of methods to determine liquid density nowadays. Basically, these can be divided into two main groups, i. e. indirect and direct ones. The most known indirect methods are the pycnometric and the hydrostatic weighing method. The difference is that when applying the pycnometric method the liquid density is being determined by using a container of a constant capacity, while for the hydrostatic weighing a constant mass reference measure shall be used.

We have chosen the hydrostatic weighing as the preferred method for liquid density determination. The essence of the method is that the density of a liquid is being measured based on the Archimedes' principle. When measuring the liquid density, a body of known mass and volume is being weighed while immersed in the liquid.

The measure we use to realise and maintain the liquid density unit by means of the hydrostatic weighing method is a Si-sphere (hereafter called the «sphere») (*Häfner*, Germany). The sphere is made of 1 kg of high-purity silicon.

[5]ISO 2811-4:2011. Paints and varnishes. Determination of density. Part 4. Pressure cup method. Introd. 01.03.2011. Geneva : International Organization for Standardisation, 2011. 16 p.

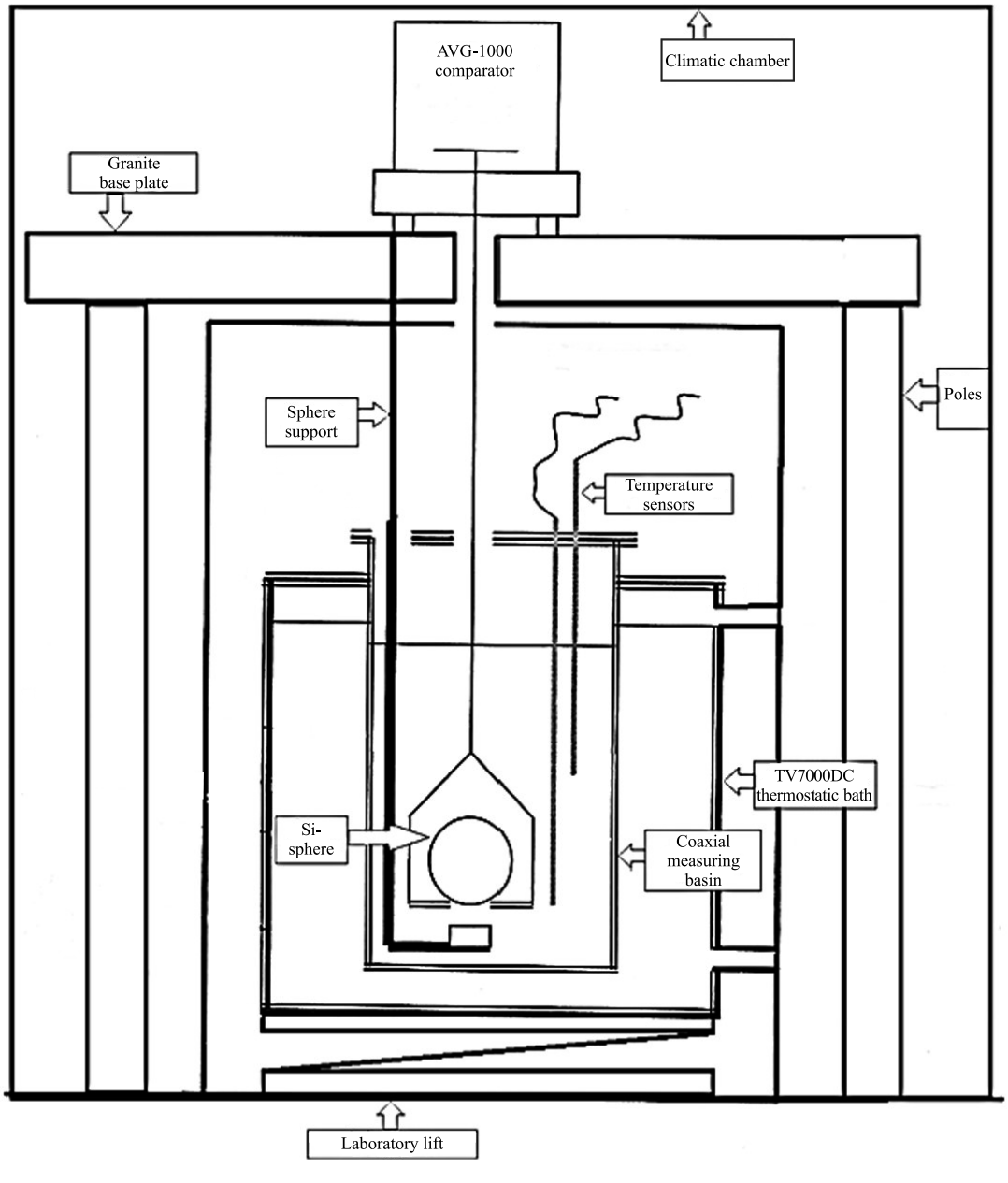
[6]GOST 33453-2015. Testing of chemicals of environmental hazard. Determination of the density of liquids and solids. Introd. 01.09.2016. Mosc. : Stand. Publ. House, 2016. 6 p.

[7]Shaverin N. V. Development of an ultrasonic method and means of automated control of the density of petroleum products : abstr. of a dissertation … candidate of technical sciences : 05.11.13. Tomsk : Natl. Res. Tomsk Polytech. Univ., 2003. 20 p.

The algorithm applied for the realisation of the liquid density unit is implemented in accordance with the conventional scheme by using an AVG-1000 high-precision hydrostatic weighing mass-comparator (hereafter called the «comparator») (*Radwag Wagi Elektroniczne*, Poland)[8]. The sphere is first weighed in the air on the comparator pan. For temperature conditioning, a CCK-0/7702m test chamber (*Dycometal Equipos de Control de Calidad*, Spain) is used, namely in conjunction with a THB-Box communicator with THB P sensors (*Radwag Wagi Elektroniczne*), which allows very accurate measurements of the environmental parameters.

After that, the sphere is placed on the lower weight holder of the comparator; then a TV7000DC thermostatic bath (hereafter called the «bath») (*Tamson Instruments B. V.*, Netherlands) is lifted up towards the comparator by means of a lifting gear. The coaxial measuring basin of the bath contains the liquid under investigation. Once temperature stabilised, the sphere is weighted in the liquid. The temperature of the liquid under investigation is monitored by E20 Thermometer temperature meters (*Radwag Wagi Elektroniczne*).

A diagram depicting the set-up for the realisation of the liquid density unit is shown in figure.



Implementation scheme of the standard

[8]GOST 8.428-81. State system for ensuring the uniformity of measurements. Areometers. The values of coefficients of surface tension of liquids (amendment 1). Introd. 01.07.1982. Mosc. : Stand. Publ. House, 1986. 10 p.

The density of the liquid under investigation is calculated by the formula

$$\rho_l = \frac{\left(C_a m_{ra} + \Delta m_{wa} - C_{al} m_{rl} - \Delta m_{wl}\right)\rho_t + \rho_a\left(C_a m_{rl} + \Delta m_{wl}\right)}{\left(C_a m_{ra} + \Delta m_{wa}\right)\left(1 + \beta_{sphere}\left(t_{vl} - t_{cl}\right)\right)}, \quad (1)$$

where C_a is the correction for the effect of buoyancy in air (air density) at the time of weighing the sphere in the air; m_{ra} is the mass of the sphere, kg; Δm_{wa} is the mass difference when weighing the sphere in the air, kg; C_{al} is the correction for the effect of buoyancy in air (air density) at the time of weighing the sphere in the liquid; m_{rl} is the mass of the technical weight, kg; Δm_{wl} is the mass difference when weighing the sphere in the liquid, kg; ρ_t is the density of the sphere, kg/m^3; ρ_a is the air density, kg/m^3; β_{sphere} is the volume expansion coefficient of the sphere, K^{-1}; t_{vl} is the actual temperature of the liquid the density of which is being determined, °C; t_{cl} is the certification temperature of the liquid the density of which is being determined, equal to 20 °C.

The liquid density value resulting from the measurements and calculations above is compared with a standard set of reference values to allow for identification of the liquid under investigation.

When disseminating the density unit to 1st grade working standards, a XA210/Y laboratory hydrostatic weighing balance with a lower weigh holder (hereafter called the «balance») (*Radwag Wagi Elektroniczne*) is used.

A 1st class working standard is secured at lower weigh holder of the balance and weighed in the air. Then, further weighing is carried out in the liquid, the density of which is given by formula (1). By means of a lift gear, the container is raised gradually until the liquid level is aligned with the lower mark of the hydrometer scale. When the set-up has been thermally stabilised, weighing in the liquid is conducted sequentially at all numbered scale points of the 1st grade working standard.

The actual density value ρ_{ACT} (in kg/m^3) at a given scale point is calculated by the following formula:

$$\rho_{ACT} = \frac{\left(M_{HA} + m'\right)\left(\rho_{vl} - e_l\right)}{\left(\left(M_{HA} - M_{HL}\right) + m\right)\left(1 + \beta_{he}\left(t_{cal} - t_{vl}\right)\right)} + e,$$

where M_{HA} is the mass of the hygrometer in the air, kg; m' is the mass of the meniscus around the hydrometer rod at the given scale point in the liquid for which the hygrometer is routinely used, kg; ρ_{vl} is the liquid density, kg/m^3; e_l is the air density when weighing the hygrometer in the liquid, kg/m^3; M_{HL} is the mass of the hygrometer in the liquid, kg; m is the mass of the meniscus around the hydrometer rod at the given scale point in the liquid, kg; β_{he} is the volume expansion coefficient of the hydrometer glass, K^{-1}; t_{cal} is the calibration temperature of the hydrometer, equal to 20 °C; t_{vl} is the actual temperature of the liquid, °C; e is the air density when weighing the hygrometer in the air, kg/m^3.

The mass of the meniscus around the hydrometer rod at the given scale point in the liquid m (in kg) is calculated by the formula

$$m = \frac{\pi d \sigma}{g},$$

where d is the diameter of the hydrometer rod at the given scale point, m; σ is the surface tension coefficient of the liquid, mN/m; g is the gravitational acceleration, m/s^2.

Also the mass of the meniscus around the hydrometer rod at the given scale point in the liquid for which the hydrometer is routinely used m' (in kg) is calculated by the formula

$$m' = \frac{\pi d \sigma'}{g},$$

where σ' is the surface tension coefficient of the liquid for which the hydrometer is routinely used, mN/m.

The appropriate surface tension coefficient values are thoroughly established and well known for various liquid types[9].

The liquid density standard is operated by custom software that has been developed as a part of the task activities.

When determining the residual systematic error of the measurement standard for liquid density, the following components are considered:

– expanded uncertainty of mass measurements of the sphere;
– expanded uncertainty of volume measurements of the sphere;
– expanded uncertainty of temperature measurements of the liquid.

[9]GOST 8.024-2002. State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for means of measuring density. Introd. 01.03.2003. Mosc. : Stand. Publ. House, 2003. 9 p.

The residual systematic error Θ (in kg/m^3) of the liquid density standard is calculated by the formula

$$\Theta = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \Theta_i^2},$$

where Θ_i is the limit of the i residual error component, 10^{-3} kg/m^3; m is the number of residual systematic errors added together.

The root-mean-square deviation of the measurement results is calculated by the formula

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\rho_i - \overline{\rho_j}\right)^2}{n-1}},$$

where ρ_i is the i observation of the j input quantity, 10^{-3} kg/m^3; $\overline{\rho_j}$ is the result of the measurement of the j input quantity (arithmetic mean of corrected observations) determined by formula (in 10^{-3} kg/m^3)

$$\overline{\rho_j} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \rho_i}{n},$$

where n is the number of observations of the j input quantity, $n = 10$.

Results and discussion

The outcomes of the investigation of the metrological characteristics of the liquid density standard are given in table.

Metrological characteristics of the standard

Characteristic	Value, kg/m^3
Liquid density measurement range	650 to 2000
Residual systematic error of the realisation of the liquid density unit	$2.1 \cdot 10^{-3}$
Root-mean-square deviation of the realisation of the liquid density unit	$4.0 \cdot 10^{-4}$
Root-mean-square deviation of the total error of the dissemination of the liquid density unit	$3.14 \cdot 10^{-3}$

The results obtained prove that the metrological characteristics of the recently developed liquid density standard fulfill the requirements prescribed in the design specification and are also in line with the similar metrological characteristics of the liquid density standards used in other countries.

Conclusion

The present extension of the measuring capabilities of the standard is due to ongoing investigation of its characteristics, enlargement of the list of liquids to be examined, participation in international comparisons, and improvement of the method of how the liquid density unit can be disseminated to a 1st grade working standard[10].

Received 17.07.2022 / revised 02.09.2022 / accepted 19.09.2022.

[10]GOST OIML R 111-1:2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. Weights of classes E_1, E_2, F_1, F_2, M_1, M_{1-2}, M_2, M_{2-3} and M_3. Part 1. Metrological and technical requirements. Introd. 01.07.2012. Mosc. : Standartinform, 2019. 97 p.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

Шойдин С. А., Пазоев А. Л. Эффект «зловещей долины» при передаче голографических изображений 4

Станевич В. Ю., Муравский А. А. Фотоориентация жидких кристаллов для формирования фазовых профилей за счет распределения геометрической фазы 10

Мартинов А. О. Классификация состояний усыхания ели обыкновенной на основе спектров отражения 26

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Константинов С. В., Комаров Ф. Ф., Чижов И. В., Жук Е., Зайков В. А. Воздействие высокотемпературного ионного облучения на наноструктурированные покрытия TiAlN 39

Зерница Д. А., Шепелевич В. Г. Формирование структуры бессвинцовых сплавов олово – цинк, полученных методом высокоскоростного затвердевания, и особенности их кристаллизации 48

Пашкевич А. В., Близнюк Л. А., Федотов А. К., Ховайло В. В., Федотова В. В., Харченко А. А. Тепловые и термоэлектрические свойства керамики на основе оксида цинка, легированной железом 56

Лиопо В. А., Лявщук И. А. Анализ обратной решетки кристаллов с непримитивными ячейками Браве 68

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Оджаев В. Б., Петлицкий А. Н., Просолович В. С., Ковальчук Н. С., Соловьев Я. А., Шестовский Д. В., Явид В. Ю., Янковский Ю. Н. Электрофизические характеристики силовых МОП-транзисторов, дополнительно имплантированных ионами азота 81

ФИЗИКА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Горшкова Ю. С., Малый С. В., Ткаченя А. В., Хейдоров И. Э. Улучшение метрологических характеристик безэховых камер за счет апостериорного анализа на основе искусственных нейронных сетей 93

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Ларькин А. В., Федотов А. К. Эквивалентные схемы замещения наногранулированных композиционных пленок из наночастиц сплава FeCoZr, осажденных в диэлектрические матрицы Al_2O_3 и PZT 104

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Баковец Н. В., Коничева Е. Н. Измерение плотности жидкости в системе обеспечения единства измерений 113

CONTENTS

OPTICS AND SPECTROSCOPY

Shoydin S. A., Pazoev A. L. «Uncanny valley» effect in holographic image transmission..... 4

Stanevich V. Yu., Muravsky A. A. Liquid crystal's photoalignment for formation of phase profiles via geometric phase distribution 10

Martinov A. O. Classification of Norway spruce drying states on the basis of reflection spectra..... 26

CONDENSED STATE PHYSICS

Konstantinov S. V., Komarov F. F., Chizhov I. V., Żuk J., Zaikov V. A. Influence of high-temperature ion irradiation on nanostructured TiAlN coatings 39

Zernitsa D. A., Shepelevich V. G. Structure formation and peculiarities of crystallisation of lead-free tin – zinc alloys obtained by rapid solidification 48

Pashkevich A. V., Bliznyuk L. A., Fedotov A. K., Khovaylo V. V., Fedotova V. V., Kharchanka A. A. Thermal and thermoelectric properties of ceramics based on zinc oxide alloyed with iron..... 56

Liopo V. A., Liaushuk I. A. Analysis of the reciprocal lattice of crystals with non-primitive Bravais cells 68

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

Odzaev V. B., Pyatlitski A. N., Prasalovich U. S., Kovalchuk N. S., Soloviev Ya. A., Shestovski D. V., Yavid V. Yu., Yankovski Yu. N. Electrophysical characteristics of power MOSFETs additionally implanted with nitrogen ions..... 81

PHYSICS OF ELECTROMAGNETIC PHENOMENA

Harshkova Yu. S., Maly S. V., Tkachenia A. V., Kheidorov I. E. Increasing the metrological characteristics of anechoic chambers due to a posteriori analysis based on artificial neural networks 93

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

Larkin A. V., Fedotov A. K. Equivalent circuits of FeCoZr-alloy nanoparticles deposited into Al_2O_3 and PZT dielectric matrices nanogranular composite films..... 104

RESEARCH INSTRUMENTS AND METHODS

Bakovets N. V., Konicheva E. N. Measuring liquid density in a system for ensuring uniformity of measurements..... 113

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по техническим (экспериментальная и прикладная физика; микро- и наноэлектроника) и физико-математическим наукам.

Журнал включен в библиографические базы данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), China National Knowledge Infrastructure.

Журнал Белорусского государственного университета. Физика. № 3. 2022

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск.
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск.
Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jphys@bsu.by
URL: https://journals.bsu.by/index.php/physics

«Журнал Белорусского государственного университета. Физика» издается с января 1969 г. До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика» (ISSN 1561-834X).

Редакторы *О. А. Семенец, М. А. Подголина*
Технический редактор *В. В. Пишкова*
Корректоры *Л. А. Меркуль, О. А. Семенец, М. А. Подголина*

Подписано в печать 30.09.2022.
Тираж 110 экз. Заказ 7927.

Издательско-полиграфическое частное унитарное предприятие «Донарит».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/289 от 17.04.2014.
Ул. Октябрьская, 25, 220030, г. Минск, Республика Беларусь.

© БГУ, 2022

Journal of the Belarusian State University. Physics. No. 3. 2022

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030.
Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030.
Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jphys@bsu.by
URL: https://journals.bsu.by/index.php/physics

«Journal of the Belarusian State University. Physics» published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU. Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika» (ISSN 1561-834X).

Editors *O. A. Semenets, M. A. Podgolina*
Technical editor *V. V. Pishkova*
Proofreaders *L. A. Merkul', O. A. Semenets, M. A. Podgolina*

Signed print 30.09.2022.
Edition 110 copies. Order number 7927.

Publishing and printing private unitary enterprise «Donarit».
Certificate of state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printed publications No. 1/289 dated 17.04.2014.
25 Kastryčnickaja Str., Minsk 220030, Republic of Belarus.

© BSU, 2022