

**Институт физико-технических проблем и материаловедения
имени Ж.Ж.Жеенбаева
Национальной академии наук Кыргызской Республики**

ISSN 1694-6634

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ФИЗИКА

ИЛИМИЙ ЖУРНАЛЫ

**Кыргызстан, г. Бишкек
2018, №1**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ ФИЗИКА

Учредитель:

Институт физико-технических проблем и материаловедения Национальной академии наук Кыргызской Республики

Журнал зарегистрирован в Министерстве юстиции Кыргызской Республики.

Свидетельство о регистрации №1418 от 13 июня 2008г.

ISSN 1694-6634

Редакционная коллегия:

Главный редактор,

д.ф.-м.н. **Жеенбаев Н.Ж.**

Зам. главного редактора,

д.ф.-м.н. **Касмамытов Н.К.**

Ответственный секретарь,

к.ф.-м.н. **Мамытбеков У.К.**

Члены редколлегии:

А.Ж. Жайнаков

Академик НАН КР (Кыргызстан)

А.А. Кутанов

Академик НАН КР (Кыргызстан)

М.М. Кидибаев

Член-корр. НАН КР (Кыргызстан)

Э.М. Мамбетакунов

Член-корр. НАН КР (Кыргызстан)

Б.В. Шульгин

д.ф.-м.н., профессор (Россия)

Т.Н. Нурахметов

д.ф.-м.н., профессор (Казакстан)

С. Джуманов

д.ф.-м.н., профессор (Узбекистан)

М.Имаев

д.ф.-м.н., профессор (Россия)

А.А. Назаров

д.ф.-м.н., профессор (Россия)

В.Н. Фоломеев

д.ф.-м.н., профессор (Кыргызстан)

Р.М. Султаналиева

д.ф.-м.н. (Кыргызстан)

Н.К. Джаманкызов

д.ф.-м.н. (Кыргызстан)

Г.Дж. Кабаева

д.ф.-м.н. (Кыргызстан)

А.Т. Татыбеков

д.т.н. (Кыргызстан)

В.Ю. Иванов

к.ф.-м.н. (Россия)

К.Х. Хайдаров

к.ф.-м.н. (Кыргызстан)

К.К. Талыпов

к.т.н. (Кыргызстан)

Дж.А. Исмаилов

к.т.н. (Кыргызстан)

Б.Б.Саякбаева

к.ф.-м.н.(техн.секр-рь)(Кыргызстан)

Адрес редакции:

720071, Кыргызская Республика,
г.Бишкек, проспект Чуй, 265-а

Тел.: +(312)64-62-90

Факс: +(312)43-11-69, 43-11-71

E-mail: ulan-mk@bk.ru

**СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ ИНСТИТУТА ФИЗИКО-
ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМ. АКАД. Ж.ЖЕЕНБАЕВА**

Н.Ж. Жеенбаев

*Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж.Жеенбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

Аннотация. В настоящей статье представлена Стратегия развития Института физико-технических проблем и материаловедения им. акад. Ж.Жеенбаева Национальной Академии Наук Кыргызской Республики, рассчитанная на пятилетний период. Стратегия направлена на дальнейшее повышение уровня фундаментальных научных исследований в области физических наук.

**ACADEMICIAN J.JEENBAEV INSTITUTE OF PHYSICAL AND
TECHNICAL PROBLEMS AND MATERIALS SCIENCE
DEVELOPMENT'S STRATEGY**

N.J. Jeenbaev

*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science named after J.J.
Jeenbaev NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Annotation. The academician J.Jeenbaev Institute of Physical & Technical Problems and Materials Science of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic five year's scientific Strategy is presented in this article The strategy is targeted for further increasing of the fundamental scientific researches on physics.

В настоящее время общая численность сотрудников Института физико-технических проблем и материаловедения (далее ИФТПиМ) составляет 127 чел., среди них 4 академика и 2 член-корреспондента НАН КР, 22 доктора наук, 28 кандидатов наук. Научных сотрудников – 78 человек, из них молодых ученых 13 человек, что составляет 16.6%. Инженерно-технический персонал насчитывает 30 человек и вспомогательный персонал – 19 человек. В составе Института функционируют 11 научно-исследовательских лабораторий и 1 экспериментально-технологический отдел.

Научно-исследовательские работы проводятся по приоритетным направлениям, утвержденным Президиумом НАН КР: получение материалов с заданными свойствами; плазменные, лазерные и нано-информационные технологии; радиофизика, физика окружающей среды и исследования озоносферы. В текущем году научная деятельность института проводится в рамках двух проектов базового финансирования: **1.** Исследование взаимодействия излучения с веществом и его влияния на свойства материалов. Фотоника, проблемы атмосферы, климата и экологии; **2.** Проблемы энергетики, композиционных материалов и возобновляемые

источники энергии. Использование данных ДЗЗ для решения народнохозяйственных задач. Исходя из анализа современного состояния НИР, Ученым советом института для выполнения задач в перспективе были определены 11 научных лабораторий.

Стратегия развития Института, рассчитанная на пятилетний период, направлена на дальнейшее повышение уровня фундаментальных научных исследований, традиционно характерных для академической науки Кыргызской Республики, с одновременным ростом объема прикладных исследовательских и инновационных проектов, выявления и освоения новых перспективных научных направлений по физике, создания конкурентоспособных технологий, материалов, научных продуктов, образовательных услуг. Стратегические цели, поставленные перед ИФТПиМ, будут осуществляться в соответствии с инициативами, нынешнего послания народу и Жогорку Кенеш Президента Кыргызской Республики С.Ш.Жеенбекова, Жогорку Кенеша и Правительства КР, Устава Национальной Академии Наук и Устава ИФТПиМ им. акад. Ж.Жеенбаева.

Решение этих целей зависит от следующего. **Первое** - сохранение и развитие уникальных научных школ, сформировавшихся в Кыргызстане. Научные школы физики конденсированного состояния (физики твердого тела), оптики, спектроскопии и низкотемпературной плазмы, взаимодействия излучения с веществом, радиофизики и атмосферных процессов, возглавлялись и возглавляются выдающимися учеными, имеющими общепризнанные научные заслуги в стране и за рубежом. **Второе** – развитие физической науки вообще и ее академического сектора – в частности немыслимо без обновления существующей приборной базы. Научные результаты, полученные в Институте широко известны, опубликованы в авторитетных отечественных и зарубежных журналах, оформлены соответствующими патентами. Однако не секрет, что эти результаты получены на уже устаревшем научном оборудовании. Поэтому особенно важно, чтобы Правительство и соответствующие государственные органы понимали необходимость выделения средств, как на обновление приборной базы, так и на сохранение научного потенциала, интеграции Института в мировую научную среду, использования возможностей мировой науки и международного сотрудничества.

Возможности же института вести НИР на уровне международных стандартов очевидны. Так оптика, взаимодействие излучения с веществом, как фундаментальные направления исследований в институте – получают свое развитие в рамках исследовательских работ в области лазерных технологий. Расширяется исследовательская деятельность по технологии получения интерференционных спектральных фильтров на пленках аморфного кремния с различной полосой пропускания фильтра, получения тонкопленочных интерференционных светофильтров для различных длин волн в зависимости от толщины напыляемого слоя аморфного кремния, методу прямой лазерной записи на интерференционных фильтрах со слоем

аморфного кремния, обеспечивающий высокий контраст изображения, лазерной записи субмикронной дифракционной решетки на слое аморфного кремния для повышения эффективности работы фотовольтаических преобразователей света, а также перехода аморфного кремния под воздействием лазерного излучения в поликристаллический, что приводит к формированию рельефа в толщине слоя аморфного кремния и изменению показателя преломления среды. Важно, что ряд работ уже получили свое завершение в виде готового опытного образца или продукта. В перспективе использование лазерных технологий для решения прикладных задач включают: обеспечение защиты от копирования, нанесение маркировки на упаковку для денежных банкнот Национального банка, эффективности солнечных батарей, запись оптических дифракционных элементов для различных применений.

Опыт работы с ЕАЭС в данной области исследований дал возможность Институту получить одобрение этой авторитетной международной организации на реализацию кооперационного проекта по интерференционной литографии совместно с институтами Сибирского отделения РАН (г.Новосибирск) и АН Республики Беларусь (г.Минск) в рамках Евразийской технологической платформы «Фотоника». Межгосударственному сотрудничеству на уровне институтов будет оказывать содействие и кыргызская научная и образовательная компьютерная система. Это проведение научных видеообсуждений, обмен массивами научных данных с помощью облачных технологий и другие возможности. Предоставление образовательных и консультативных услуг должно войти в повседневную практику деятельности института. Наряду с научными конференциями, на следующий год планируется проведение в Кыргызстане летней школы ученых-физиков, которую готовы поддержать наши коллеги из Сибирского отделения РАН.

Сложившаяся в Кыргызстане школа по атомной спектроскопии и исследованию низкотемпературной плазмы заложила прочные основы использования излучения плазмы дуговых генераторов в оптической эмиссионной спектроскопии для прикладных применений в горнодобывающей промышленности и экономике, в целом. Технологические особенности двухструйных плазматронов и освоение высокоточного сцинтилляционного метода существенно подняли пределы чувствительности спектрального анализа веществ ($10^{-7}\%$) и значительно расширили диапазон его прикладных применений, включая исследование месторождений золота и других драгоценных металлов, что особенно важно для развития, а также рационального и безопасного использования природных ресурсов страны, а также для разведки месторождений. Наряду с проблемами рационального использования минеральных ресурсов, особое внимание будет уделяться использованию новых конструктивных особенностей двухструйного плазматрона для исследования оптическими методами экологических объектов, прежде всего, водных ресурсов. Высокоточное определение

содержания тяжелых металлов в природных водах, почве, других экологических объектах будет обеспечиваться за счет пока единственной в НАН КР сертифицированной на государственном уровне научной методики спектрального анализа на дуговом генераторе плазмы.

Теоретические исследования процессов, происходящих в плазме, имеют как фундаментальный, так и прикладной характер, от разработки теоретической модели взаимодействия электродуговой плазмы с металлом на основе единой расчетной схемы, до исследования процессов распространения слабой гравитационной по фону темной энергии во вселенной.

Упадок отечественной промышленности пока не позволяет ученым проводить полноценные исследования по организации производства алмазного порошка и, на его основе создания алмазосодержащего режущего инструмента, который имеет повышенный спрос в камнерезке, строительстве и других отраслях промышленного сектора. Поэтому научный потенциал этого направления исследований необходимо направить для использования возможностей лазерного, а возможно, и плазменного излучения. Научным обоснованием проекта является синтез алмазного порошка, который осуществляется в специальных контейнерах высокого давления при воздействии излучения. В настоящее время разрабатывается технология получения данных инструментальных материалов.

Научные исследования в области физики твердого тела являются одним из главных направлений деятельности Института, требующим своего внимания. В развитие ранее проводимых исследований по созданию керамических материалов с заданными эксплуатационными свойствами, была выявлена актуальность разработки для энергетического сектора страны высоковольтных фарфоровых изоляторов. Ранее исследования свойств высоковольтных изоляторов в Кыргызстане не проводились, хотя возможности применения низковольтных изоляторов (ниже 1 кВ) изучались в достаточной степени. Перспективность научно-исследовательских работ по разработке и созданию высоковольтного керамического материала велика, поскольку для этого имеется достаточное количество местного минерального сырья, имеющая низкую себестоимость. Первые опытные образцы, полученные в ИФТПИМ, по своим свойствам (пробойное напряжение свыше 40 кВт и механической прочностью 75-80 МПа) оказались не уступающими мировым аналогам. Испытания образцов проводились на стендах Северэлектро, Чуйэлектро (до 70 кВ). И это при том, что большинство видов электроизоляционных материалов, применяемых в энергетическом секторе КР, сегодня завозятся из-за рубежа (более 10000 наименований), причём, по дорогим ценам. Оформление разработанных высоковольтных изоляторов глазурию, позволит проработать экспортные возможности электротехнических изделий, поскольку есть высокий спрос на эти материалы не только в республике, но и за рубежом.

Следующим перспективным направлением является создание новых материалов с заданными свойствами для использования в устройствах мониторинга радиационной обстановки в регионах Кыргызской Республики, прежде всего, территорий на которых расположены урановые хвостохранилища. На протяжении многих лет повторяется одна и та же информация о наличии в Кыргызстане 92 объектов с токсичными и радиоактивными отходами, однако какое воздействие оказывает радиация на организм человека со временем, каковы при этом получаемые дозы не исследовались. В этой связи, проводимые в институте научные исследования и выращивание щелочно-галлоидных кристаллов с новыми физическими свойствами, позволят по новому использовать такие кристаллы в качестве дозиметров радиации. Необходимо осуществлять синтез новых кристаллов, пригодных для использования в качестве термомонофоров и сцинтилляторов (для регистрации альфа-, бета-, гамма- и рентгеновского излучения), люминесцентных индикаторов, оптических элементов памяти и других, а также синтезировать нано- и полноразмерные кристаллы фторидов и сульфатов лития и натрия и создавать новые дозиметры ионизирующего излучения на основе фторидов щелочных металлов. Исследования по данному направлению показали целесообразность развития работ, связанных с изучением содержания радона на территории Кыргызстана. Знание содержания этого газа важно для здоровья и жизнедеятельности человека, необходимые методики и аппаратура для измерения в институте имеются. Институт прорабатывает с Минздравом КР возможность пилотных исследований по данному направлению.

Организация цифрового телевидения в горных районах Кыргызстана и обеспечение Интернет услугами является важной социальной проблемой. На территории Кыргызстана имеется множество населенных пунктов, которые расположены в зонах тени от горных препятствий и, которые до настоящего времени не обеспечены цифровым телевидением. Это связано со спецификой распространения радиоволн УКВ диапазона на территории КР, при которой образуются многочисленные зоны радиотени. Решает вышеназванные проблемы сотовое телевидение, которое построено по принципу сотовых телефонных сетей. Передающие и приемные устройства работают на волне 8 мм, а сама сеть, для которой необходима выработка научных рекомендаций по оптимизации технических показателей базовой станции и абонентского оборудования при эксплуатации в горной местности, способна передавать сотни телевизионных каналов, а также обеспечивать скоростной доступ в Интернет. Для внедрения в регионах сотового телевидения и нового стандарта 5G в мобильной связи в институте получены необходимые количественные данные угловых, сезонных характеристик излучения и поглощения атмосферы.

Для экологической безопасности особенно важна разработка атмосферных механизмов и моделей переноса техногенных загрязнений на территорию Кыргызстана, установление основных закономерностей и

региональных тенденций изменения климата в горных районах республики в условиях постоянно усиливающейся антропогенной нагрузки и меняющегося уровня гелиогеофизической активности. Изучение отмеченных выше проблем имеет большое народно-хозяйственное значение, поскольку закладывает научные основы прогнозирования климатических и экологических условий в окружающей среде над нашим регионом. Результаты исследований в области динамики верхних слоев атмосферы используются при построении моделей верхней атмосферы; составлении прогноза погоды и климата; прогноза условий распространения радиоволн в ионосфере; воздействия гелиогеофизических факторов на элементы биосферы, разработке рекомендаций для медицинских учреждений.

Кроме того, для решения задач по обеспечению экологической устойчивости важным является изучение озонового слоя атмосферы над курортной зоной о.Иссык-Куль. В ИФТПиМ имеется наземная обсерватория (с.Кара-Ой, Иссык-Кульской обл.) – станция, которая круглогодично исследует озоновый слой в верхних слоях атмосферы. Известно, что чем меньше слой озонового слоя, тем пагубнее он отражается на экологии региона это повышенная радиации, которая может значительно превышать нормативные дозы. Измерения содержания и вертикального распределения концентрации озона осуществляется методом микроволнового дистанционного зондирования атмосферы с поверхности Земли.

Другим направлением исследований должно стать использование данных дистанционного зондирования Земли для решения множества социально-экономических задач. На 2018-2020 г.г. поставлены задачи исследования водных ресурсов и пастбищных территорий Кыргызской Республики с помощью наземных данных и данных дистанционного зондирования Земли; развитие методов и алгоритмов цифровой оптики в задачах обработки и распознавания аэрокосмических изображений и их использование в практических приложениях и другие.

Прикладные исследования в институте, направленные на улучшение характеристик или разработку нового продукта будут вестись по следующим направлениям. В области создания нетрадиционных и возобновляемых источников энергии намечена разработка новой технологии получения энергии путем использования гидропаровой турбины, в соплах которой возникает парокапельный поток, движущийся со сверхзвуковой скоростью. При этом создается мощная реактивная сила, которая преобразуется в электроэнергию. Новая технология предполагает использование низкопотенциальных источников энергии, таких как, геотермальные источники, теплые воды, выбрасываемые из ТЭЦ и др. В Кыргызстане имеется ряд месторождений базальтовых горных пород, которые пригодны для получения базальтопластиков, обладающих высокой коррозионной стойкостью, механической прочностью и способностью выдерживать высокие температуры. В этой области должна быть решена задача увеличения прочности материала с одновременным ростом его

теплопроводности. Также при разработке композиционных цементных материалов будут проведены работы по улучшению свойств жаростойких цементов-бетонов из местного сырья.

И последнее - это решение проблем повышения квалификации кадров. Со строгим соблюдением всех нормативно-правовых документов при институте необходимо сформировать Диссертационный совет с привлечением ведущих и известных ученых-физиков и начать процесс подготовки кандидатов и докторов наук активно привлекая молодых ученых института, ВУЗов республики и других структур.

УДК 930, 548.0

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ КРИСТАЛЛОФИЗИКИ В КЫРГЫЗСТАНЕ

Г.С. Денисов

*Институт физико-технических проблем и материаловедения
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

Аннотация. Изложены этапы становления лаборатории кристаллофизики в Кыргызстане. Лаборатория возникла в 1961 году на базе Отдела физики и математики. Начались работы по выращиванию искусственных монокристаллов с заданными свойствами и исследованию их физико-механических свойств. В этом направлении были достигнуты значительные успехи. Опубликовано большое количество научных работ и получено более 30 авторских свидетельств. Полученные научные результаты внедрялись в практику.

Ключевые слова: *Свойства, монокристалл, кристаллофизики, выращивания, минерал, рентгенография.*

CRYSTAL PHYSICS EVOLUTION IN KYRGYZSTAN

G.S. Denisov

*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science
and the NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Abstract. The stages of the formation of the laboratory of crystal physics in Kyrgyzstan are outlined. The laboratory was founded in 1961 on the basis of the Department of Physics and Mathematics. Work began on the cultivation of artificial single crystals with desired properties and the study of their physico-mechanical properties. Significant progress has been made in this direction. Published a large number of scientific papers and received more than 30 copyright certificates. The obtained scientific results were put into practice.

Keywords: *Properties, single crystal, crystal physics, growth, mineral, X-ray.*

В 1954 году в составе АН Киргизской ССР был организован Отдел физики и математики. Исследования в области физики проводились в двух направлениях – радиофизики (эти работы выполнялись под руководством

к.ф.-м.н. М.Т. Турусбекова) и физики твердого тела. Заведующим отделом был доктор физико-математических наук, профессор Ю.С. Терминасов, он же руководил работой лаборатории физики твердого тела. В 1954-1960 г.г. в этой лаборатории проводились рентгенографические исследования по физике металлов, в частности, исследовались износостойкость и усталость сталей различных марок. В 1959-60 годах параллельно с исследованиями металлов, в лаборатории начали изучать местные минералы, в частности, проводилось рентгенографическое исследование глинистых минералов и арагонитов некоторых месторождений республики.

В 1961 году Отдел физики и математики был преобразован в Институт физики, математики и механики. Заведующим лабораторией физики твердого тела в составе этого Института был назначен к.ф.-м.н. Аскарбек Алыбаков (рис.1). Он оставался бессменным руководителем этой лаборатории в течение 32 лет, вплоть до своей кончины в 1993 году.



Рис. 1. Сотрудники лаборатории кристаллофизики. Слева-направо: Умурзаков Б.С., Кидибаев М.М., Алыбаков А.А., Буйко В.М. 1985 г.

В начале 60-х годов в связи с интенсивным развитием лазерных технологий, радиационной дозиметрии и ЭВМ изменилось направление научных исследований, проводившихся в лаборатории физики твердого тела. Начались работы по выращиванию искусственных монокристаллов с заданными свойствами и исследованию их физико-механических свойств (рис.2). Изменилось и название лаборатории – она стала называться лабораторией кристаллофизики. Основным объектом исследований стали ионные кристаллы, находившие применение в различных отраслях науки и техники.

Всем сотрудникам лаборатории - от её руководителя до лаборантов пришлось осваивать совершенно новое направление и новые методы исследования. Установились прочные научные связи с Институтом кристаллографии АН СССР, в частности, с лабораторией оптических монокристаллов, которой руководил профессор Беляев Л.М. Сотрудники лаборатории кристаллофизики, во время научных командировок, осваивали методы выращивания кристаллов и исследования их оптических свойств. Первые кристаллы были выращены в Москве и там же были проведены первые измерения их спектров поглощения и люминесценции.

Существенным вкладом в развитие кристаллофизики являются работы по изучению закономерностей образования и разрушения радиационных центров в кристаллах и влияния примесей на эти процессы, в результате которых обнаружено и исследовано около 30 новых примесно-радиационных центров в ионных кристаллах, установлена их природа и локальная симметрия.



Рис.2. Искусственные щелочногаллоидные кристаллы, выращенные в лаборатории кристаллофизики

Расширялись и научные связи лаборатории. Совместно с сотрудниками радиологического отделения КиргНИИ онкологии и радиологии было проведено всестороннее исследование дозиметрических возможностей синтезированных в лаборатории кристаллов, подтвердившее их высокую эффективность и пригодность для клинического применения. В 1977-1978гг. были получены первые авторские свидетельства на изобретения на нагревательное устройство для дозиметра и на новое вещество для термолюминесцентного дозиметра.

Среди многочисленных материалов особый интерес представляют кристаллы LiF и NaF. В последние годы лаборатория специализируется на выращивании и исследовании монокристаллов фтористого лития и фтористого натрия с разными лигандами.

Особое внимание уделяется кристаллам, активированным ураном. Эти кристаллы дают интенсивное зелёно-желтое свечение при любом способе возбуждения. Кристаллы, легированные двумя примесями, одна из которых уран, идеально подходят для обнаружения как ультрафиолетового, так и ионизирующего излучения, включая пучки частиц. Для них характерен высокий световыход люминесценции и сцинтилляций.

Кристаллы, синтезированные в лаборатории кристаллофизики, пользуются заслуженной известностью у многих ученых, занимающихся исследованиями по физике твердого тела. Полученные в лаборатории данные вошли в справочник «Акустические кристаллы» издательства «Наука» (Москва, 1982 г.).

Закономерным итогом проведенных комплексных исследований фундаментально-прикладных свойств ионных кристаллов явилась разработка новой активной среды для лазера, перестраиваемого по частоте в инфракрасной области спектра, отличающегося от существующих лазеров подобного типа высоким к.п.д., более широкой областью перестройки, низким порогом генерации и стабильностью работы при комнатной температуре; нового материала для пассивных лазерных затворов, обеспечивающих эффективную модуляцию добротности лазеров на активированных хромом кристаллах сложных окислов; новые материалы для термолюминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений в клинической практике; новые термоэкзоэлектронные эмиттеры и сцинтилляционные детекторы ядерных частиц. На эти и другие разработки получены удостоверения о рационализаторских предложениях и около 40 авторских свидетельств.

Полученные результаты были внедрены в практику – они нашли применение в Киргизском научно-исследовательском институте онкологии и радиологии, на заводе «Арсенал» в г. Киеве, в Институте онкологии им. Н.Н.Петрова (г. Санкт-Петербург), Научно-производственном объединении Мос НПО «Радон», в Новосибирском государственном университете, Институте теплофизики СО АН СССР, Уральском политехническом институте.

За цикл работ «Разработка и внедрение новых сцинтилляционных детекторов и термолюминесцентных дозиметров на основе активированных кристаллов фторидов щелочных металлов» коллектив авторов был удостоен Государственной премии Кыргызской республики в области науки и техники за 2000 г.

За 1960-2000 гг. сотрудниками и аспирантами лаборатории было опубликовано в международных изданиях более 120, во Всесоюзных и в республиканских изданиях более 350 научных статей; результаты

исследований были доложены на многочисленных научных конференциях, в том числе и международных. Работы сотрудников были широко известны и цитировались не только в Советском Союзе, но и за рубежом.

За это время в лаборатории подготовлено для республики 19 кандидатов четверо из них позже защитили докторские диссертации. Фактически, в Кыргызстане была создана научная школа по кристаллофизике, представители которой продолжают исследования кристаллов в Академии наук и ВУЗах республики.

В частности, усилиями профессоров М.М.Кидибаева и К.Шаршеева с 2000 года в Иссык-Кульском государственном университете им. К.Тыныстанова (ИГУ) создана лаборатория физики твердого тела, которая успешно действует на протяжении последних лет. Первым руководителем лаборатории был д.ф.-м.н., профессор М.М.Кидибаев. В лаборатории сохранена преемственность, продолжены лучшие традиции и высокий уровень научных исследований в области кристаллофизики, заложенные в Национальной академии наук. Здесь освоены методы синтеза кристаллов из водных растворов и расплавов, исследуются примесные, ростовые и радиационные дефекты в кристаллических материалах различными оптическими методами и ЭПР. Благодаря прочным научным связям лаборатории ИГУ с “Альма матер” - Институтом физики НАН КР, Уральским государственным техническим университетом УГТУ-УПИ и Институтом кристаллографии Российской академии наук, здесь подготовлены 2 доктора и 9 кандидатов наук.

Начало нового XXI века было знаменательным для кристаллофизического направления и в Национальной академии наук. Активно стали развиваться Международные связи с ведущими научными центрами дальнего зарубежья. Среди них: Университет Нью-Мексико, США; Лионский университет и фирма Fibercryst, Франция; Фраунгоферский Институт, Германия. Можно отметить сотрудничество в ряде проектов международных научных фондов. В частности, были Международного научно-технического центра (гранты МНТЦ #KR-994 и #KR-1587), НАТО, Академии наук Франции-CNRS а также Российского фонда фундаментальных исследований.

В 2003г. под руководством зав. лабораторией чл.-корр. НАН КР Кидибаева М.М., был начат цикл совершенно новых работ по синтезу и исследованию низкоразмерных волоконных и нанокристаллических структур, а также тонкослойных гетероструктур на базе соединений LiF и NaF. Эти работы выполнялись с использованием экспериментальных установок Уральского государственного технического университета – УПИ, Института электрофизики УрО РАН и Центра детекторных технологий (Россия, г. Екатеринбург), Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (Россия, г. Екатеринбург), Лионского университета (Франция, г. Лион), станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB, DESY (Германия,

г. Гамбург), фирмы Fibercryst (Франция, г. Лион), Томского политехнического университета.

Впервые для решения задач синтеза волоконных фторидов щелочных металлов (Li,Na)F были использованы методы лазерного разогрева - Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) и микровытягивания - Micro Pulling Down (μ -PD). Новые технологии выращивания кристаллов позволили получить детекторные материалы на основе фторида лития и фторида натрия в виде монокристаллических волокон диаметром: LHPG – 1 мм и μ -PD – 0,3 мм; длина волокон - около 10 мм.

Впервые проведен синтез нанокристаллов фторидов лития и натрия методом лазерной абляции и плазменного распыления. Предложена модель для оценки размеров нанокристаллов, синтезируемых данными методами.

Были предложены новые оптоэлектронные, сцинтилляционные и запоминающие оптические среды и устройства – сцинтилляционные экраны сверхвысокого пространственного разрешения; детекторы ионизирующих излучений, включая волоконно-оптические и планарные детекторы нового поколения; планарные и волоконные гетероструктуры многоцелевого назначения; светофильтры ближнего ИК-диапазона, а также способ получения сцинтиллирующего состава для регистрации нейтрино. Синтезированные материалы и разработанные устройства могут быть использованы для обнаружения источников нейтронов, радиоактивных веществ и делящихся материалов в системах радиационного мониторинга местностей и морских акваторий, в системах индивидуальной дозиметрии, контроля космического и техногенного нейтронного фона, для создания комплексов технического контроля за первичным ядерным топливом и за изделиями из делящихся материалов, в системах таможенного радиационного контроля.

По результатам выполненных исследований сотрудниками лаборатории кристаллофизики с 2000 года опубликовано более 300 научных работ в ведущих российских и зарубежных периодических изданиях, среди них - 10 монографий, цикл учебников и учебных пособий по курсу общей физике, терминологический словарь на кыргызском языке. Получено более 30 патентов Кыргызской Республики и Российской Федерации, защищено 16 диссертаций, в том числе 4 докторских (науч. рук. Кидибаев М.М). Результаты исследований были представлены на Международных конференциях в Индии, Италии, Испании, России, Украине, Казахстане.

По инициативе член-корр. Кидибаева М.М., начиная с 1998 года, на Иссык-Куле регулярно проводится Конференция и летняя школа (SCORPh) по радиационной физике. В ее работе принимают участие ведущие ученые из стран СНГ, Германии, Франции, Чехии, Англии и США. SCORPh предоставляет студентам и молодым ученым уникальную возможность для обсуждения новейших результатов исследований и современных технологий с известными зарубежными учеными.

Результатом работы Летних школ стал ряд совместных кыргызско-российских и кыргызско-казахских научно-технических проектов для МНТЦ, а также научные стажировки ученых и аспирантов из стран СНГ в Германии и Франции.

В настоящее время в лаборатории кристаллофизики синтезируются новые материалы на основе ионных кристаллов, комплексно исследуются радиационно-оптических и люминесцентные свойства этих материалов для получения детекторных сред нового поколения, а также проводится радиоэкологический мониторинг проблемных территорий Кыргызстана.

УДК 62-50

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ, РОБАСТНОСТЬ И ГРУБОСТЬ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Р.О. Оморов

*Институт физико-технических проблем и материаловедения
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

Аннотация. Рассматриваются вопросы чувствительности, робастности и грубости динамических систем при параметрических возмущениях. Приведены этапы развития теории чувствительности, теории робастности и теории грубости динамических систем. Изложены основные положения теории и метода топологической грубости динамических систем, основанного на понятии грубости по Андронову-Понтрягину. Метод позволяет исследовать грубость (робастность) и бифуркации динамических систем различной природы, в частности синергетических систем, а также синтезировать грубые (робастные) системы управления, посредством управления грубостью.

Ключевые слова: параметрическая чувствительность, робастность и грубость динамических систем, бифуркация, метод топологической грубости, особая точка, число обусловленности матриц, матричное уравнение Сильвестра.

SENSITIVITY, ROBUSTNESS AND ROUGHNESS OF DYNAMIC SYSTEMS

R.O. Omorov

*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science
and the NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Annotation. Questions of sensitivity, robustness and roughness of dynamic systems at parametrical perturbations are considered. Stages of development of the theory of sensitivity, the theory of a robustness and the theory of roughness of dynamic systems are given. Basic provisions of the theory and method of topological roughness of systems are stated, which based on a concept of roughness according to Andronov-Pontryagin is considered. The method allows to investigate roughness (robustness) and bifurcations of dynamic systems of various nature, in particular synergetic systems and also to synthesize rough (robust) control systems, through control of roughness.

Keywords: *parametrical sensitivity, robustness and roughness of dynamic systems, bifurcation, method of topological roughness, special point, number of conditionality of matrixes, matrix equation of Sylvester.*

Введение. Вопросам свойств чувствительности, робастности и грубости динамических систем в современной науке уделяется все больше внимания. Это обусловлено прежде всего тем, что становится актуальным анализ и синтез систем при возмущениях как параметрических, так и внешних сигнальных, которые обусловлены реальными условиями функционирования различных динамических систем.

Рассматриваемые свойства чувствительности, робастности и грубости систем тесно взаимосвязаны. Свойства чувствительности в общем случае противоположны свойствам робастности и грубости. В то же время робастность и грубость отличаются тем, что робастность предполагает любые конечные возмущения, тогда как грубость рассматривается при малых возмущениях, т.е. вблизи невозмущенных состояний систем.

В данной работе рассмотрены вопросы чувствительности, робастности и грубости динамических систем, которые базируются на положениях соответствующих теорий.

Основные этапы развития теорий чувствительности, робастности и грубости динамических систем. Как известно, впервые *проблема чувствительности* применительно к физическим системам была сформулирована Г. Боде [1]. Иные определения чувствительности предложены в работах [2 - 5].

Прикладное значение теории чувствительности прежде всего связано с проектированием и созданием прецизионных малочувствительных систем автоматического управления. Один из подходов к проблеме анализа и синтеза линейных систем управления малой параметрической чувствительности в пространстве состояний с применением функций модальной чувствительности был разработан в диссертационной работе [3]. Положения этого подхода, в частности, приведены в работах [6, 7].

Традиционное понимание *грубости и робастности* в современной литературе определяет робастность как способность систем сохранять те или иные свойства не единственной системы, а множества систем, определенных тем или иным способом при конечных параметрических или внешних возмущениях, а грубость как свойство систем сохранять качественную картину разбиения фазового пространства на траектории при малом возмущении топологий систем [8].

Интересы, которые привлекают проблемы робастности и грубости в различных областях науки и техники, да и не только в теории управления, но и в экологии, синергетике и т.д., связаны с тем, что эти проблемы относятся к важнейшим свойствам систем, рассматриваемым при их реальном функционировании. Особенно расширяет границы проблемы грубости, ее связь с проблемами бифуркаций и катастроф.

Что касается непосредственно систем управления, то в настоящее время наиболее рассмотрены и решены вопросы робастной устойчивости. Решение этих вопросов прежде всего связано с основополагающими работами В.Л. Харитонов, в которых решены вопросы робастной устойчивости для интервальных полиномов [9].

В этих работах В.Л. Харитоновым решены вопросы об устойчивости интервальных полиномов (или семейства полиномов) вида

$$f(\lambda) = a_0 \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_n, \quad (1)$$

где $a_i, i=0,1,\dots,n$ – коэффициенты, заданные в интервалах $\underline{a}_i \leq a_i \leq \bar{a}_i$, $\underline{a}_i, \bar{a}_i$ – соответственно нижние и верхние границы коэффициентов a_i .

Показано, что необходимыми и достаточными условиями робастной устойчивости всего семейства действительных и комплексных полиномов (1) является соответственно устойчивость четырех и восьми (парных) угловых полиномов. Эти угловые полиномы теперь носят название *полиномов Харитонова*.

В настоящее время получены много новых результатов в теории робастной устойчивости, это прежде всего реберная теорема и дискретные аналоги и варианты теорем Харитонова. Советскими и российскими учеными - Я.З. Цыпкиным, Б.Т. Поляком, Ю.И. Неймарком разработаны частотные критерии робастной устойчивости типа Михайлова, Найквиста, D –разбиения [10, 11].

В работах [12, 13] представлены оригинальные результаты, полученные для непрерывных и дискретных линейных интервальных динамических систем, названные в целом *Алгебраическим методом робастной устойчивости*.

В современной науке все больше внимания уделяется вопросам *грубости динамических систем* и это прежде всего связано с возросшим интересом исследователей к объединяющим направлениям науки, к которым относится наука о саморазвивающихся системах и явлениях – синергетика. Также важным для науки является проблемы исследований хаотических явлений или хаоса в синергетических системах, которые также связаны с проблемой грубости таких систем.

В классической постановке вопросы *грубости и бифуркаций* динамических систем были поставлены еще на заре становления топологии как нового научного направления математики великим французским математиком и физиком А.Пуанкаре [14], в частности, термин бифуркация впервые введен им и означает дословно «раздвоение» или иначе от решений уравнений динамических систем ответвляются новые решения.

Многие основополагающие результаты в теории грубости и бифуркаций получены А.А. Андроновым и его школой [15, 16]. В работе [15] впервые дано понятие грубости, которое впоследствии названо понятием грубости по Андронову-Понтрягину [16].

В работах [8, 17 - 22] получены результаты, развивающие понятие грубости по Андронову - Понтрягину, которые позволяют количественно

исследовать и решать задачи грубости и бифуркаций динамических систем, в частности, эффективно применяемые к синергетическим системам.

Основные положения топологической грубости динамических систем. Ввиду ограниченности объема данной публикации, остановимся на некоторых основных положениях теории и метода топологической грубости, основы которых заложены в работах [8, 17, 18].

В многомерной постановке рассматривается динамическая система (ДС) n -го порядка:

$$\dot{z}(t) = F(z(t)), \quad (2)$$

где $z(t) \in R^n$ - вектор фазовых координат, $F - n$ - мерная дифференцируемая вектор-функция.

Система (2) называется топологически грубой по Андронову – Понтрягину в некоторой области G , если исходная система и возмущенная система, определенная в подобласти \tilde{G} , области G :

$$\dot{\tilde{z}} = F(\tilde{z}) + f(\tilde{z}), \quad (3)$$

где $f(\tilde{z})$ – дифференцируемая, малая по какой либо норме $\|\cdot\|$, n – мерная вектор-функция, являются ε – тождественными в топологическом смысле.

Системы (3) и (2) ε –тождественны, если существуют открытые области D, \tilde{D} в n – мерном фазовом пространстве также, что $D, \tilde{D} \subset \tilde{G} \subset G$

$$\exists \varepsilon, \delta > 0 :$$

если	$\ f(\tilde{z}) \ < \delta,$	
	$ df_i(\tilde{z})/d\tilde{z}_j < \delta, i, j=1,2,\dots,n,$	
то	$ \ z\ - \ \tilde{z}\ < \varepsilon,$	
или	$(\tilde{D}, (3)) \equiv (D, (2)),$	(4)

иначе, разбиение областей \tilde{D} и D траекториями систем (3) и (2) ε – тождественны.

Если (4) не выполняется, то система (2) негруба по Андронову-Понтрягину.

Топологическая структура динамических систем определяется особыми траекториями и многообразиями типа особых точек, особых линий, замкнутых траекторий, притягивающих многообразий (аттракторов).

В работах [8, 17, 18] на основе понятия грубости по Андронову-Понтрягину предложены основы «метода топологической грубости» на базе меры грубости в виде числа обусловленности. $S\{M\}$ – матрицы M - нормированной матрицы приведения системы к каноническому диагональному (квазидиагональному) виду в особых точках фазового пространства. Здесь же, впервые введены понятия максимальной грубости и минимальной негрубости на отношениях пары δ и ε .

Условие достижимости максимальной грубости и минимальной негрубости в окрестности особых точек фазового пространства определяется следующей теоремой, доказанной в работах [8, 18].

Теорема 1. Для того чтобы динамическая система в окрестности гиперболической особой точки (z_0) была максимальна грубой, а в окрестности негиперболической – минимально негрубой, необходимо и достаточно иметь:

$$M^* = \operatorname{argmin} C\{M\},$$

где M - матрица приведения линейной части A системы (2) в особой точке (z_0) к диагональному (квазидиагональному) базису, $C\{M\}$ число обусловленности матрицы M .

Очевидно, число обусловленности $C\{M\}$ как меру грубости можно использовать для кусочно-гладких динамических систем, рассматривая совокупную грубость по областям гладкости системы, если особые точки не находятся на границе этих областей. Следует отметить, что для негладких систем, используя какую-либо обобщенную производную из негладкого анализа при определении матрицы линейной части, можно обобщить эту меру грубости.

Для предельных циклов, в работе [19] введена мера грубости периодических движений с периодом T в виде числа обусловленности C_T по матрице монодромии $X(T)$ этих движений

$$C_T = C\{M(T)\}; M(T)A(T) = X(T)M(T),$$

где $A(T) = \operatorname{diag}\{\mu_i, i=1, n\}$, μ – мультипликаторы (собственные значения) матрицы $X(T)$, T – период колебаний цикла.

Заметим, что аналогичную меру грубости можно ввести и для приводимых нестационарных линейных систем, рассматривая в качестве $X(T)$ матрицу P приведенной системы.

Теоретические результаты «метода топологической грубости», полученные в работах [8, 17-22], позволяют управлять грубостью динамических систем, соответствующая теорема сформулирована и доказана в работах [8, 18]. При этом, управление ищется в классе систем с обратной связью на условиях невырожденной разрешимости матричного уравнения Сильвестра.

Метод топологической грубости также позволяет определять бифуркации динамических систем на основе критериев, разработанных в работах [8, 19-21]. Более того, метод представляет возможности прогнозирования бифуркаций, а также управления параметрами бифуркаций. В работе [8] доказана соответствующая теорема.

Теорема 2. Для того чтобы в области G многомерной ($n > 2$) ДС при значении параметра $q = q^*$, $q \in R^p$ возникла какая-нибудь бифуркация топологической структуры, необходимо и достаточно, чтобы:

- либо 1), в рассматриваемой области G , ДС существуют негиперболические (негрубые) особые точки (ОТ), или орбитально-неустойчивые предельные циклы (ПЦ), для которых имеет место равенство

$$C\{M(q^*)\} = \min \sum C_i \{M(q)\}, \quad i = 1, \dots, p, \quad (5)$$

где p – количество ОТ или ПЦ в области G ,

- либо 2), в области G ДС, имеются какие-либо грубые ОТ или ПЦ, для которых выполняется условие

$$C\{M(q^*)\} = \infty. \quad (6)$$

Замечание 2. Тип бифуркации зависит, во-первых, от того, какое из условий (5) или (6) выполняется, во-вторых, от того, какая особая траектория – ОТ или ПЦ, удовлетворяет этим условиям. Так, например, хаотические колебания («странные аттракторы»), возникающие из-за потери симметрии, происходят, когда условию (5) удовлетворяют ОТ, а хаотические колебания, возникающие через последовательности бифуркаций удвоения периода, происходят в том случае, когда условию (5) отвечают ПЦ.

Заключение. В работе рассмотрены основные этапы развития теорий чувствительности, робастности и грубости динамических систем. Приведены основные положения теории и метода топологической грубости систем, разработанной автором данной работы. Дана библиография основных публикаций автора, в которых получены фундаментальные результаты в области теорий чувствительности, робастности и грубости динамических систем в целом и синергетических систем в частности. Приложения метода к синергетическим системам и хаосу использованы для исследований многих систем, таких как аттракторы Лоренца и Ресслера, систем Белоусова-Жаботинского, Чуа, «хищник-жертва», Хенона, бифуркации Хопфа и др. [8, 19-22].

Список литературы

1. Боде Г. Теория цепей и проектирование усилителей с обратной связью. – М.: ИЛ, 1952.
2. Cruz J.B., Perkins W.B. A new approach to the sensitivity problem in multivariable feedback system design. IEEE Trans. On Automatic control, 1964, vol. AC-9, No3, P.216-223.
3. Оморов Р.О. Разработка и исследование фотоэлектрических следящих систем малой параметрической чувствительности // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ленинградский ордена Трудового Красного Знамени институт точной механики и оптики. Ленинград, 1985. – 21 с.
4. Розенвассер Е.Н., Юсупов Р.М. Чувствительность систем автоматического управления. – М.: Энергия. 1969. – 264 с.
5. Томович Р., Вукобратович М. Общая теория чувствительности. – М.: Сов. радио, 1972. – 240 с.
6. Ушаков А.В., Оморов Р.О. Оценка потенциальной параметрической чувствительности желаемой динамической модели в задаче модального управления // Известия высших учебных заведений. Электромеханика. 1982. №7. – С. 800-805.
7. Ушаков А.В., Оморов Р.О. Оценка параметрической чувствительности линейных объектов управления по степени их управляемости и

- наблюдаемости // Известия высших учебных заведений. Электромеханика. 1984. № 8. С. 53 - 58.
8. Оморов Р.О. Количественные меры грубости динамических систем и их приложения к системам управления // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики. Санкт-Петербург, 1992. – 188 с.
 9. Харитонов В.Л. Об асимптотической устойчивости положения равновесия семейства систем линейных дифференциальных уравнений // Дифференц. уравнения. 1978. Т.14. № 11. – С. 2086-2088.
 10. Поляк Б.Т., Цыпкин Я.З. Робастная устойчивость линейных систем // Итоги науки и техники. Сер. Техническая кибернетика. Т.32.М.: ВИНТИ. 1991.-Т.32. – С. 3-31.
 11. Неймарк Ю.И. Робастная устойчивость и D-разбиение // Автоматика и телемеханика. 1992. №7 – С. 10-18.
 12. Оморов Р.О. Робастность интервальных динамических систем. I.Робастность непрерывных линейных интервальных динамических систем // Теория и системы управления. 1995. №1. - С. 22-27.
 13. Оморов Р.О. Робастность интервальных динамических систем. II.Робастность дискретных линейных интервальных динамических систем // Теория и системы управления. 1995. №3. - С. 3-7.
 14. Пуанкаре А. О кривых определяемых дифференциальными уравнениями / Пер. с франц.; Под ред. А. А. Андронова. - М.; Л.: Гостехиздат, 1947. – 392 с.
 15. Андронов А.А., Понтрягин Л. С. Грубые системы // Докл. АН СССР, 1937. – Т. 14. - №5. - С. 274- 250.
 - 16.Аносов Д.В. Грубые системы /Топология, обыкновенные дифференциальные уравнения, динамические системы: Сб. обзорных статей. 2. К 50-летию института (Труды МИАН СССР.Т. 169). – М.: Наука, 1985. – С. 59-93.
 17. Оморов Р.О. Оценка грубости управляемых динамических систем // Изв. вузов. Электромеханика. 1990. №7. С. 81 – 87.
 18. Оморов Р. О. Максимальная грубость динамических систем // Автоматика и телемеханика. -1991. - №8. – С. 36-45.
 19. Оморов Р. О. Мера грубости динамических систем и критерии возникновения хаотических колебаний и бифуркаций в синергетических системах // Синтез алгоритмов стабилизации систем: Межведомств. сб. Вып. 8. Таганрог, 1992. С. 128 - 134.
 20. Оморов Р. О. Синергетические системы: проблемы грубости, бифуркаций и катастроф// Наука и новые технологии. 1997. № 2. С. 26 - 36.
 21. Оморов Р. О. Метод топологической грубости: Теория и приложения. I. Теория // Изв. НАН КР. 2009. №3. С. 144 - 148.
 22. Оморов Р.О. Топологическая грубость синергетических систем // Проблемы управления и информатики. 2012. № 2. С. 5 – 12.

УДК 33.68

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СОБСТВЕННОСТЬ В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕВОЛЮЦИИ «ИНДУСТРИЯ 4.0» И ПОКАЗАТЕЛИ ИННОВАЦИОННОГО ИНДЕКСА КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

¹Р.О. Оморов, ²Н. Роман

¹*Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж.Жеенбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

²*Кыргызский экономический университет им. М. Рыскулбекова*

Аннотация. Рассматриваются вопросы интеллектуальной собственности, четвертой промышленной революции «Индустрия 4.0» и показатели инновационного индекса Кыргызской Республики, представленные в исследованиях Глобального инновационного индекса - ГИИ. Приведены сравнительные исследования показателей различных стран мира, в частности стран СНГ.

Ключевые слова: *Интеллектуальная собственность, инновация, экономика знаний, четвертая промышленная революция, интернет вещей, глобальный инновационный индекс, показатели инновационного индекса.*

INTELLECTUAL PROPERTY IN THE CONDITIONS OF INDUSTRIAL REVOLUTION "THE INDUSTRY 4.0" AND INDICATORS OF THE INNOVATIVE INDEX OF THE KYRGYZ REPUBLIC

¹R.O.Omorov, ²N. Roman

¹*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science named after J.J.
Jeenbayev NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

²*Kyrgyz University of Economics M. Ryskulbekova*

Summary. Questions of intellectual property, the fourth industrial revolution "the Industry 4.0" and the indicators of the innovative index of the Kyrgyz Republic presented in researches of the Global innovative index - GII are considered. Comparative researches of indicators of various countries of the world, in particular the CIS countries are given.

Keywords: *Intellectual property, innovation, economy of knowledge, fourth industrial revolution, Internet of things, global innovative index, indicators of the innovative index.*

Введение. В современный период развития Кыргызской Республики одним из рычагов стабилизации и подъема экономики является активизация инновационной деятельности во всех ее сферах. При этом в условиях глобализации мировой экономики все больше передовых стран постиндустриального общества вступают в качественно новое состояние –

«интеллектуальной экономики» или «экономики знаний», базой которой являются инновации и интеллектуальная собственность (ИС) [5]. Поэтому, для развития конкурентоспособной экономики в рыночных условиях, Кыргызская Республика также должна всемерно развивать инновационную деятельность в стране с широким использованием интеллектуальной собственности [6].

«Экономика знаний» или «интеллектуальная экономика» - современное состояние экономики передовых стран постиндустриального общества, в которых главным источником благосостояния и социально-экономического развития становятся не природные ресурсы, а творческие достижения людей: идеи и основанные на них ИС и инновации [1-7]. По разным источникам, рост экономик стран (прирост ВВП), которые в полной мере реализовали состояние «экономики знаний», на 70-80% определяются продукцией отраслей экономики, относящихся к индустрии ИС и инноваций [1, 3 - 7].

На торговлю правами на объекты интеллектуальной собственности приходится все большая часть международного товарооборота. Так, известно, что мировая торговля лицензиями на право использования промышленной собственности в период с 1990 по 2010 г.г. увеличилось в среднем более чем на 12 % ежегодно.

Темпы роста индустрии интеллектуальной собственности динамично возрастают, опережая темпы роста мировой экономики. Так, например, средняя годовая динамика роста общемирового количества выданных патентов на изобретения в период 1990 – 2010 г.г. составляет более 4 %, а по процедуре Международного договора о патентной кооперации (РСТ) ежегодный рост более 10 % и в 2017 году достиг более 240 тысяч заявок на изобретения РСТ.

Рост количественных показателей объектов интеллектуальной собственности приводит и к увеличению стоимости интеллектуальной собственности в хозяйственном обороте. Последнее связано с тем, что интеллектуальная собственность является основным элементом инновационной составляющей экономики. Охрана результатов интеллектуальной деятельности, которые выражаются интеллектуальной собственностью, обеспечивают производителю высокотехнологичной продукции защиту от недобросовестной конкуренции, давая возможность выстраивать коммерческие отношения по передаче прав на интеллектуальную собственность с получением материальной выгоды, позволяя хозяйствующим субъектам иметь успех на рынке. В развитых странах доходы от использования и продажи прав на интеллектуальную собственность составляют существенную часть национального дохода. По разным оценкам экспертов доля высокотехнологичной продукции в общем экспорте произведенной продукции за последние годы составляет во Франции, США, Великобритании и Японии более 20 %, а в Южной Корее более 30 %.

Интеллектуальная собственность играет важнейшую роль в развитии наукоемкой экономики, повышении производительности труда, энергосбережении и обеспечении экологической безопасности.

Новые проблемы в охране и защите интеллектуальной собственности возникают в связи с «Четвертой промышленной революцией», о котором обозначено на Всемирном экономическом форуме в Давосе (ВЭФ, 2016) [8]. Утверждается, что эта промышленная революция является продолжением текущей третьей или «цифровой» и произойдет в последующие 20-25 лет в мировой экономике и промышленности.

В работе рассмотрены вопросы интеллектуальной собственности в условиях четвертой промышленной революции («Индустрии 4.0»), а также Глобального инновационного индекса (ГИ).

Четвертая промышленная революция. Как известно, первая промышленная революция определила использование энергии воды и пара для *механизации* производства. Движущей силой второй промышленной революции явилось *электричество*, которое привело к созданию массового производства. Третья промышленная революция основывалась на *электронике и информационных технологиях, приведших к созданию автоматизированного производства и цифровой экономики*. Четвертая промышленная революция является развитием третьей «цифровой», начавшейся с середины XX – столетия.

Четвертая революция выражается слиянием технологий, размыванием границ физических, цифровых и биологических сфер, в развитии робототехники, виртуальной экономики и искусственного интеллекта. За четвертой промышленной революцией закрепился термин «Индустрия 4.0». Перемены, вызываемые «Индустрией 4.0» это не простое развитие «цифровой» экономики, а существенно новые перемены в производстве и экономике. При этом выделяют три основные причины, характеризующие «Индустрию 4.0», а именно: 1) скорость, с которой происходят перемены; 2) размах (масштаб) перемен; 3) системный характер их последствий. Мобильные устройства с высоким быстродействием и огромной емкостью памяти, широкими возможностями доступа к базам данных и знаний, предоставляют многим миллионам и миллиардам их обладателей невообразимые возможности преобразований их деятельности.

В «Индустрии 4.0» возникает, так называемый «Интернет вещей (англ. Internet of Things, IoT)» - вычислительная сеть физических объектов («вещей»), оснащенных встроенными технологиями для контроля, связи и управления. В будущем технологические инновации в таких областях, как искусственный интеллект, робототехника, IoT, 3D печать, нанобиотехнологии, новые материалы, хранение энергии и квантовые вычисления приведут к революционным прорывам в эффективности производства и производительности труда. Еще одно название будущей экономики – «интеллектуальная экономика» и «интеллектуальное производство» («умная фабрика»).

В условиях «Индустрии 4.0» новое значение приобретают права интеллектуальной собственности (ИС). Многие экономисты и специалисты патентного дела считают, что верховенство в правовых отношениях при этом останутся за правами ИС. Так, известный экономист Пол Донован считает [8], что «Важность закона возрастает в четвертой промышленной революции потому, что экономика, вероятно, во все большей степени станет виртуальной, а торговля в области ИС, будет вытеснять торговлю физическими продуктами. Соответственно, охрана прав ИС будет приобретать все большее значение, как средство стимулирования инноваций и вознаграждения за усилия новаторов. Здесь нет ничего нового – кроме того, что значимость идеи может возрасти по отношению к стоимости физического продукта. Экспортер может отказаться от продажи компьютерного кода в страну, где нет гарантии надежной охраны прав собственности на этот компьютерный код. Отсутствие правовой защиты может оказаться барьером для торговли».

Но очевидно, что многие законодательные акты стран в области ИС, получают изменения, связанные с условиями «Индустрии 4.0». Также с большой вероятностью можно ожидать изменений и в международной договорной базе, более того, следует ожидать появлений новых договоров в области ИС, подобных договорам ДАП и ДИФ в области авторского права и смежных прав, учитывающих условия Интернет [6].

Глобальный инновационный индекс – GI. В последние годы экспертами инновационной деятельности высокого уровня ведутся интенсивные исследования глобального инновационного развития в мире, которые организованы и координируются совместно тремя авторитетными организациями и институтами – Всемирной организацией интеллектуальной собственности (ВОИС), Мировой школой бизнеса (INSEAD) и Корнельским университетом (JONSON). Эти организации с 2009 года ежегодно издают результаты исследований в виде книг под названием Глобальный инновационный индекс на английском языке (The Global Innovation Index, сокращенно - GI).

В исследованиях GI 2018 рассматриваются 126 стран по 108 показателям [7-10].

Существуют 4 группы стран по их величине доходов: страны с высокими доходами – HI; страны со высокосредними доходами – UM; страны с низкосредними доходами – LM; страны с низкими доходами – LI.

В GI 2018 первые 10 стран рейтинга это следующие – Швейцария, Нидерланды, Швеция, Великобритания, Сингапур, США, Финляндия, Дания, Германия и Ирландия, которые конечно же относятся к странам группы HI. Необходимо отметить, что Швейцария многие годы в рейтинге GI занимает первые места, а Сингапур как правило входит в Топ-5 в этом рейтинге, также следует подчеркнуть, что первая десятка или Топ-10 по составу из года в год почти не меняется. Наибольший прогресс в рейтинге GI 2018 принадлежит Нидерландам, которые сделали скачок на 7 позиций вверх с 9 места в GI

2016, на 2 место в рейтинге. В группе HI всего 47 стран, UM - 34, LM - 30, а в группе LI 15 стран.

В ГИ 2018 страны СНГ и Грузия обладают следующими рейтингами: Украина – 43 (LM); Российская Федерация – 46 (группа UM); Республика Молдова – 48 (LM); Грузия – 59 (LM); Армения – 68 (LM); Казахстан – 74 (UM); Азербайжан – 82 (UM); Беларусь – 86 (UM); Кыргызстан – 94 (LM); Таджикистан – 101 (LM). Две страны СНГ – Узбекистан и Туркменистан в исследованиях ГИ 2018 не представлены, но по данным ГИ 2015 Узбекистан занимает 127 место из 141 страны мира и относится к группе LM. Данных по Туркменистану в исследованиях ГИ не имеются, но следует ожидать, что Туркменистан относится к группе стран UM.

Из стран СНГ и Грузии ни одна из них не относится к группе HI; группе UM относятся – Россия, Казахстан, Азербайжан и Беларусь, возможно Туркменистан; группе LM относятся – Грузия, Армения, Кыргызстан, Республика Молдова, Таджикистан Узбекистан и Украина, а в группе LI, стран СНГ нет.

Классификация по доходности стран проводится по годовому доходу (ВВП) на душу населения по паритету покупательской способности (PPP\$). По ГИ 2018, по странам СНГ и Грузии данные по доходам следующие (в долл. США): Российская Федерация – 27 тыс. 834.1; Казахстан – 26 тыс. 252.1; Азербайжан – 17 тыс. 492.4; Беларусь – 18 тыс. 930.8; Грузия – 10 тыс. 747.1; Армения – 9 тыс. 455.9; Украина – 8 тыс. 713.0; Республика Молдова – 5 тыс. 660.7; Кыргызстан – 3 тыс. 667.5; Таджикистан – 3 тыс. 212.0. При этом номинальные значения годовых доходов на душу населения отличаются от приведенных выше паритетных по покупательской способности в среднем в три раза, например по данным ГИ 2016, минимальная кратность для Армении в 2,4 раза, а максимальная кратность для Украины в 3,72 раза. Для Кыргызстана эта кратность составляет 2,96 раза.

Рассматриваемые группы показателей: 1) Институциональные (10 показателей); 2) Человеческий капитал и исследования (15); 3) Инфраструктура (13); 4) Рыночные условия (12); 5) Преимущества бизнеса (18); 6) Производство знаний и технологий (17); 7) Творческое производство (16).

В заключение, приведем некоторые данные по Кыргызской Республике по показателям ГИ 2018.

Годовой доход на душу населения по паритету покупательской способности – 3 тыс. 667,5 \$ (группа LM).

Годовой ВВП PPP\$ – 22,6 млрд.\$.

Глобальный инновационный индекс – 94 место из 126.

В целом, исследования ГИ наглядно показывают, что в условиях рыночной экономики только при инновационном развитии с использованием достижений науки, техники и творчества возможно социально-экономическое развитие с конкурентными преимуществами для экономики страны.

Список литературы

1. Блинников В.И., Дубровская В.В., Сергиевский В.В. Патент: от идеи до прибыли. - М.: Мир, 2002. – 333 с.
2. Введение в интеллектуальную собственность. – Женева: ВОИС, 1998. – 652 с.
3. Гарри Ф. Речь по случаю вступления в должность Генерального директора 22 сентября 2008 г. – Женева: ВОИС/ www.wipo.int, 24.09.2008. – 5 с.
4. Идрис К. Интеллектуальная собственность – мощный инструмент экономического роста / Пер. с англ. – М.: Роспатент, 2004. – 450 с.
5. Мухопад В.И. Интеллектуальная собственность в мировой экономике знаний. – М.: РГИИС, 2009. – 256 с.
6. Оморов Р.О., Роман А. Введение в интеллектуальную собственность в Кыргызской Республике. Изд. 2-е. – Бишкек: Илим, 2016. – 388 с.
7. Оморов Р.О., Роман Н. Инновационный индекс Кыргызской Республики в данных ГИ как показатель развития экономики // Изв. НАН КР. -2016. - №4. – С. 5-8.
8. Elena Holodny. Fourth Industrial Revolution great for lawyers // Mar. 3, 2016 / [http:// www.patent-kravets.ru/referaty-tekushhix-zarubezhnyx-publikacij/innova...](http://www.patent-kravets.ru/referaty-tekushhix-zarubezhnyx-publikacij/innova...) 13.06.2017.
9. Global Innovation Index, 2009 – 2017. – Geneva: WIPO, 2009 – 2017.
10. Global Innovation Index, 2018. – Geneva: WIPO, 2018. – 430 p.

УДК: 539.21:533.12 .04

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО BaCeO_3 , ДОПИРПОВАННЫХ Nd , Sm , Gd

^{1,3}Ю.В. Ермолаев, ²И.В. Хромушин, ³Н.К. Касмамытов

¹Казахский Национальный Исследовательский Технический Университет им. К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан

²РГП «Институт Ядерной Физики», Алматы, Казахстан

³Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж.Жеенбаева НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры и физических свойств керамических образцов BaCeO_3 и $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-x/2}$, где $\text{R} - \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$, которые являлись прекурсорами для их модифицирования облучением ионами инертных газов (Ne , Ar и Kr), кислорода, протонами и электронами. Проведены комплексные исследования методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, терм десорбционной спектроскопии. Выявлены особенности дефектообразования в церате бария в зависимости от вида и энергии ионов.

Ключевые слова: синтез, структура, рентгенография, электронная микроскопия, атомно- силовая микроскопия, ИК-спектроскопия, термодесорбция.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF CERAMIC BaCeO₃, DOPIRED Nd, Sm, Gd

^{1,3}Yu.V. Ermolaev, ²I.V. Khromushin, ³N.K. Kasmamytov

^{1,3}*Kazakh National Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan*

²*RSE "Institute of Nuclear Physics", Almaty, Kazakhstan*

³*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science named after J.J. Jeenbayev NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Abstract. The results of the study of the structure and physical properties of ceramic samples BaCeO₃ and BaCe_{1-x}R_xO_{3-x/2} are presented, where R is Nd³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, which were precursors for their modification by irradiation with ions of inert gases (Ne, Ar and Kr), oxygen, protons and electrons. Comprehensive studies have been carried out using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and thermal desorption spectroscopy. The peculiarities of defect formation in barium cerate depending on the type and energy of ions are revealed.

Keywords: synthesis, structure, X-ray diffraction, electron microscopy, atomic force microscopy, IR spectroscopy, thermal desorption.

Введение. Исследования, которые в настоящее время проводятся в области водородной энергетики, связаны, главным образом, с повышением эффективности топливных элементов, одним из основных направлений которых является оптимизация состава мембран и электролитов топливных ячеек путем синтеза новых композитов. Интенсивный поиск подобных электролитов с высокой протонной проводимостью продолжается на протяжении нескольких десятилетий. Многообразие известных в настоящее время твердых протонных проводников обычно классифицируют по рабочим температурам, выделяя низко-, средне- и высокотемпературные протонные проводники.

Каждый класс, с точки зрения их практического использования, обладает определенными достоинствами и преимуществами, но в то же время и специфическими недостатками, сдерживающими их успешную коммерциализацию [1-4]. В качестве материала электролита, работающего в диапазоне высоких и средних температур, предлагается использовать твердооксидные ионные проводники, которые обладают структурой перовскита ABO₃ и проявляют свойство протонной проводимости. [5-6]. Основные требования, которым должен удовлетворять материал электролита – это высокая проводимость и высокая химическая стабильность в отношении диоксида углерода [7].

В твердооксидных протонных проводниках водород не является составной частью химической формулы, его появление в структуре сложного

оксида обеспечивается равновесием с $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -содержащей атмосферой и описывается в рамках квазихимического формализма, как процесс диссоциативного растворения паров воды/водорода. Основным фактором, ответственным за появление протонных дефектов, является наличие вакансий кислорода, поэтому величина протонной проводимости напрямую связана с дефектностью сложного оксида.

Традиционно дефектность в сложных оксидах обеспечивается путем введения акцепторного допанта, редкоземельного иона Re^{3+} [8], например Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} или Y^{3+} . В ходе процесса допирования происходит частичное замещение четырехвалентного катиона в позиции В трехвалентным металлом, которое сопровождается образованием в решетке кислородных вакансий с эффективным зарядом +2. В конечном итоге образовавшееся соединение может быть описано следующей формулой $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}_{1-x}\text{Re}^{3+}_x\text{O}^{2-}_{3-x/2}$. Образовавшиеся кислородные вакансии при определенных условиях могут заполняться гидроксильными группами, и водород, диффундируя по ионам кислорода, обуславливает появление протонной проводимости. Это, так называемое, примесное разупорядочение, которое характерно для высокотемпературных протонных проводников типа цератов и цирконатов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) [9].

Возможен принципиально иной путь модификации свойств уже известных протонных проводников. В работах [10-12] было изучено влияние облучения (электроны, ионы аргона, нейтроны, гамма-излучение) на структуру и свойства высокотемпературных протонных проводников на основе цератов бария и стронция, и обнаружено увеличение концентрации внедренных протонов на облученных образцах. Было высказано предположение, что в результате облучения образуются радиационные дефекты, в частности, кислородные вакансии и, как следствие, имеет место восстановление церия от Ce^{4+} до Ce^{3+} . Такой эффект внешне аналогичен эффекту катионного допирования, но при облучении исключается эффект искажения кристаллической решетки, обусловленный внедрением примесного иона допанта. Следует отметить и возможность изменения электронной подсистемы перовскита при облучении, что также может положительно отразиться на проводящих свойствах материала.

Выполненные нами ранее исследования по влиянию реакторного облучения на бариевые цераты BaCeO_3 выявили сходство эффектов облучения и допирования этих материалов низковалентными катионами [13]. Методом термодесорбционной спектроскопии было показано, что концентрация протонов, внедренных в решетку оксида, растет с ростом степени катионного допирования, а также с ростом дозы облучения. На основании этого было сделано предположение о возможном изменении валентности церия в процессе реакторного облучения. Появление трехвалентного катиона в процессе облучения создает предпосылки для создания новой – радиационной технологии синтеза протонных проводников при облучении перовскитных ABO_3 структур. Практическое использование

реакторного облучения для этих целей затруднено в связи с активацией этих материалов при нейтронном облучении, поэтому был выполнен анализ по выбору вида радиационного воздействия на перовскиты.

Одним из критериев выбора типа частиц для модификации бариевых цератов в данном случае послужило сохранение катионного состава этих материалов после облучения и последующих обработок. В случае облучения нейтронами, гамма квантами и электронами это условие выполняется априори. Из анализа литературных данных и выполненных нами предварительных исследований ожидается, что при облучении ионами кислорода в случае частичного изменения валентности церием стехиометрия $\text{BaCe}^{4+}\text{O}_3$ должна трансформироваться в $\text{BaCe}^{4+}_{1-x}\text{Ce}^{3+}_x\text{O}_{3-x/2}$. Образованные при этом кислородные вакансии, концентрация которых должна составить примерно $x/2$, должны заполниться гидроксильными группами при отжиге на воздухе.

Целью данной работы является изучение возможности синтеза высокоэффективных протонных проводников путем радиационного модифицирования известных перовскитных ABO_3 структур.

1 Синтез твердооксидных электролитов со структурой перовскита ABO_3

1.1 Синтез керамического церата бария

Керамический церат бария синтезирован из шихты, произведенной в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского Отделения Академии Наук России. В качестве исходных компонент для твердофазного синтеза BaCeO_3 и $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$ использовали: BaCO_3 (квалификация «о.с.ч. 7-4»), CeO_2 (квалификация «ЦеО-СС»; содержание основного вещества 99,994 %) и Nd_2O_3 (содержание основного вещества 99,943%).

Подготовленная шихта высушивалась и дважды прокаливалась на воздухе: при температурах 950 С (1 час) и 1150 С (1 час) с последующим растиранием. Для формирования таблеток церата бария из приготовленной шихты использовали стальную пресс-форму (давление $P=200$ МПа). Затем образцы BaCeO_3 спекали на воздухе при температуре 1530 С (4 часа). Образцы с допантом $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$ спекали на воздухе при $T=1450$ С (2 часа).

В итоге были синтезированы керамические образцы со стехиометрией $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-x/2}$, где R – Nd, Gd, Sm, а x – степень катионного допирования, равная 0.0, 0.1, 0.15 и 0.2. Данные образцы имели форму прямоугольных пластин и были предназначены для исследования влияния облучения заряженными частицами на структуру и свойства этих материалов. Наряду с этим изготовлены 5 плотных тонких таблеток (диаметр 15 мм, толщина около 0.4 мм) состава $\text{BaCeO}_3:10\%$ Nd для топливной ячейки.

Синтезированные керамические таблетки прямоугольной формы разрезались на специальном станке на образцы размером $10 \times 5 \times 2$ мм, шлифовались и подвергались отжигу на воздухе при температуре 650°С в течение 8 часов. Приготовленные таким образом образцы подвергали

комплексным исследованием. Такие исследования необлученных образцов синтезированных цератов, наряду с контролем их качества, необходимы для выявления механизмов влияния облучения на данные материалы.

1.2 Контроль качества синтезированных образцов церата бария методом рентгеноструктурного анализа

Методом рентгенофазового анализа проведен контроль качества синтезированных образцов. Установлено, что все синтезированные керамические образцы независимо от допанта характеризуются структурой перовскита и представляют собой гомогенные соединения (рисунок 1). В тоже время в дифрактограммах образцов $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ и $\text{BaCe}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_{2.925}$ после синтеза наблюдали дополнительные слабые рефлексы при $2\theta=23.4^\circ$, которые исчезали после отжига. Такие результаты являются подтверждением необходимости стабилизации состояния и структуры вновь испеченной керамики посредством дополнительного высокотемпературного отжига.

По результатам рентгеноструктурного анализа определены следующие параметры керамики:

- тип кристаллической решетки – орторомбический; пространственная группа симметрии – $R\bar{m}a$; объем элементарной ячейки – $342.22 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
- параметры элементарной ячейки: $a= 6.2271\text{Å}$; $b= 8.7906\text{Å}$; $c= 6.2517\text{Å}$;
- плотность образцов составляла 93% от теоретической.

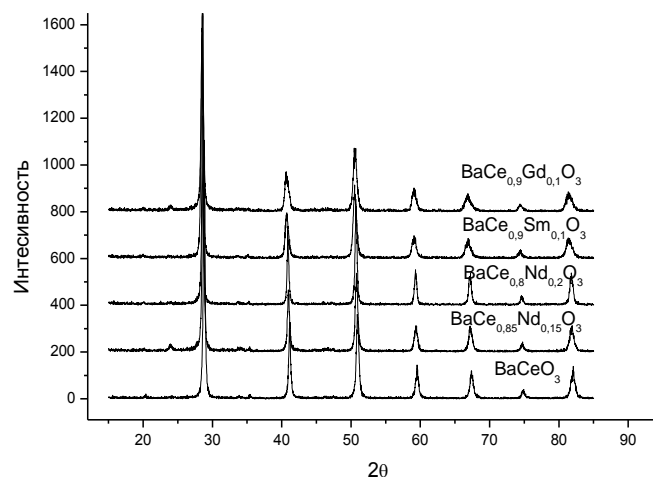


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированного церата бария с разным допантом

В качестве критерия оценки плотности полученной керамики использовалась относительная плотность образцов, т.е. отношение геометрической (кажущейся) плотности к рентгеновской (теоретической). При этом предполагалось, что при замещении ионов Ce^{4+} ионами R^{3+} в качестве компенсирующих дефектов образуются вакансии кислорода $V_o^{\bullet\bullet}$.

2 Экспериментальные методики и оборудование

Исследования структуры и свойств синтезированного церата бария были выполнены с использованием следующих методик и оборудования:

- рентгенофазовый анализ структуры с помощью дифрактометра X'PERT PRO;
- электронно-микроскопическое исследование поверхности и элементный микроанализ с помощью низковакуумного растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LA;
- исследование рельефа поверхности с использованием атомно-силового микроскопа NT-MDT;
- изучение состояния протонов и углеродных примесей методом инфракрасной спектроскопии (Инфракрасный Фурье спектрометр IA-Prestige-21);
- метод EBSD (ДОPE) – дифракции обратно рассеянных электронов был использован для анализа распределения элементов по поверхности;
- термодесорбционная спектроскопия
- импедансная спектроскопия.

Вышеперечисленные методики исследования основаны на использовании стандартного оборудования заводского изготовления, поэтому не требуют детального описания. Кроме изучения структуры и состояния поверхности церата бария были выполнены исследования состояния газовых компонент в решетке церата методом термодесорбционной спектроскопии. Данные исследования проведены на установке газовой выделенной, разработанной и изготовленной в лаборатории радиационной диффузии ИЯФ РК (термодесорбционный спектрометр с рабочим вакуумом 10^{-8} мм.рт.ст.).

3 Исследование структуры и свойств необлученных цератов

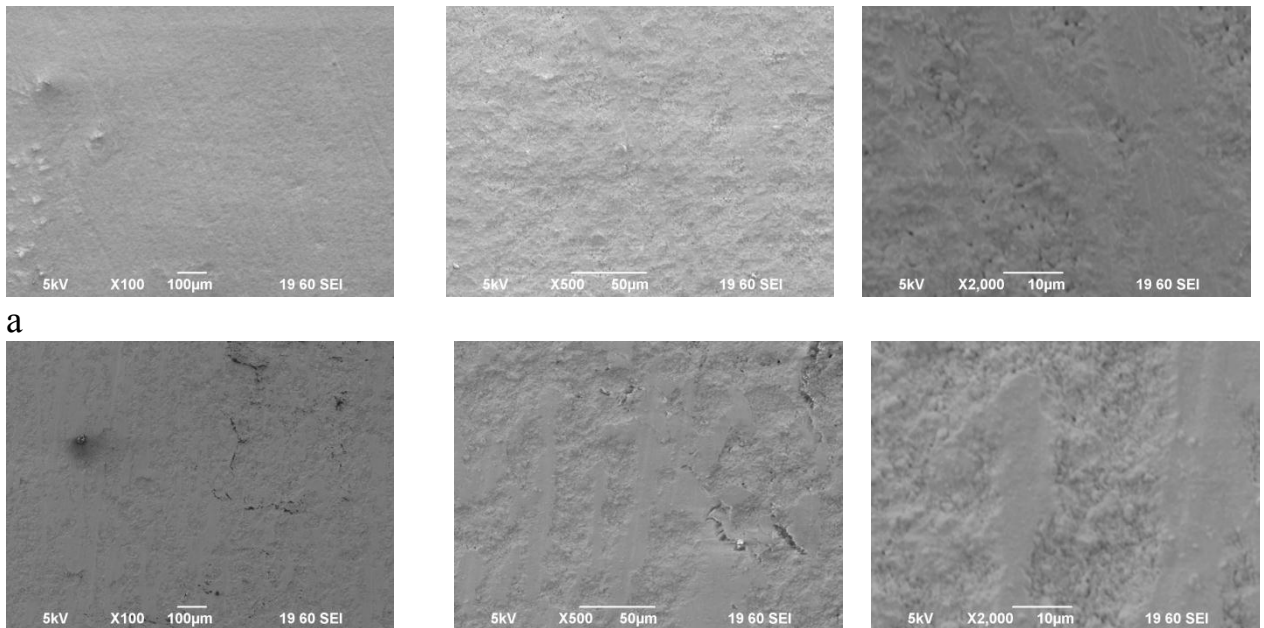
Исследования структуры и свойств необлученного церата выполнены на образцах $BaCe_{1-x}R_xO_{3-x/2}$, где R – Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} . Образцы предварительно отжигали на воздухе при температуре 650 С. Целью такого отжига является дополнительная гомогенизация керамики, а также насыщение церата бария протонами. Рентгенофазовый анализ показал, что, как и ожидалось, после отжига на воздухе перовскитный характер структуры церата сохраняется.

3.1 Электронно-микроскопические исследования

На рисунке 2 приведены электронно-микроскопические снимки поверхности образцов предварительно отожженного на воздухе при температуре 650 С керамического церата бария, недопированного и допированного неодимом, самарием и гадолинием ($x=0.1$). Снимки выполнены при увеличениях, указанных на рисунках.

Из рисунка 2 можно видеть, что размер зерен находится в пределах 1-5 мкм, а поверхность образца местами покрыта тонкой пленкой. Появление пленки на поверхности цератов может быть объяснено присутствием на поверхности материалов оксидов и гидроксидов бария и/или церия. При

этом следует отметить, что поверхности цератов, недопированных и допированных неодимом качественно схожи. В обоих случаях наблюдаются участки сплошности, между которыми имеет место как бы «разрыхление» поверхности.



а

б

а- BaCeO_3 , отжиг 650 С; б- $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{2,95}$, отжиг 650 С.

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности церата бария, недопированного и допированного неодимом ($x=0.1$) после отжига на воздухе при температуре 650 С в течение 7 часов

В случае допирования церата самарием на поверхности наблюдаются отдельные «разрыхленные» участки, причем при среднем увеличении можно констатировать наличие некоторого преимущественного направления данных участков (рисунок 5а). Отдельная поврежденная область при максимальном увеличении содержит мелкозернистую крошку.

На образцах церата, допированного гадолинием и отожженного при 650 С, наблюдается ячеистая структура, состоящая из отдельных зерен размером около 1 мкм (рисунок 5б). При этом поверхность выглядит не рыхлой, а скорее плотной, а границы зерен имеют более светлую окраску. Таким образом, показано, что состояние поверхности существенно зависит от типа катиона допанта.

3.2 Анализ распределения элементов по поверхности образцов методом EBSD

Метод EBSD (ДОРЭ) – дифракции обратно рассеянных электронов был использован для анализа распределения элементов по поверхности образцов, и определения стехиометрии характерных участков. Этот метод позволил оценить качество синтезированных материалов и произвести отбор образцов для дальнейших исследований. В качестве примера на рисунке 3 приведены

распределения церия, бария и кислорода по поверхности образца, полученные этим методом.

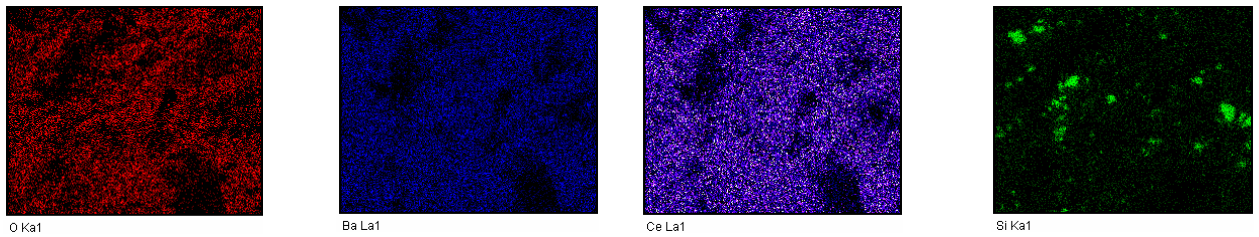


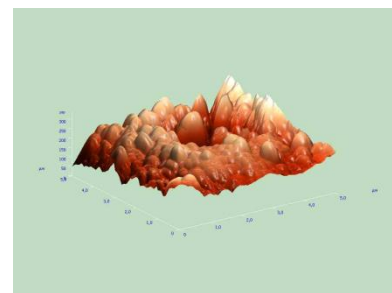
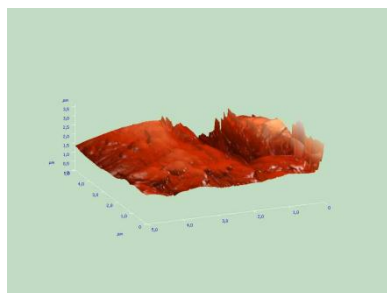
Рис. 3. Распределение кислорода, бария, церия и кремния на поверхности допированного церата бария

Как видно из рисунка 3, на поверхности данного образца присутствует примесный кремний, который, по-видимому, появился при шлифовке образца. Поэтому в данном случае были приняты меры по удалению кремния с поверхности церата

3.3 Исследование рельефа поверхности церата бария методом АСМ

Метод сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) был использован для исследования рельефа поверхности образцов. Данный метод основан на измерении сил взаимодействия между твердотельной иглой (кантилевером) и поверхностью исследуемого объекта [14]. Достоинством метода АСМ считается способность составления карт распределения по поверхности таких параметров, как электростатический потенциал, кулоновский заряд, электрическая емкость, уровень легирования, намагниченность, оптические характеристики, адгезия, твердость и др. Возможность получения трехмерного изображения рельефа поверхности без сложных расчетов, относительная простота интерпретации изображения, высокая разрешающая способность АСМ делают данный метод весьма привлекательным при решении многочисленных задач физики поверхности.

Проведены исследования рельефа поверхности церата бария, допированных редкоземельными металлами (Nd, Sm, Gd) и отожженного на воздухе при температуре 650°C в течение 7 часов. На рисунке 4а-г представлены снимки АСМ для образцов недопированного церата бария (рис.4а) и цератов с различным допантом (рис.б-г).



а

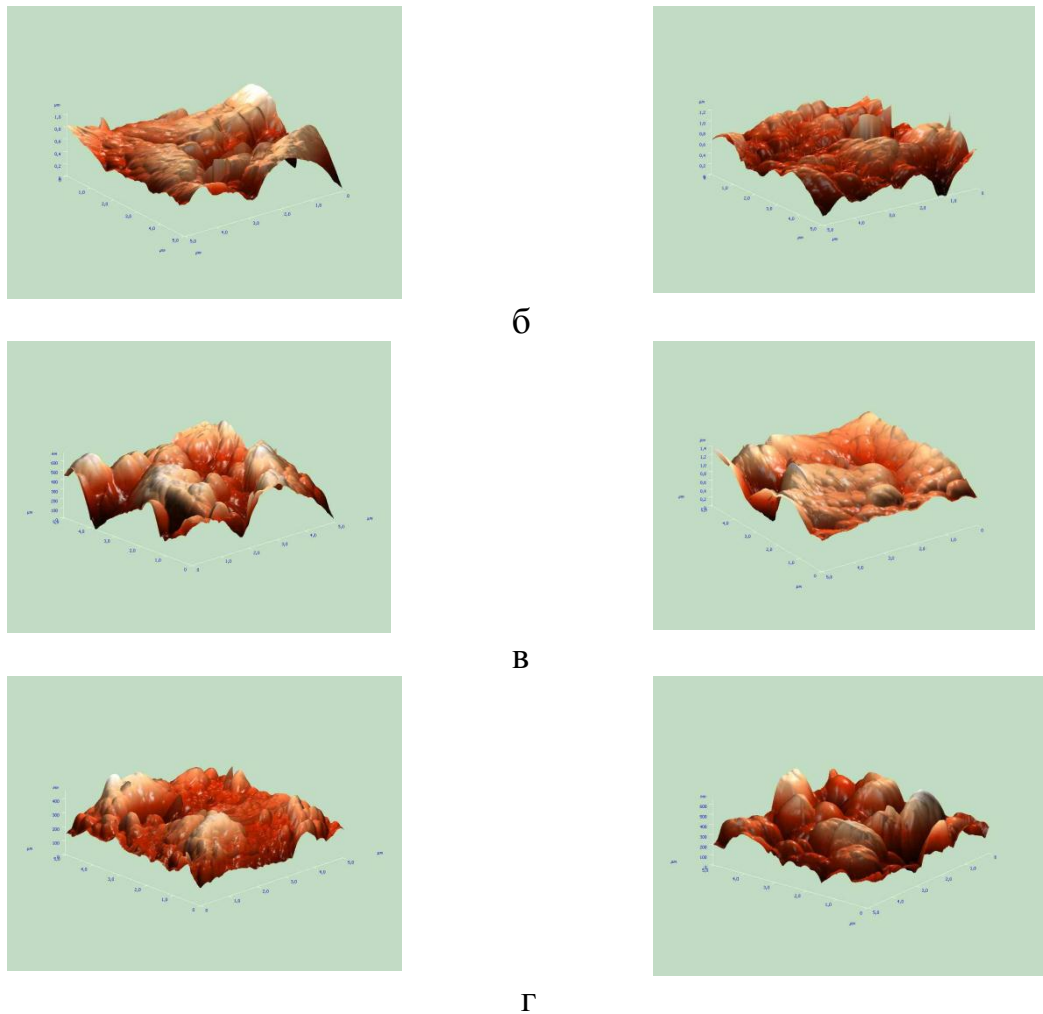


Рис. 4 а-г. Микрофотографии поверхности церата бария с различным допантом, отожженных на воздухе при температуре 650°C (снимки сделаны с помощью атомно-силовой микроскопии с двух сторон плоских образцов): а- BaCeO_3 ; б- $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{2,95}$; в- $\text{BaCe}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2,95}$; г- $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2,95}$.

Масштаб измерений лимитировался максимальным разбросом рельефа, поэтому в некоторых случаях он различается. Разброс рельефа составляет 1-1.5 мкм, причем, как показали исследования, он максимален на недопированном церате и минимален на образцах, допированных гадолинием. Поверхность практически всех образцов характеризуется наличием овальных холмов, которые представляют собой отдельные зерна керамики

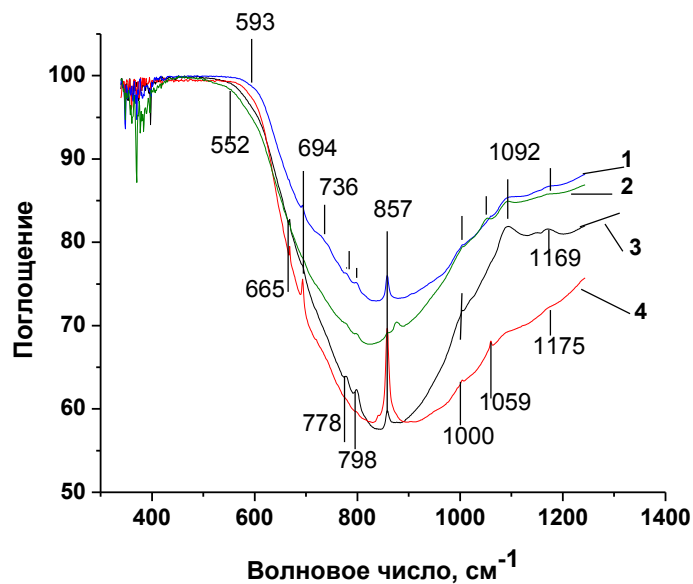
ИК - спектроскопические исследования церата бария

Особое внимание при исследовании протонных проводников уделяется изучению водородно-кислородных группировок, т.е., структур, в состав которых входят протоны. Определить наличие ОН-групп в материале и установить формы их локализации – изолированные, водородно-связанные, в составе молекулы воды, – позволяет метод инфракрасной спектроскопии. Также данный метод полезен при оценке активности протонного проводника в отношении диоксида углерода. На рисунках 8-9 представлены спектры ИК поглощения церата бария $\text{BaCe}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-x/2}$, недопированного и с различным

допантом Nd, Sm, Gd ($x=0,1$), исходного и отожженного на воздухе при температуре 650°C .

Церат бария растирали в порошок и перемешивали с KBr в соотношении 1:10, а затем прессовался в таблетки. ИК спектры регистрировали с помощью инфракрасного Фурье спектрометра IA-Prestige-21 при комнатной температуре в диапазоне частот $380\text{-}4000\text{ см}^{-1}$. Показано, что спектры неотожженных цератов характеризуются наличием полос поглощения примесных компонентов, в частности, карбонатных структур (полосы поглощения в диапазоне $600\text{-}1590\text{ см}^{-1}$). Замечено, что наиболее подвержены карбонизации цераты, допированные гадолинием.

Отжиг образцов на воздухе сопровождался разложением карбонатных структур и исчезновением соответствующих полос поглощения (рисунок 5). Так, в ИК-спектрах отожженных образцов отсутствуют полосы поглощения 857 и 1419 см^{-1} , которые традиционно связывают с наличием карбонатных структур. Полосы поглощения 3500 и $1400, 1570\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными и деформационными колебаниями ОН-групп, соответственно, не претерпевают сколь-нибудь заметных изменений, что свидетельствует о наличии гидроксильных групп, как в исходных, так и отожженных образцах. При этом следует отметить, что на исходной керамике ОН-группы обусловлены преимущественно физически адсорбированными молекулами воды, тогда как в процессе отжига имеет место диссоциативное растворение молекул воды и интеркаляция гидроксильных групп в решетку церата.



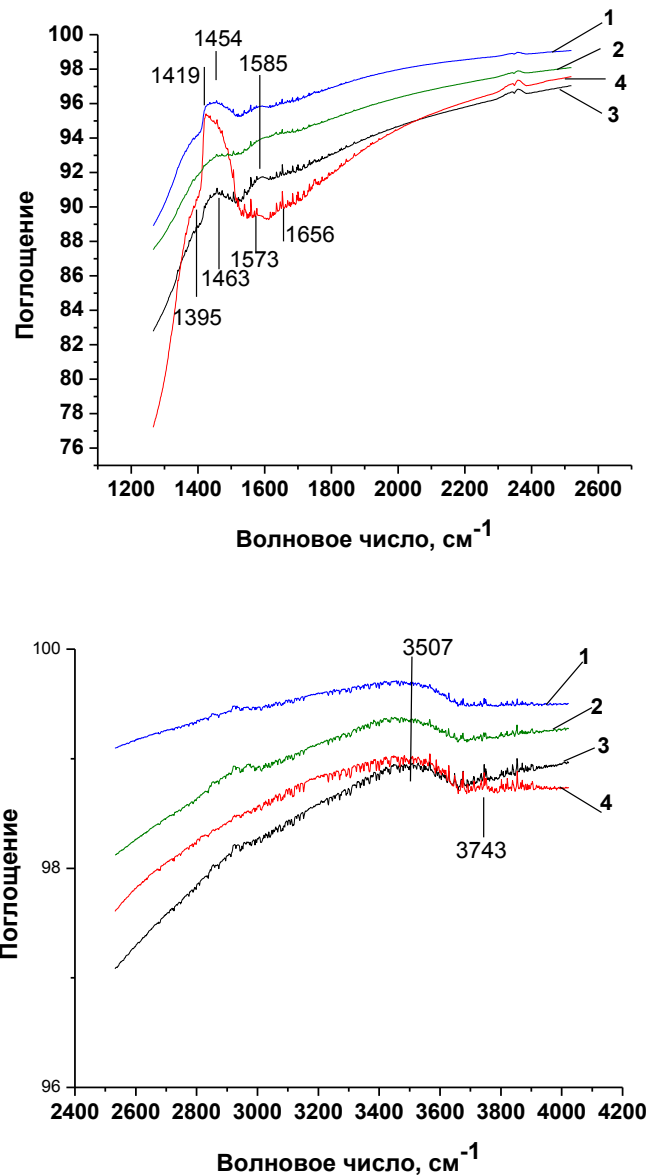


Рис. 5. ИК-спектры поглощения церата бария с различным допантом, после отжига на воздухе при температуре 650°C: 1- спектр (синий) циорат бария без допанта; 2 –спектр (зелёный) от циарата допированного Sm; 3 – спектр (черный) допированный Gd; 4 – спектр от циарата допированного Nd; (x=0.1).

Поглощение в диапазоне 600 см⁻¹ обусловлено колебаниями связи Me–O, а наблюдаемое небольшое смещение максимума в низкочастотную область, вероятно, связано с увеличением порядкового номера (и массы) элемента в позиции «B» в ряду Ce-Nd-Sm-Gd при допировании.

Изучение состояния газовых компонент в перовскитах методом ТДС

Выполнены исследования процессов термодесорбции газов из предварительно отожженного на воздухе церата бария, недопированного и допированного различными катионами – неодимом, самарием, гадолинием (x=0.1).

В случае допированного церата бария установлено, что для всех трех выбранных допантов характерен выход воды, причем количество воды, десорбированной из церата бария, допированного неодимом, почти в 2 раза меньше, чем из цератов, допированных Sm и Gd (рисунок 6 а). При этом выход молекулярного кислорода наблюдали только на церате бария, допированном неодимом (рисунок 6 б).

Известно, что необходимым условием для проявления протонной проводимости в перовскитах ABO_3 является наличие в решетке кислородных вакансий, которые заполняются гидроксильными группами в атмосфере, содержащей пары воды, и протон, диффундируя по ионам кислорода, обеспечивает протонную проводимость. Кислородные вакансии в решетке образуются в результате допирования перовскита низковалентным редкоземельным элементом, т.е., при частичном замещении четырехвалентного элемента в позиции «В» на трех-валентный катион Re^{3+} .

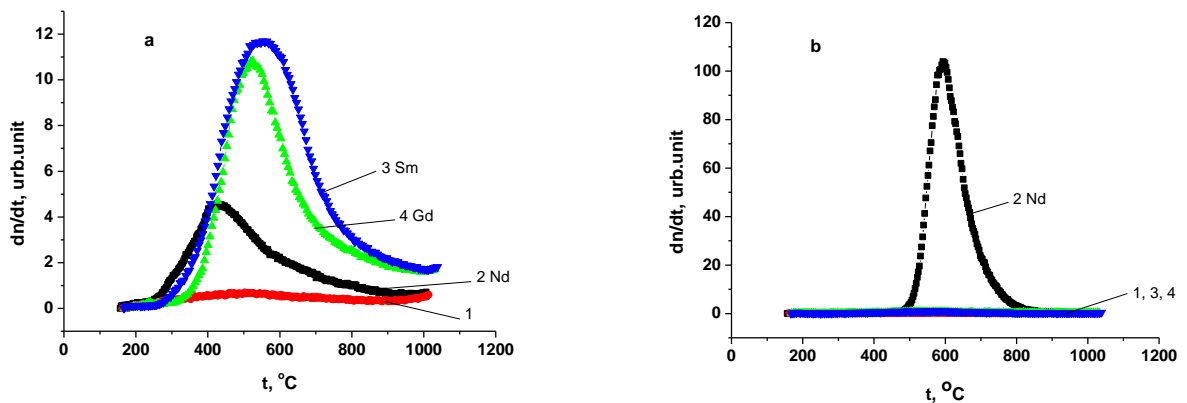


Рис. 6. Спектры выхода воды (а) и молекулярного кислорода (б) из церата бария: спектры 1- (красный) без допанта; 2 –(черный) допированный Nd; 3 – (зелёный) допированный Sm; 4 – (синий) допированный Gd; (x=0.1).

Как показывают исследования, утверждение, что концентрация кислородных вакансий определяется концентрацией катиона допанта справедливо, если валентность допанта однозначно определена и имеет стабильное значение. В работе [15] было отмечено различие в поведении кислородного индекса для церата бария, допированного различными редкоземельными металлами (Y, Yb, Sm, Tb, Nd). При этом было установлено, что в сухой атмосфере значение реального кислородного индекса в церате бария, допированном неодимом, превышает значение ожидаемого, а количество интеркалированной воды (протонов) ниже, чем в случае других допантов (Y, Yb, Sm, Tb).

В работах авторов данного проекта в ходе термодесорбционных исследований церата бария, допированного Nd (x=0.1), наряду с выходом воды была обнаружена десорбция молекулярного кислорода из церата бария $BaCeNdO$, предварительно отожженного на воздухе при температуре 650°C,

тогда как из церата стронция SrCeYO кислород не выделялся. Обнаруженный кислород был назван «сверхстехиометрическим», но причины его появления были неясны [16].

Было высказано предположение, что, вероятно, тип допирующего катиона оказывает такое влияние на количество образующихся кислородных вакансий и, соответственно, количество внедренных гидроксильных групп.

Поскольку кислородные вакансии в перовските ABO_3 образуются только в том случае, когда в позицию «В» вводится 3-х валентный элемент, рассмотрим, какую валентность имеют наши допанты, а также остальные компоненты соединения $BaCeO_3$.

Барий характеризуется стабильной валентностью 2+. Церий в окислительной атмосфере ($P_{O_2} = 1 - 10^{-4}$ бар) также сохраняет свою валентность, равную 4+. Что касается валентности катионов допанта, то считается [17], что Y, Yb, Nd и Sm имеют термодинамически стабильные 3-х валентные состояния. Исследования кислородной не стехиометрии [15] в зависимости от давления кислорода и температуры для одного уровня допирования показали, что для Y, Yb и Sm значение кислородного индекса соответствует ожидаемому и равно $3-x/2$, тогда как в случае Nd наблюдали увеличение кислородной не стехиометрии с ростом P_{O_2} . Такое поведение позволяет предположить, что Nd проявляет смешанную валентность $3+/4+$, что, соответственно, влияет на концентрацию кислородных вакансий. В работе [18] в свое время отмечалось, что Nd может при определенных условиях проявлять валентность 4+. Существование состояния Nd^{4+} , было подтверждено в работе [15] методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии вблизи края поглощения (XANES). Принимая во внимание возможность существования состояния Nd^{4+} , можно объяснить наблюдаемое различие в характере ТД спектров цератов бария с разными допантами. В случае допирования самарием и гадолинием катионы допанта внедряются в позиции «В» с образованием дефектов Sm'_{Ce} и Gd'_{Ce} , при этом в церате образуется $x/2$ кислородных вакансий, которые при отжиге на воздухе заполняются гидроксильными группами. В ходе термодесорбционного эксперимента при нагреве церата бария в вакууме ОН-группы удаляются из решетки в виде воды. В случае, когда в качестве допанта используют Nd, последний образует в позиции «В» два вида дефектов: Nd'_{Ce} и Nd^x_{Ce} [19-21]. При этом уменьшается концентрация кислородных вакансий, а значение кислородного индекса превышает ожидаемое. Однако в ходе ТД эксперимента при нагреве в вакууме Nd^{4+} может перейти в состояние Nd^{3+} . Очевидно, что восстановление Nd должно сопровождаться выделением кислорода в температурной области восстановления, что и наблюдается в экспериментах по термодесорбции. Следует отметить, что количество вышедшего кислорода из образца пропорционально количеству имеющегося в нем четырехвалентного неодима.

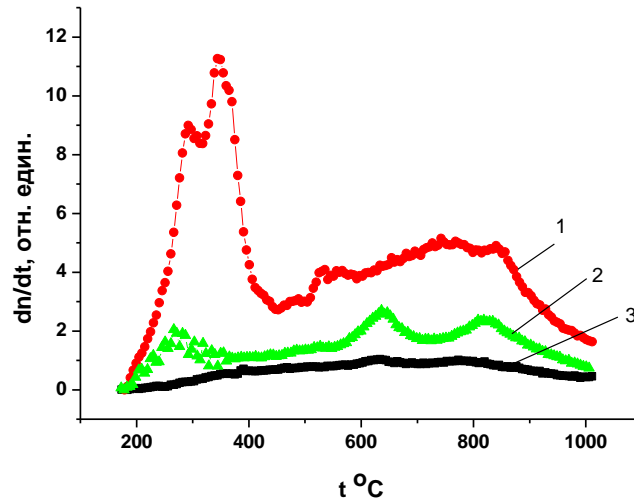


Рис. 7. Спектры выхода диоксида углерода из допированного церата бария, отожженного на воздухе при температуре 650°C: спектр 1 –(красный) циарат бария допированный Nd; Спектр 2 (зеленый) циарат допированный – Sm; спектр 3(черный) допированный – Gd.

В ходе термодесорбционных исследований было показано также, что на недопированном неотожженном церате бария наблюдается некоторое количество воды, которое после отжига на воздухе уменьшается (рис.6, 1). Такое поведение связывают с возможностью частичного восстановления церия $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ при длительной выдержке в лабораторной атмосфере, содержащей пары воды. После отжига в окислительной атмосфере имеет место обратный переход [22].

Установлено, что церат бария, допированный различными катионами, характеризуется различной реакционной способностью по отношению к диоксиду углерода. При этом максимальное количество CO_2 было обнаружено на церате бария, допированном неодимом, где наблюдалось интенсивное выделение диоксида углерода в низкотемпературной области (ниже 400°C). На рисунке 7 представлены спектры выхода диоксида углерода из церата бария с разными допантами. Следует отметить, что ранее при исследовании зависимостей выхода диоксида углерода от степени допирования было показано, что чем ниже уровень допирования, тем больше выделяется CO_2 из церата. Полученные результаты хорошо согласуются с новыми данными.

Заключение

1. Проведены комплексные исследования структуры и свойств образцов необлученных цератов. Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированные образцы представляют собой гомогенные соединения со структурой перовскита. Контроль качества образцов осуществлялся также методом дифракции обратно рассеянных электронов. Электронно-микроскопические исследования позволили выявить особенности формирования структуры поверхности цератов в зависимости от типа

допанта. Методом сканирующей атомно-силовой микроскопии исследован рельеф поверхности образцов с различным допантом. Показано, что поверхность практически всех образцов независимо от допанта характеризуется наличием овальных холмов, которые, вероятно, представляют собой отдельные зерна керамики. Замечено, что разброс рельефа максимален на недопированном церате и минимален на образцах, допированных гадолинием.

2. Исследования цератов методом ИК-спектроскопии показали, что допированные цераты подвержены значительной карбонизации.

3. Изучено влияние типа катиона-допанта на процессы термодесорбции воды, молекулярного кислорода и диоксида углерода из церата бария.

4. Впервые показано, что десорбция молекулярного кислорода наблюдается только из церата бария, допированного неодимом, тогда как цераты, допированные самарием и гадолинием, характеризуются максимальным количеством десорбированной воды.

5. Обсуждается влияние переменной валентности неодима на состояние газовых компонент и концентрацию интеркалированных протонов в допированном церате бария. Сделан вывод о том, что перспективным протонным проводником для использования в качестве рабочего тела топливной ячейки следует считать церат бария, допированный редкоземельными металлами со стабильной валентностью 3+.

Список литературы

- 1 Slade Robert C.T., Singh Narendra. The perovskite-type proton-conducting solid electrolyte $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$ in high temperature electrochemical cells // *Solid State Ionics*. - 1993. – Vol. 61, №1-3. – P. 111-114.
- 2 Kreuer K.D. Strategies in the development of proton conducting oxides for fuel cell applications in ionic and mixed conducting ceramics // *Electrochemical Society*. – 1998. – Vol. PV 97-24. – P. 17-27.
- 3 Shober T. Applications of oxidic high-temperature proton conductors // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 162-163. – P. 277-281.
- 4 Kreuer K.D. On the development of proton conducting materials for technological applications // *Solid State Ionics*. – 1997. - Vol. 97. – P. 1-15.
- 5 Iwahara H., Uchida H., Tanaka S. High temperature proton conducting solids oxide fuel cells using various fuels // *J. Appl. Electrochem*. – 1986. – Vol. 16. – P. 663-668.
- 6 Пальгуйев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 82 с.
- 7 Schober T., Krug F., Schilling W. Criteria for the application of high temperature proton conductors in SOFCs // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 97. – P. 369-373.
- 8 Bonanos N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 145. – P. 265-274.

- 9 Norby T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 125. – P. 1-11
- 10 Tsuchiya B., Morono A., Hodgson E.R., Nagata S., Shikama T. Change in hydrogen absorption characteristic of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ by electron beam modification // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol.179. – P. 909-912.
- 11 Jae-Hwan Kim, Bun Tsuchiya, Shinji Nagata, Tasuo Shikama. Effect of ion beam surface modification on proton conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol.179. – P. 1182-1186.
- 12 Jae-Hwan Kim, Shinji Nagata, Tasuo Shikama and Chang-Yong Kan. Characterization and Performance of Fuel Cells Using $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ Electrolyte Modified by an Ion Beam // *Met. Mater. Int.* – 2012. – Vol.18. – No. 3. – P. 451-455.
- 13 Хромушин И.В., Аксенова Т.И., Жотабаев Ж.Р., Мунасбаева К.К., Корниенко П.А., Тусеев Т. Исследование радиационной стабильности цератов бария и стронция // *Изв. Вузов. Физика*. – 2008. – №11/2. – С. 188-191.
- 14 D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan, F.E.G. Henn // *Solid State Ionics*–1993– Vols. 62-163–P. 279.
- 15 T. Otake, H. Yugami, K. Yahiro, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2003 – Vol. 161. – P.181.
- 16 D. Schneider, M. Gödickemeier, L.J. Gauckler // *J. Electroceram.* – 1997 – Vol. 2. – P.165.
- 17 K. Yashiro, T. Suzuki, A. Kaimai, H. Matsumoto, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, J. Sfeir, J. Van Herle // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol.175. – P.341.
- 18 Baikov Yu.M., Kompan M.E., Nikulin E.I., Stepanov Yu.P., Novak I.I., Aksenova T.I., Khromushin I.V., Bukenov K.D., Berdauletov A.K., Medvedeva Z.V., Volchek B.Z., Uvarov N.F., Gorelov V.P. Well-Known Perovskites (Cerates, Cuprates, Manganates): Problem and Facts; A Review of Nontraditional Approaches // *Ionics*. –2003. – Vol.9. – P. 1-9.
- 19 Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. Willey. – 2005. – 595 p.
- 20 Park S.M., Yoo J.S. Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements // *Anal. Chem.* – 2003. – Vol.75. – P. 455A-461A.
- 21 W. Zając, E. Hanc, A. Gorzkowska-Sobas, K. Świerczek, J. Molenda. Nd-doped $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors for application in conversion of CO_2 into liquid fuels // *Solid State Ionics*. – 2012. – Vol.225. – P.297–303.
- 22 A. Bassano, V. Buscaglia M. Viviani, M. Bassoli, M. T. Buscaglia, M. Sennour, A. Thorel, P. Nanni. Synthesis of Y-doped BaCeO_3 nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol.180. – P.168–174.

УДК 667.7

МОДЕЛЬ РЕАКЦИОННОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

¹Л.О. Сатаев, ²Н.К. Касмамытов, ²Н.Ж. Кайрыев

¹Кыргызский Государственный Университет им. И. Арабаева.,

²Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж.Жеенбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а

Аннотация. В статье предлагается нестационарная модель реакционного спекания пористых изделий на основе порошков кремния, протекающая в среде азота. Данная модель позволяет рассчитывать эволюцию изменения температуры и концентрации азота внутри порошкового кремниевого изделия, а также кинетику реакционного азотирования и другие параметры. Математическая модель включает в себя нестационарное дифференциальное уравнение теплопроводности и непрерывности газа в пористом кремниевом изделии, а также уравнение, описывающее локальное превращение кремния в нитрид кремния.

Ключевые слова: кремний, азотирование, нитрид кремния, модель, дифференциальные уравнения, начальные условия, численное решение уравнений.

MODEL OF REACTION SYNTHESIS OF POROUS SILICON POWDER IN NITROGEN ATMOSPHERE

¹L.O. Sataev, ²N.K. Kasmamytov, ²N.J. Kajryev

¹Kyrgyz State University the name of the I. Arabaeva.,

²The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science named after J.J. Jeenbayev NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui

Abstract. The article proposes a non-stationary single-temperature model of porous silicon powder reactive sintering based products in nitrogen environment. This model allows to calculate the evolution of changes in temperature and concentration of nitrogen inside the silicon powder products, as well as the kinetics of the reaction of nitriding and other settings. Mathematical model includes the time differential equation of heat conduction and continuity of gas in porous Silicon product, as well as the local equation describing the transformation of silicon in silicon nitride.

Key words: silicon, nitriding, silicon nitride, model, differential equations, initial conditions, numerical solution of equations.

Введение. Работы [1-3] посвящены экспериментальной разработке технологии получения реакционно-спечённых нитридо - кремниевых (РСНК) материалов. Опыт показывает, что для получения различных синтезированных изделий РСНК с заданной микроструктурой и физико-механическими свойствами требуется провести множество дорогостоящих

экспериментов по реакционному спеканию при различных режимах (по температуре, времени выдержки, величине давления газа, конфигурации и толщины изделия и др.). Математическое моделирование позволяет установить зависимости характеристик реакционного спекания от внешних параметров и может заменить дорогостоящий эксперимент.

В данной работе разработана нестационарная модель реакционного спекания пористых изделий на основе порошков кремния в среде азота. В отличие от ранее нами разработанных физико-математических моделей (например [4,5]), описывающих формирование нитрида кремния путем реакционного спекания кремния в атмосфере азота, настоящая модель является более точной, поскольку она описывает процесс азотирования, с учетом величины пористости исходных изделий и других параметров.

Постановка задачи. В вакуумной электропечи находится пористое изделие, отформованное методом шликерного литья микропорошков кремния при температуре T_0 . Предполагается, что пористое кремниевое изделие состоит из микрозёрен (частиц) шаровидной формы с радиусом r_g . В момент времени $t=0$ в камеру реактора электропечи, где находятся шликерные пористые изделия, начинается напуск азота. Атомы азота диффундируют внутрь кристаллического микрозерна кремния, и при достижении соответствующей концентрации в ней, при определенной температуре спекания начинают вступать в реакцию с атомами кремния, превращаясь в кристаллы нитрида кремния. Этот кристаллохимический процесс можно записать в виде химической реакции:



Реакция происходит до тех пор, пока все атомы кремния в кристаллической решётке кремния не вступят в реакцию с атомами азота с образованием нового соединения - нитрида кремния. Требуется рассчитать пространственно-временные эволюции, в частности, кинетику превращения кремния в нитрид кремния в среде азота при различных режимах реакционного спекания кремниевого изделия (температуре, временной выдержке, давлении азота) вплоть до образования нитрида кремния по всему объёму изделия.

Температура и давление азота в реакторе рассматриваются как внешний управляющий параметр реакционного спекания и могут изменяться по заданному временному закону. Предполагается, что твердая и газовая фазы внутри пористого изделия находятся в локальном термодинамическом равновесии с одинаковой температурой T .

В модели учитывается ряд процессов явлений переноса, а именно: массоперенос газа сквозь пористую поверхность шликерного изделия; диффузионный перенос молекул азота через поры вглубь кристаллического изделия; неоднородные химические реакции, которые происходят на поверхностях микрозёрен; конвективный и излучательный теплообмен между окружающим газом (азотом) и внешней поверхностью пористого кремниевого изделия; кондуктивный теплоперенос внутри кристаллического

изделия, а также выделение дополнительного тепла за счет экзотермической реакции.

Математическая модель. Для описания эволюции температуры изделия, концентрации азота внутри него и кинетики реакции прямого азотирования используются нестационарные уравнения теплопроводности, непрерывности газа в пористом кремниевом изделии, а также уравнение, описывающее локальное превращение кремния в нитрид кремния [7-10]:

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda_{eff} \nabla T) + Q \cdot \dot{n}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial n}{\partial t} = \nabla(D_{eff} \nabla n) + \dot{n}, \quad (3)$$

$$n_{Si0} \frac{df}{dt} = 3\dot{R}_g. \quad (4)$$

Здесь

$$f = \frac{3n_{SiN}}{n_{Si}}; \quad n_{SiN} = \frac{n_{Si0}}{3} f, \quad n_{Si} = (1-f)n_{Si0};$$

$$n_{Si0} = \frac{(1-\varepsilon_p)\rho_{Si}}{\mu_{Si}} N_A; \quad \dot{n} = -2\dot{R}_g;$$

t - время; T - температура; \dot{R}_g - скорость реакции; D_{eff} - эффективный коэффициент диффузии; ε_p - пористость шликерного изделия; n , n_{Si0} , n_{SiN} - соответственно концентрация азота, начальная концентрация атомов кремния, концентрация нитрида кремния; f - объёмная доля нитрида кремния в изделии; c_p - удельная теплоёмкость при постоянном давлении; ρ , ρ_{Si} - соответственно, плотность азота и кремния; λ_{eff} - эффективный коэффициент теплопроводности; Q - теплота реакции.

Давление газа (азота) вычисляется по формуле

$$p = nk_B T, \quad (5)$$

где k_B - постоянная Больцмана.

Скорость кристаллохимической реакции между кремнием и азотом определяется по выражению [9]:

$$\dot{R}_g = a_s \cdot k \cdot g(f)n, \quad (6),$$

где a_s – удельная поверхность кремния, $g(f)$ – некая степенная функция, зависящая от объёмной доли локального превращения микрозерен кремния в нитрид кремния; k – константа скорости реакции, которая задается по формуле Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R_u T}\right); \quad (7)$$

где E_A – энергия активации, R_u – универсальная газовая постоянная.

Удельная поверхность сквозной пористости порошкового изделия (площадь поверхности сквозных пор в единице объема кремниевого изделия) оценивалась по формуле:

$$a_s = \frac{3(1 - \varepsilon_p)}{r_g}. \quad (8)$$

Явный вид функции $g(f)$ задается в виде степенной функции, которая ранее была обоснована в работе [11] и имеет вид:

$$g(f) = (1 - f)^{2/3} \quad (9)$$

Начальные и граничные условия

Граничные условия задаются по всей поверхности изделия:

$$\begin{aligned} -\lambda_{eff} \nabla T &= h_T (T - T_b); \\ -D_{eff} \nabla n &= h_m (n - n_b); \\ f &= 1. \end{aligned} \quad (10)$$

В частности, когда рассматривается изделие сферической формы, то используя сферической симметрии трехмерную задачу можно свести к одномерной. В этом случае, условия задаются в центре и на поверхности изделия в виде

$$\begin{aligned} r=0: \quad \frac{\partial T}{\partial r} &= 0; \quad \frac{\partial n}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial f}{\partial r} = 0; \quad (\text{условия симметрии}) \\ r=R_p: \quad -\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} &= h_T (T_R - T_b); \quad -D_{eff} \frac{\partial n}{\partial r} = h_m (n_R - n_b); \quad f = 1. \end{aligned}$$

Здесь T_R , n_R и T_b , n_b – соответственно температура и концентрация азота на поверхности изделия и в печи; h_T – эффективный коэффициент теплоотдачи, (Вт/м² К); h_m – коэффициент массоотдачи через поверхность изделия, (м/с).

Начальные условия задаются в виде:

$$t = 0: T(r) = T_0; n(r) = n_0(r) = \frac{P_0}{kT_0}, p_0 \sim 10^{-5} \text{ Па}; f(r) = 0. \quad (11)$$

Физико-химические свойства и коэффициенты явлений переноса вступающих реагентов.

Для проведения численных расчётов требуется знать ряд эффективных коэффициентов теплоотдачи, диффузии и теплопроводности, удельной теплоемкости и другие физико-химические константы. В условиях неизотермичности реакционного спекания следует учитывать их температурные зависимости.

Величину коэффициента теплоотдачи кристаллического кремния и газового азота определяли как сумму конвективного коэффициента теплоотдачи h_k и излучательного коэффициента теплоотдачи h_r . Коэффициент конвективной теплоотдачи вычисляется по классическому выражению числа Нуссельта [12], представляющую собой функцию от чисел Рейнольдса и Прандтля:

$$Nu = 2.0 + 0.6Re^{1/2} Pr^{1/3}. \quad (12)$$

Излучательный коэффициент теплоотдачи вычисляется по формуле:

$$h_r = \frac{\varepsilon\sigma(T^4 - T_b^4)}{(T - T_b)} = \varepsilon\sigma(T^2 + T_b^2)(T + T_b) \quad (13),$$

где ε - степень черноты поверхности изделия, σ - постоянная Стефана – Больцмана, T - температура на поверхности изделия.

Величину коэффициента массоотдачи кристаллического кремния и газового азота определяли с помощью числа Шмидта [12], которая представляет собой функцию от чисел Рейнольдса и Шервуда. Для одиночного сферического пористого микроструктурного кремния число Шмидта определяется по выражению:

$$Sh = 2.0 + 0.6Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (14)$$

Анализ литературных данных показал, что диффузия газа, протекающая сквозь порошковый материал, которая имеет открытую сквозную пористость зависит от следующих факторов. Во-первых, от структурных особенностей формирования порошкового кремниевого материала: величины пористости ε_p морфологии пор, её извилистости, размеров и распределения пор. Во-вторых, от свойств диффундирующего азота: длины свободного пробега молекулы

азота, размера иона азота, концентрации, тепловой скорости, коэффициента диффузии. В случае если величина размеров пор больше по величине в сравнении с длиной свободного пробега молекул газа, то определяющую роль будет играть так называемая «молекулярная диффузия», которая подробно описана в работе [10]. Коэффициент взаимной молекулярной диффузии D_{ij} определяется выражением теории Чепмена-Энскога:

$$D_{ij} = \frac{0,00186T^{3/2}}{p\sigma_{ij}^2\Omega} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (15),$$

где p - давление, M_i, M_j - молярные массы реагентов.

Эффективный диаметр столкновений вычисляется по выражению

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)^{1/2}$$

Безразмерная величина Ω определяется как функция от $k_B T / \varepsilon_{ij}$ [8], где энергия взаимодействия равна $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$.

Таблица 1.

Значения физических характеристик азота, используемые в расчётах.

$d_0, \text{ м}$	$\varepsilon_{ij}, \text{ Дж}$	$\sigma_{ij}, \text{ м}$	$M, \text{ г/моль}$
$3,18 \cdot 10^{-10}$	$71,4 \cdot k_B$	$3,789 \cdot 10^{-10}$	28

В случае, когда диаметр пор будет меньше чем длина свободного пробега молекул газа, то определяющим будет являться кнудсеновская диффузия [12], коэффициент которой определится по формуле:

$$D_K = \frac{4K_0}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

где K_0 - параметр эффективного кнудсеновского течения, который определяется соотношением [11]:

$$K_0^{-1} = \left(\frac{128}{9} \right)^{1/2} \left(\frac{n_d \tau}{\varepsilon} \right) r_g^2 \left(1 + \frac{\pi}{8} \right); \quad (17),$$

где $n_d = \frac{3(1 - \varepsilon_p)}{4\pi r_g^3}$ - число зерен в единице объема твердой кристаллической

фазы кремния, τ - извилистость, ε_p - пористость шликерного изделия, r_g -

средние радиусы сферических микрозёрен, из которого состоит опытный шаровидный образец кремния.

Извилистость τ определяется как $\tau = \varepsilon_p^{-1/3}$.

В численных расчётах мы рассматривали общий случай, т.е. учитывали оба вида диффузии:

$$\frac{1}{D_t} = \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_K}.$$

Эффективный коэффициент диффузии определялся по формуле:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_t \quad (18),$$

Эффективный коэффициент теплопроводности рассчитывался с помощью формулы:

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{3} \left\{ (1 - \varepsilon_p) \lambda_s + \varepsilon_p \lambda_g \right\} + \frac{2}{3} \left\{ \frac{1 - \varepsilon_p}{\lambda_s} + \frac{\varepsilon_p}{\lambda_g} \right\}^{-1}, \quad (19)$$

где λ_g - коэффициент теплопроводности газа, а λ_s - средний коэффициент теплопроводности в кристаллической кремниевой фазе определялась соотношением:

$$\lambda_s = f \lambda_{SiN} + (1 - f) \lambda_{Si} \quad (20)$$

Теплопроводность азота вычислялась в зависимости от температуры и давления соответственно по ниже приведенным формулам кинетической теории газов:

$$\lambda_g = 1,9 \mu c_v, \quad \text{где}$$

$$\mu = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda_0 - \text{вязкость; } \rho = \frac{M}{N_A} n - \text{плотность;}$$

$$c_v = \frac{5 R_u}{2 M}, \quad c_p = \frac{7 R_u}{2 M} - \text{удельные теплоемкости при постоянном объеме}$$

и давлении для двухатомного газа азота;

$$\bar{v} = \left(\frac{8 R_u T}{\pi M} \right)^{1/2} - \text{средняя арифметическая скорость молекул газа;}$$

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} - \text{средняя длина свободного пробега молекул газа;}$$

$d = d_0 \left(1 + \frac{C}{T}\right)^{1/2}$ - диаметр молекулы газа при температуре T ; где $C = -\frac{2W}{3k_B}$;

$W = -4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{\bar{r}}\right)^6$ - потенциальная энергия взаимодействия молекул;

$\bar{r} = 1,25 \cdot n^{-1/3}$ - среднее расстояние между молекулами газа.

Эффективная удельная теплоемкость для пористого порошкового материала вычислялась по формуле:

$$(\rho c_p)_{eff} = (1 - \varepsilon_p)(\rho c)_s + \varepsilon_p (\rho c_p)_g \quad (21),$$

где

$$(\rho c_p)_s = f(\rho c_p)_{SiN} + (1 - f)(\rho c_p)_{Si}.$$

В заключении отметим, что результаты численных расчетов процесса реакционного азотирования порошкового кремния в среде азота на базе вышеприведенной математической модели будут представлены и обсуждены в следующей статье, где будут выявлены взаимосвязи расчётных зависимостей, характеризующие реакционное спекание кремния в среде азота от внешних управляющих параметров.

Выводы

Разработана нестационарная математическая модель реакционного спекания пористого порошкового кремниевого изделия в среде чистого азота. На основе анализа литературных данных определены основные выражения, позволяющие вычислить физико-химические свойства и оценить коэффициенты явлений переноса вступающих в реакцию реагентов в зависимости от температуры, давления пористости и состава.

Список литературы

1. Касмамытов Н.К. Утилизация отходов кремниевого производства. Бишкек: ИФТПиМ, 2010. –236 с.
2. Андриевский Р.А., Спивак И. Нитрид кремния. – М.: Металлургия, 1984. – 130 с.
3. Макаров В.П. Технологические особенности получения большеобъемных изделий из материала на основе нитрида кремния// Сб. научн. тр. Физика. – Вып.3. –Бишкек: КРСУ, 2000. –С.34-41.
4. Касмамытов Н.К., Сатаев Л.О., Кайрыев Н.Ж. Модельные исследования кинетики реакционного спекания полнотелых сферических частиц

- кремния в азоте//Вестник науки и образования Северо-Запада России, 2018. Т.4, №3. С.1-8.
5. Кайрыев Н.Ж., Сатаев Л.О., Касмамытов Н.К. Моделирование процесса реакционного спекания порошков кремния в среде азота// Бишкек: ИФТПиМ НАН КР, Научный журнал физика,- 2015. -№2. –С.31-36.
 6. Касмамытов Н.К. / Реакционное спекание и свойства нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов // Российский научный журнал «Перспективные материалы». – 2011.- №3. – С.208-213.
 7. Моделирование и технология получения керамики на основе кремния/ Под ред. Лелевкина В.М., Каныгиной О.Н. –Бишкек: КРСУ, 2008. –282 с.
 8. Быков Ю.В. и др. Моделирование реакций азотирования и окисления кремния при микроволновом нагреве// Международный семинар «Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики». Бишкек: Изд-во КРСУ, 2005. С. 50–52.
 9. Valipour M.S., Saboohi Y. Modeling of multiple noncatalytic gas–solid reactions in a moving bed of porous pellets based on finite volume method// Heat Mass Transfer, vol.43(9), pp.881–894, 2007.
 10. Nield, D.A.; Bejan, A. Convection in Porous Media. Springer. 2017. -988 p.
 11. Usui T, Ohmi M, Yamamura E (1990) Analysis of rate of hydrogen reduction of porous wustite pellets basing on zone reaction models// ISIJ International, vol.30, pp.347–355, 1990.
 12. Akiyama, T., Takahashi, R. and Yagi, J. Measurements of heat transfer coefficients between gas and particles for a single sphere and for moving beds\\ ISIJInternational, vol.33, pp. 703-710, 1993.
 13. Szekely J, Evans JW, Sohn HY Gas–solid reactions. Academic Press, New York, pp.12-77, 1976.

УДК 667.7:622.7.017.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ФАРФОРОВОЙ КЕРАМИКИ НА БАЗЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

¹Н. Кантай, ²Н.К. Касмамытов, ²А. Календеров

¹ВКГУ им.С.Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан
e-mail: nurgan85@mail.ru

²Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж.Жеенбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а
e-mail: nurkas@mail.ru

Аннотация. В работе методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, локального микрорентгеноспектрального анализа исследованы особенности формирования микроструктуры высоковольтной фарфоровой керамики, а также изучены некоторые их физические свойства при различных температурах обжига.

Ключевые слова: состав керамики, обжиг, фарфоровая керамика, микроструктура, свойства.

THE EFFECT OF ROASTING TEMPERATURE ON THE FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-VOLTAGE PORCELAIN CERAMICS BASED ON LOCAL RAW MATERIALS

¹N. Kantay, ²A.M. Kalenderov, ²N.K. Kasmamytov

¹VKGU named after S.Amanzholov, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan
e-mail: nurgan85@mail.ru

²The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science named after J.J. Jeenbayev NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui
e-mail: nurkas@mail.ru

Abstract. In the work were studied methods of scanning electron microscopy, X-ray structural analysis, local X-ray microscopic analysis, features of microstructure formation of high-voltage porcelain ceramics, as well as some of their physical properties in various roasting reactions.

Keywords: ceramics composition, roasting, porcelain ceramics, microstructure, property

Введение. Электротехнические изделия на основе высоковольтной фарфоровой керамики (ВФК) широко применяются не только для передачи и безопасной эксплуатации электрической энергии, но и применяется в различных отраслях промышленности. В связи с этим на электротехнические изделия ВФК в зависимости от их отрасли применения вводятся определенные требования на механические и электроизоляционные свойства

ВФК, которые должны удовлетворять значениям установленными ГОСТами [1-2]. В настоящее время многие марки ВФК не соответствуют этим требованиям, что приводит к нарушению мер безопасности и возникновению пожаров.

В работе представлял интерес исследовать особенности формирования микроструктуры и изучить основные физические свойства ВФК в зависимости от температур обжига.

Анализ литературных данных [3-5] показал, что при формировании структурно-фазовых состоящих ВФК имеются серьезные несоответствия в понимании фазовой и микроструктурной эволюции ВФК, которые обусловлены рядом внешних технологических факторов, а также многокомпонентностью исходной сырьевой массы керамической композиции.

Мировая практика показывает, что наиболее распространенное сырье, которое стало традиционным в производстве получения керамической массы ВФК, включает следующие три основные фазовые составляющие:

- глинистые минералы (иллиты-каолинитового или монтмориллонитового происхождения);
- плавающие минералы (полевые шпаты, тальк, пегматит);
- кристаллический кварц.

Известно, что в фарфоровой керамической массе ВФК глина с тонкодисперсными размерами частиц, как правило, обеспечивает хорошую пластичность керамической массе. Полевой шпат как более легкоплавкая компонента способствует образованию вязкой жидкости в процессе обжига, которая обволакивает более тугоплавкие компоненты, входящие в состав керамики. Полевой шпат является самой многочисленной минеральной группой в мире, образующей около 60% земной коры, и встречается в магматических, метаморфических и осадочных отложениях в большинстве стран мира [6]. Кварц представляет собой в основном недорогой материал, играющий роль упрочняющего наполнителя в керамической массе при низких температурах обжига, а при высоких температурах обжига он может образовать высоковязкую жидкость.

В производстве фарфоровых электротехнических керамик большое внимание уделяется подбору подходящего минерального сырья, поскольку состав керамической массы предопределяет эксплуатационные свойства конечного продукта ВФК. Для получения керамической массы ВФК с требуемой стеклообразующей фазой важно подобрать необходимое и достаточное количество полевого шпата. Во всех традиционных фарфоровых керамик, кварц используется в качестве компонента, который позволяет уменьшить усадку фарфоровых изделий.

Важно отметить, что, компоненты минерального сырья её химический и фазовый состав, а также их долевого количественное содержание в керамической массе применяемые в производстве фарфора, играют определяющую роль в формировании качественного конечного продукта.

Наряду с этим, в производстве электротехнической керамики большое внимание уделяется снижению температуры обжига фарфоровой керамики. Температурный обжиг известных электро-технических фарфоров обычно проводят при температурах 1300-1350 °С. Для снижения температуры спекания фарфора применяются различные флюсообразующие добавки (природные материалы и производственные отходы). Для этой цели обычно используются флюсы, основанные на природных щелочных алюмосиликатах (полевой шпат, пегматит, перлит, нефелиновый сиенит и т. д.) или карбонаты щелочноземельных металлов.

В данной работе разработан состав керамической массы ВФК на основе минерального сырья Кыргызской Республики. Важно отметить, что керамическая масса на основе минерального сырья Кыргызской Республики позволяет получать ВФК при относительно низких температурах обжига 1150-1200°С, что на 150-200°С ниже температур обжига традиционных электротехнических фарфоров.

Известно, что свойства фарфора зависят от ряда параметров, но одним из определяющих конечные свойства ВФК является формирование в процессе обжига достаточного количества кристаллического муллита. Согласно работы [7], температура обжига фарфора должна быть достаточная для развития процессов образования кристаллов муллита в системе глино-непластиковых флюсов. Другими словами температура обжига фарфоровой керамики должна быть не ниже температуры 1150-1200°С при которых завершаются процессы формирования муллита в ВФК.

Целью настоящей работы является изучение влияния температуры обжига на формирование структуры и физико-механические свойства высоковольтной фарфоровой керамики на основе минерального сырья месторождений Кыргызской Республики.

Экспериментальная часть.

Керамическая масса ВФК приготовлена из четырех различных компонентов: каолина, фарфорового камня, глины и полевого шпата.

Таблица 1

Массовая доля сырья в керамической смеси ВФК и химический состав

Сырье	Доля в ВФК по массе %	Количественное содержание оксидов в сырье, мас. %						
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	N_2O
Каолин	45	48	30	1.28	-	-	-	-
Фарфоровый камень	28	78.7	11.48	1.46	0.41	0.49	2,9	0,39
Глина	20	63.97	20.59	1.76	0.74	0.66	-	2.6
Полевой шпат	7	64	20	0.3	1	0.2	5.5	7.5

В табл.№1 приведен долевой химический состав оксидных компонентов, входящих в каждый сырьевой материал опытных образцов ВФК. Из керамической смеси с массовой долей (45% -каолина, 28% -фарфоровый камень, 20 %- глина и 7% полевой шпат) были изготовлены опытные образцы ВФК в виде цилиндрических дисков для исследования структурообразования и свойств. Предварительно каждый сырьевой материал в отдельности подвергался тонкому измельчению в шаровой мельнице. После помола все четыре компонента сырья взвешивались в определенной долевой пропорции по массе и смешивались между собой. Приготовленная керамическая смесь (масса) подвергалась дальнейшему мокрому помолу. После окончания мокрого помола керамическая смесь повторно просеивалась с помощью набора сит (0,045; 0,063; 0,125; 0, 0,250; 0,500 мкм и 1 мм.). Исследован фракционный состав керамической смеси после помола.

На рис.1. представлена гистограмма распределения частиц по размерам от массового содержания керамической фракции в процентах.

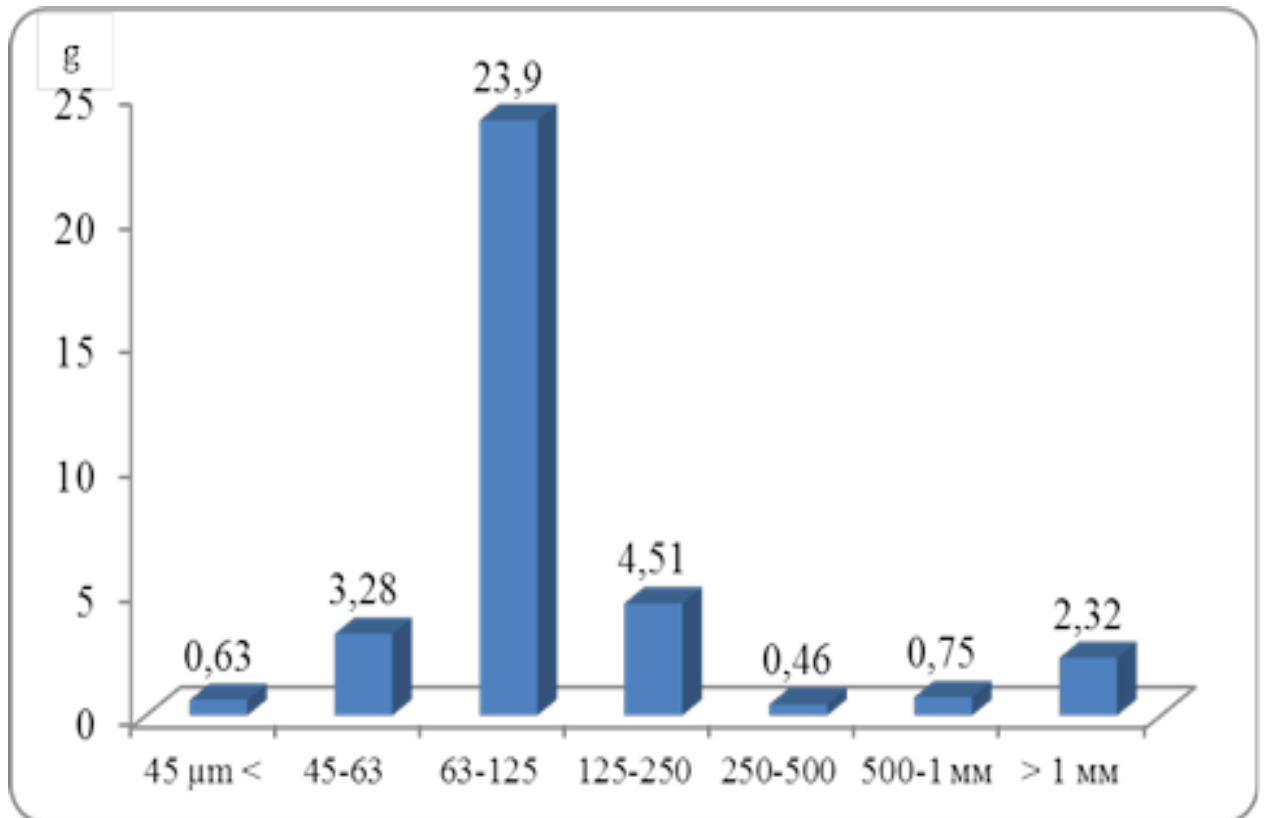


Рис.1. Зависимость гранулометрического состава керамической смеси фарфоровой массы ВФК.

Из рис. 1. видно, что основная масса частиц керамической смеси лежит в интервале размеров 63- 125 мкм и по массе она составляет 66.83%.

С помощью растрового электронного микроскопического анализа выявили, что микроструктура поверхности керамики на изломах (см. рисунок 4. а-f.) состоит из мелких агломерированных гранул различных размеров.

Отметим, что мокрый помол данной керамической смеси осуществляли в требуемой пропорции компонентов согласно табл.1, причём измельчение проводилось при добавлении воды в керамическую смесь до 45% по массе и мололи в шаровой мельнице в течение 2 часов. После завершения помола из барабана шаровой мельницы выливали излишнюю жидкость и глинистую вязкую керамическую массу извлекали в специальный контейнер, после чего керамическая масса проходила процесс завяливания в течении 7 суток для того чтобы повысить пластичность керамической массы.

Образцы для исследования структуры и свойств ВФК изготавливались на гидравлическом прессе. Опытная партия образцов ВФК имела форму удлиненных цилиндров диаметром 18 мм и высотой 120 мм. Изготовленные образцы подвергались заключительной технологической операции – обжигу. Термический обжиг опытных образцов проводили в электропечи. Было проведено десять партий обжига, т.е. каждая партия образцов ВФК обжигались при температурах спекания 700, 900, 1000, 1100, 1150, 1170, 1200, 1230, 1250 и 1280 °С, с выдержкой при этих температурах в течение 30 мин. Средняя скорость нагрева от комнатной до рабочей температуры спекания составляло $v = 2-4$ °С/мин.

Представляло интерес определить W% водопоглощаемость спечённых керамических образцов ВФК по известной методике [8]. Водопоглощаемость образцов ВФК определялось методом их взвешивания на электронных весах ЛВ-210 до и после воздействия кипящей дисцилированной воды на опытные образцы в течение 48 часов.

Водопоглощение воды W% опытных образцов ВФК определяли по формуле (1), а фактическую плотность ρ (кг/м³) по формуле (2),

$$W = \frac{m_1 - m}{m} * 100\% \quad (1)$$

где m_1 – масса образца в насыщенной воде, г;

m – масса образца в сухом виде, г.

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{m}{V} \quad (2)$$

где V – объем образца, см³.

Структурно-фазовые исследования опытных образцов ВФК обожженных при различных температурах спекания осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра XPertPRO с гониометром Philips PW1050 / 70 ($k = 1,540598$) с излучением $\text{Cu } K_{\alpha}$, при высоком напряжении на катоде $U = 40\text{kV}$, силе тока $I = 40 \text{ mA}$. Кроме того, морфологические и фрактографические исследования поверхности изломов спечённых ВФК

проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6400, имеющий приставку микрорентгеноспектрального анализатора. Механическая прочность на изгиб цилиндрических образцов ВФК проводилось в соответствии с ГОСТ 24409-80.

Результаты и обсуждение

На рис.2 представлена кривая зависимости поглощения воды десяти партий опытных образцов ВФК спеченных при различных температурах 700-1280°C, а в таблице 2 приведены их численные значения.

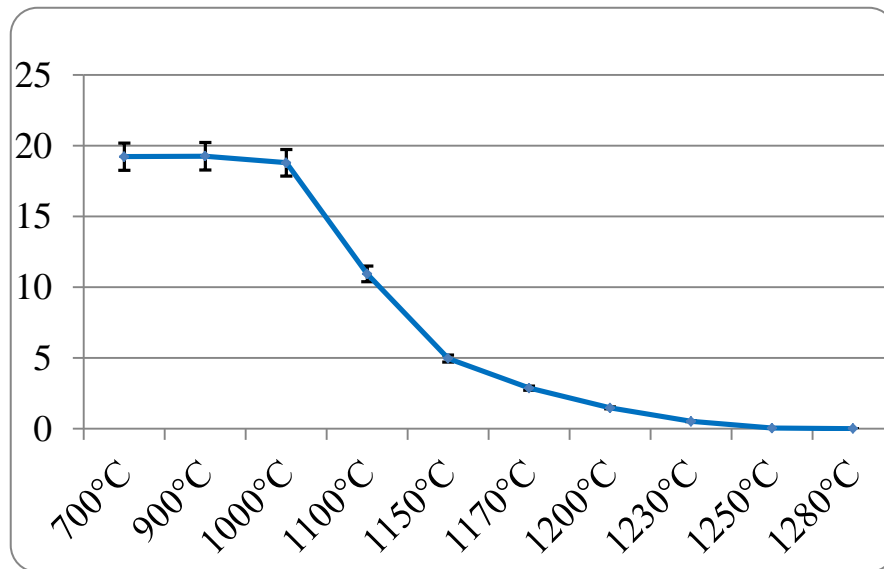


Рис. 2. Кривая изменения водопоглощения опытных образцов ВФК в зависимости от их температур обжига

Видно, что с ростом температуры обжига образцов ВФК при данных температурах спекания водопоглащаемость уменьшается, причём существенно она начинает снижаться при повышении температуры обжига свыше 1000°C. Например, при температуре обжига 1200°C она составляет около 2% , а при температуре обжига 1230°C водопоглащаемость образцов ВФК составляет около 0,5% и при температурах обжига 1250 – 1280°C практически нивелируется до нулевого значения. В таблице 2 представлены значения водопоглащения образцов ВФК при всех экспериментально выбранных температурах обжига.

На рис. 3 показаны изменения значений плотности опытных образцов при различных температурах обжига ВФК. Видно, что начиная с температуры обжига 1000°C плотность образцов ВФК монотонно возрастает до температуры обжига 1230°C. Можно отметить, что в данном интервале температур обжига образцы ВФК подвергаются усадке и соответственно пористость образцов уменьшается, что определенным образом сказывается на значениях водопоглащения.

Таблица 2
Водопоглощение ВФК обожженных при различных температурах

T, °C	700	900	1000	1100	1150	1170	1200	1230	1250	1280
W%- водопо- глощен- ие	19,23	19,26	18,80	10,94	4,97	2,87	1,48	0,52	0,05	0,01

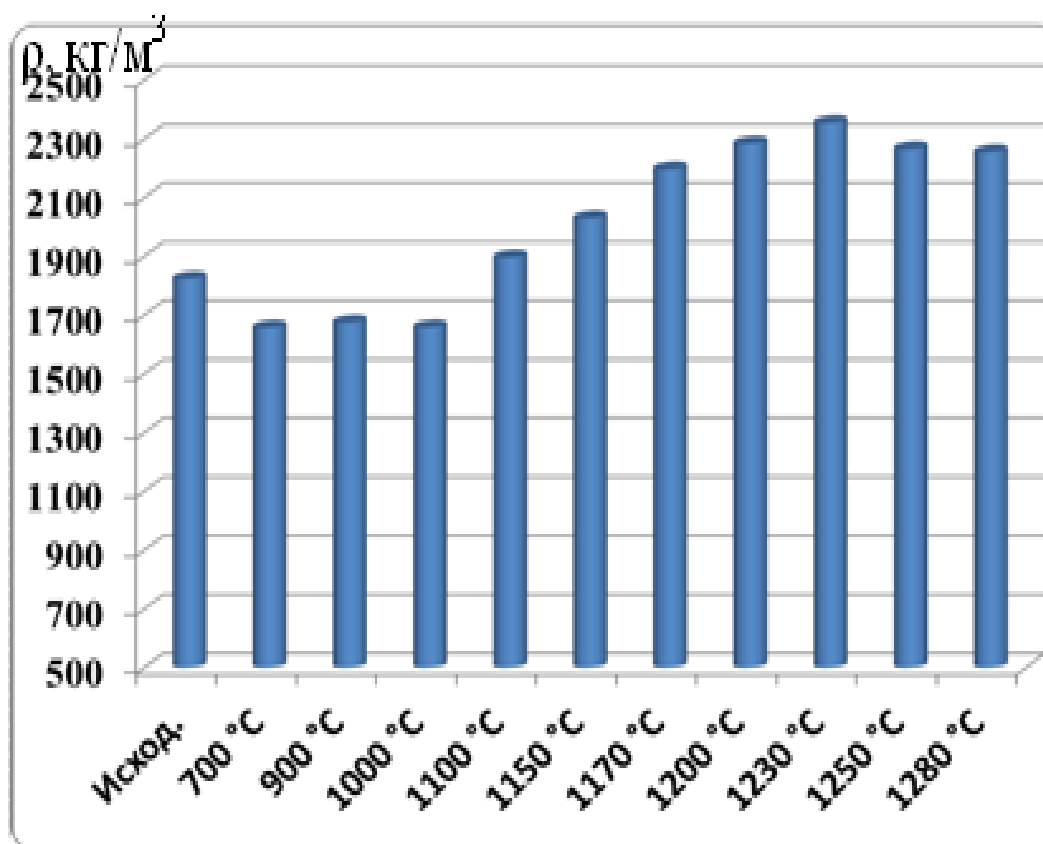


Рис. 3. Плотность спрессованных образцов ВФК до и после температурных обжигов

На рис.4 а-f приведены результаты рентгеноструктурных исследований опытных образцов ВФК полученных при различных температурах обжига. Рентгенограммы, отснятые от обожженных образцов ВФК, представлены последовательно сверху вниз с ростом рабочей температуры обжига 700,1000,1150,1200 и 1250⁰C и одинаковой выдержкой для всех опытных образцов равной 0,5 часа (см. рис.3.). Результаты рентгенофазового анализа (см. рис.4) показывают, что разработанный состав ВФК на базе минерального сырья месторождений Кыргызской Республики после заданных режимов

обжига, т.е. в интервале температур 700-1000° С в основном состоят из моноклинной и орторомбической кристаллической решетки.

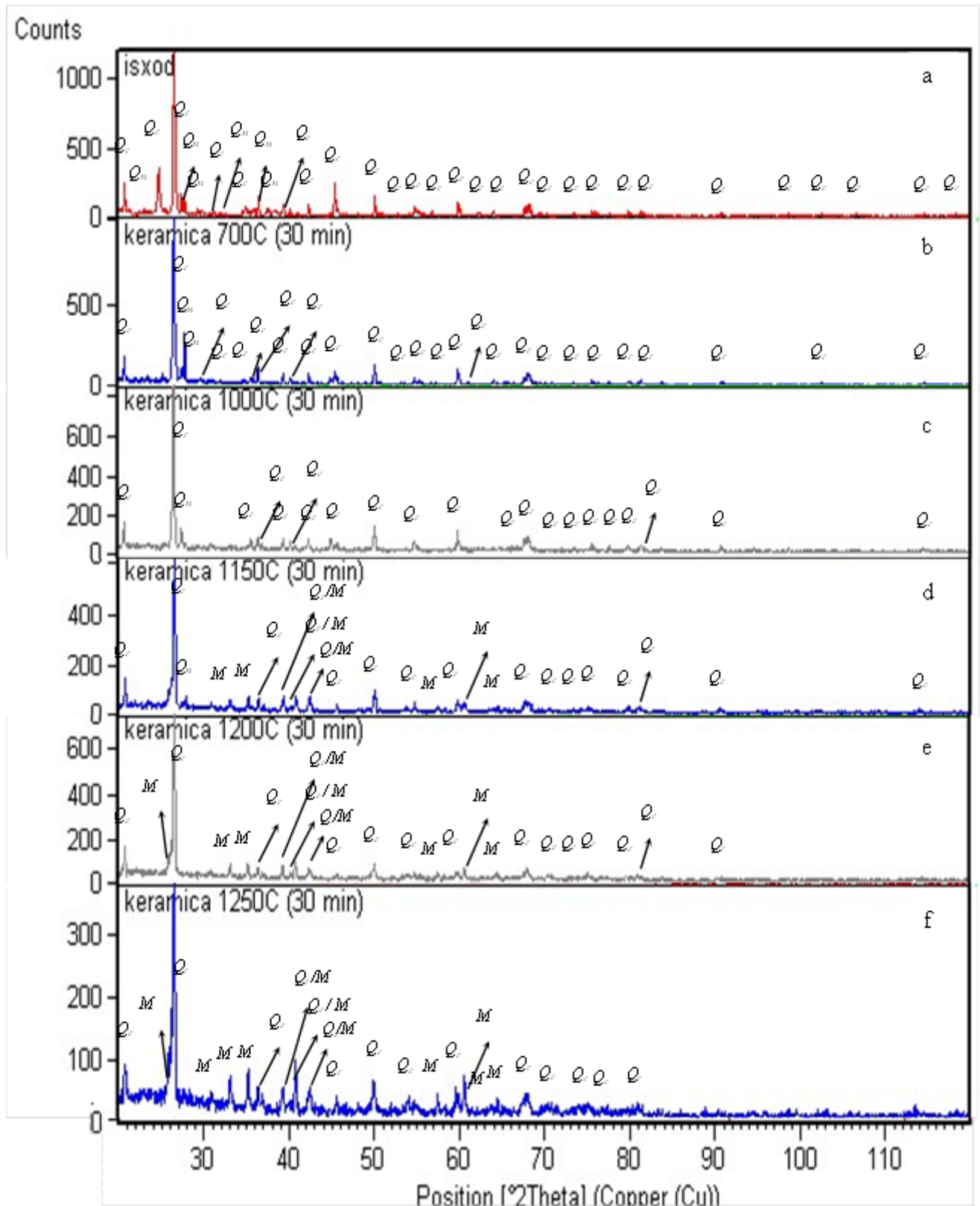


Рис.4.а- Рентгенограммы ВФК обожженных при различных температурах: а-700°С, б-1000°С, с-1150°С, д-1200°С, е-1250°; где Q_Г -SiO₂(гексоганальная), Q_М-SiO₂(моноклинная), М-мулит Al₂Si₂O₁₃(орторомбическая решетка)

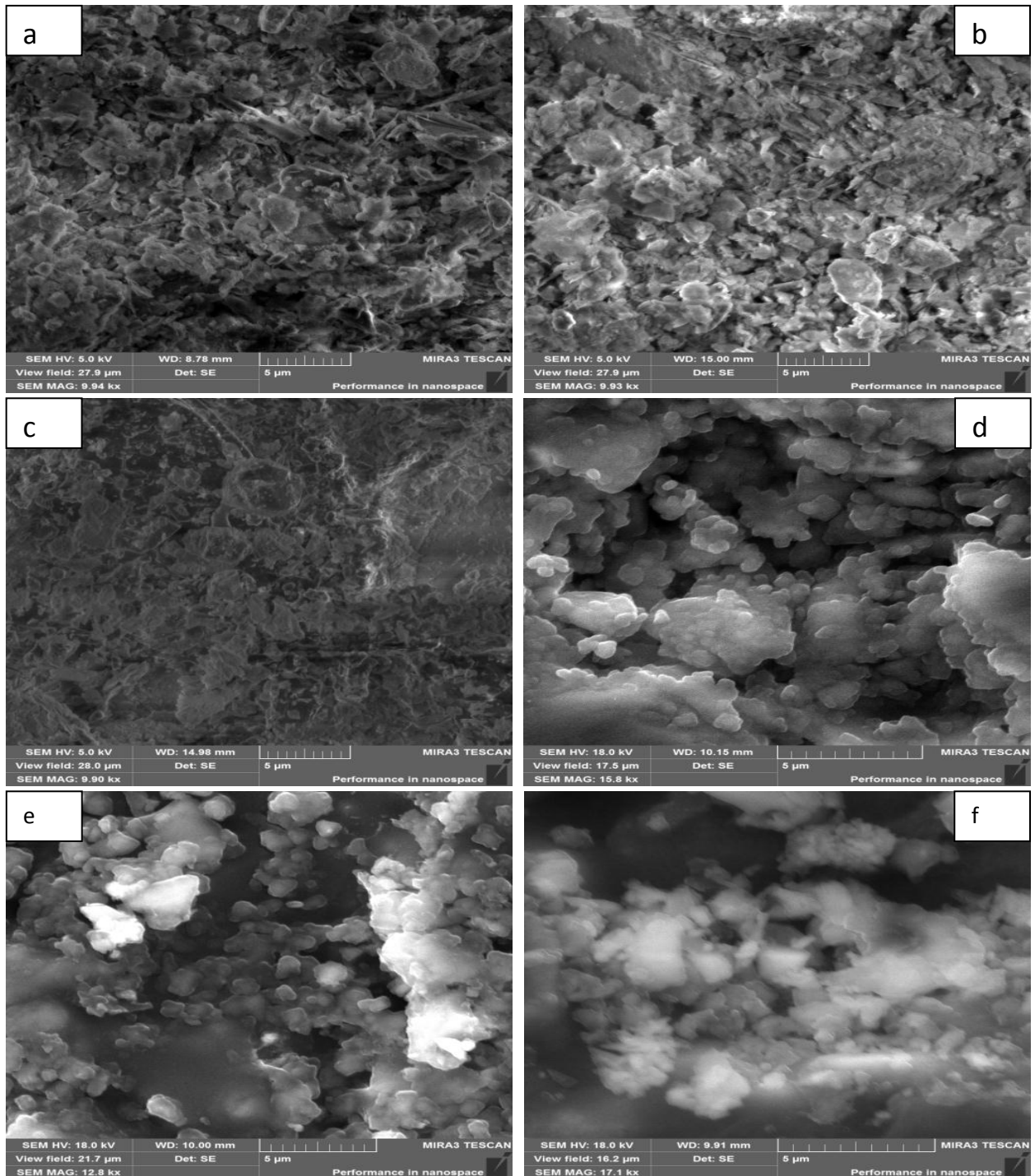


Рис.5. а-ф. Микроструктуры поверхности изломов опытных образцов ВФК при различных температурах обжига: а-до обжига; б-700°C; с-1000°C; д-1150°C; е-1200°C; ф-1250°C

Сравнительный анализ рентгенограмм в зависимости от температуры обжига ВФК показывают, что начиная с температур обжига 1150°C и выше до 1250°C на рентгенограммах ВФК отчетливо просматриваются изменения в интенсивностях некоторых дифракционных максимумов, наряду с этим наблюдаются появление и исчезновения отдельных дифракционных максимумов.

Отметим, что увеличение интенсивности максимумов следует связывать с увеличением количества определенной формирующейся фазы, а именно – муллита.

Фазовый анализ показал, что при температурах обжига 1150-1250°C (см. рентгенограммы рис. 4-d, e, f) в образцах ВФК в основном образуются следующие упрочняющие кристаллические фазы в виде муллита $Al_2Si_2O_{13}$ с орторомбической кристаллической решёткой и кристаллического кварца SiO_2 двух модификаций, а именно гексогональной и моноклинной структуры.

Фрактографический анализ микроструктуры поверхностей изломов ВФК спечённых при различных температурах обжига проведённый с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6400 показал, что с ростом температуры обжига микроструктура изменяется. Видно, что в интервале температур обжига 700 и 1000°C (см. рис. 5, a, b, c) существенных эволюционных изменений в микроструктуре ВФК не наблюдается по сравнению с исходным (до обжига) состоянием. Лишь можно отметить незначительные малые изменения в микроструктуре ВФК по сравнению с исходным при температуре обжига 1000°C, которые вероятно связаны с начальным появлением жидкой фазы в местах сосредотачивания наиболее легкоплавких компонентов. Анализ микрофотографий микроструктуры ВФК обожженных при температурах 1000-1050°C (рис.5,с)показывает образование первичного по морфологии «чешуйчатого», короткопризматического и короткостолбчатого муллита.

Наиболее ярко изменения в микроструктуре ВФК проявляются при температурах 1150°C и выше (см. рис. 5, d, e, f). Видно, что при этих температурах обжига в микроструктуре ВФК появляется жидкая аморфная стекловидная фаза, которая обволакивает более тугоплавкие кристаллические зёрна кварца и муллита, причём с ростом температуры обжига количество жидкой стекловидной фазы в процессе обжига увеличивается. Анализ микроструктуры ВФК показывает, что при температурах обжига 1150- 1200°C в микроструктуре образуется достаточное количество жидкой стекловидной фазы, которая обволакивает более тугоплавкие кристаллы кварца с достаточной смачиваемостью. При данных температурах 1150-1200°C обжига в микроструктуре ВФК не наблюдается существенного коагуляционного роста упрочняющих кристаллических фаз. В априоре можно отметить, что формирование такой микроструктуры (см. рис.5d-f) в ВФК предопределяет достаточно высокие физико-механические свойства ВФК. Также, заметим, что при повышении температуры обжига до 1250 °C в опытных фарфоровых образцах заметно увеличивается количественное содержание муллитной фазы в структуре ВФК по сравнению с температурами обжига 1150-1200°C.

Таким образом, исследования эволюции формирования микроструктуры и свойств ВФК позволило выявить оптимальную температуру её обжига 1150-1200°C для данного разработанного состава керамической массы, которая на 150-200°C ниже температур обжига традиционных классических

фарфоровых аналогов, что позволяет существенно сэкономить энергетические затраты при их получении.

Авторы статьи выражают большую благодарность ведущему инженеру Института физико-технических проблем и материаловедения НАН КР К.Макаевой, в помощи по подбору минерального сырья из различных месторождений Кыргызской Республики и консультации в вопросе их долевого содержания в ВФК, а также сотрудникам ВКГУ им.С.Аманжолова г. Усть-Каменогорска Ж.Сагдолдиной, Б.Рахадиллову в содействии в подготовке материала и их обсуждения .

Выводы:

1. Разработан новый долевого состав керамической массы на базе минерального сырья месторождений Кыргызской Республики, позволяющий получить электротехническую фарфоровую керамику.

2. С ростом температуры обжига образцов ВФК при данных температурах спекания водопоглащаемость уменьшается, причём существенно она начинает снижаться при повышении температуры обжига свыше 1000°C . При температуре обжига 1200°C она составляет около 2% , а при температуре обжига 1230°C водопоглащаемость образцов ВФК составляет около 0,5% и при температурах обжига $1250 - 1280^{\circ}\text{C}$ практически нивелируется до нулевого значения.

3. Показаны изменения значений плотности опытных образцов при различных температурах обжига 1000°C плотность образцов ВФК монотонно возрастает до температуры обжига 1230°C . В данном интервале температур обжига образцы ВФК подвергаются усадке и соответственно пористость образцов уменьшается, что определенным образом сказывается на значениях водопоглащения.

4. Сравнительный анализ рентгенограмм в зависимости от температуры обжига ВФК показывают, что начиная с температур обжига 1150°C и выше до 1250°C на рентгенограммах ВФК отчетливо просматриваются изменения в интенсивностях некоторых дифракционных максимумов, наряду с этим наблюдаются появление и исчезновения отдельных дифракционных максимумов.

5. Анализ микрофотографий микроструктуры ВФК обожженных при температурах $1000-1050^{\circ}\text{C}$ показывает образование первичного по морфологии «чешуйчатого», короткопризматического и короткостолбчатого муллита.

6. Изучены особенности формирования микроструктуры и свойств ВФК, которые позволили выявить оптимальную температуру обжига опытных ВФК. Оптимальная температура обжига для разработанных составов керамических масс ВФК лежит в интервале температур $1150-1200^{\circ}\text{C}$, которая на $150-200^{\circ}\text{C}$ ниже температур обжига традиционных

классических фарфоровых аналогов. Снижение температуры обжига ВФК позволяет сэкономить энергетические затраты при их получении.

Список литературы

1. Chen Li, Wang Jia-Qing. Related problems in ultrasonic detection of porcelain insulator. In: Proceedings of 17th world conference on nonconductive testing, Shanghai, China; 25–28 October 2008.
2. E. Medvedovski Low-temperature sintering of ceramics for the production of low voltage insulators. *Intereram* 1996;45(2):82–6.
3. W. E. Cox, “The book of pottery and porcelain”, Crown [2] P. Rado, “The strange case of hard porcelain”, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 70, 6 (1971) 131-139.
4. S. B. Vasquez, J. C. Valequez, M. J. R. Gausa, “Alumina addition affects elastic properties of electric porcelains”, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 77, 4 (1988) 81-85.
5. W. M. Carty, U. Senapati, “Porcelain raw materials processing, phase evolution and mechanical behaviour”, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 3 (1998) 3-20.
6. A. Vidyadhar, K. Hanumantha Rao, “Adsorption mechanism of mixed cationic-anionic collectors in feldspar-quartz flotation system”, *J. Colloid Interface Sci.* 306, 2 (2007) 195-204.
7. F. Al-Hilli Muthafar, T. Al-Rasoul Kalid. Influence of glass addition and sintering temperature on the structure, mechanical properties and dielectric strength of high-voltage insulators. *Materials and Design* 31 (2010) 3885–3890
8. Martнn-Mбrquez J, Rincyn JMa, Romero M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain, stoneware tiles. *Ceram Int* 2008;34:1867–73.
9. Отчёт научно-исследовательского проекта «Исследование и создание материалов с новыми свойствами» Раздел №5 по теме «Получение высоковольтных керамических материалов на базе местного сырья» // ИФТПиМ НАН КР, лаборатория порошковых материалов. – 2015.- 62 с.
10. N.K.Kasmamyrov, K.K. Makayeva, etc. The composition and microstructure of high-voltage porcelain ceramics based on local raw materials // *Journal of Physics IPTPiM NAS KR.* -2016. - No. 1. -p. 176-182.

УДК: 539.21:533.12.04

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ -Nd, -Sm, -Gd И ОБЛУЧЕНИЯ ПРОТОНАМИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦЕРАТА БАРИЯ

^{1,3}Ю.В. Ермолаев, ²И.О. Хромушин, ³Н.К. Касмамытов

¹Казахский Национальный Исследовательский Технический Университет
им. К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан

²РГП «Институт Ядерной Физики», Алматы, Казахстан

³Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР,
720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры и физических свойств, керамических образцов BaCeO₃ и допированные 10% Nd, Sm и Gd, облученных протонами энергией 1.4 МэВ. Проведены комплексные исследования методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, термодесорбционной спектроскопии. Показано, что протонное облучение приводит к сглаживанию рельефа и стимулирует образование ячеистых структур на облученной поверхности. Впервые показано, что только на недопированном церате бария после облучения протонами наблюдается десорбция молекулярного водорода. В предположении, что его выход контролируется кинетикой первого порядка, определено значение активации десорбции водорода, которое составило 1,9 эВ.

Ключевые слова: синтез, структура, рентгенография, электронная микроскопия, атомно - силовая микроскопия, термодесорбция, церат бария, облучение протонами

INFLUENCE OF -Nd, -Sm, -Gd CATION DOPING AND PROTONE IRRADIATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF BARIUM CERATE

^{1,3}Yu.V. Ermolaev, ²I.V. Khromushin, ³N.K. Kasmamytov

¹Kazakh National Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

²RSE "Institute of Nuclear Physics", Almaty, Kazakhstan

³The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science
and the NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui

Abstract. The results of the study of the structure and physical properties of BaCeO₃ ceramic samples and doped with 10% Nd, Sm and Gd, irradiated with protons of 1.4 MeV energy are presented. Comprehensive studies have been carried out using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and thermal desorption spectroscopy. It is shown that proton irradiation leads to a smoothing of the relief and stimulates the formation of cellular structures on the irradiated surface. It was shown for the first time that desorption of molecular hydrogen is observed only on undoped barium cerate after irradiation with protons. In assumption that its output is controlled by the kinetics of the first order, the value of activation of hydrogen desorption is determined, which was 1.9 eV.

Keywords: *synthesis, structure, X-ray diffraction, electron microscopy, atomic force microscopy, thermal desorption, barium cerate, proton irradiation.*

Введение. Твердооксидные протонные проводники со структурой перовскита ABO_3 являются перспективными материалами для использования в качестве рабочего электролита в топливных ячейках электрохимических генераторов [1, 2]. Такие генераторы напрямую преобразуют химическую энергию топлива, в частности, водорода, в электрическую энергию. Теоретически КПД такого устройства достаточно высок, однако реально себестоимость электроэнергии, вырабатываемой с помощью ЭХГ, довольно высока. Низкая эффективность ЭХГ, главным образом, обусловлена недостаточно высокой проводимостью твердого электролита и его химической активностью в отношении диоксида углерода. Одним из основных направлений повышения эффективности ЭХГ и снижения себестоимости вырабатываемой электроэнергии является оптимизация состава электролитов топливных ячеек путем синтеза новых материалов. Традиционно протонные проводники со структурой перовскита ABO_3 получают путем катионного допирования сложного оксида, в ходе которого происходит частичное замещение четырехвалентного катиона B^{4+} трехвалентным редкоземельным металлом Re^{3+} . Такое замещение сопровождается образованием в решетке кислородных вакансий $V^{..}$. Однако искажение решетки, вызванное введением примесного катиона-допанта, отрицательно сказывается на проводимости материала. В последние годы все чаще предлагается использовать радиационное модифицирование для направленного изменения свойств материалов [3 - 6]. В данной работе предлагается заменить процедуру катионного допирования радиационным модифицированием протонных проводников. Предполагается, что облучение церата бария будет стимулировать образование кислородных вакансий и одновременное восстановление Se^{4+} до Se^{3+} , но при этом исключается возможность искажения кристаллической решетки.

Методика эксперимента

Образцы керамического церата бария $BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-x/2}$, допированного неодимом $x=0.15$, в виде пластинок размером $10 \times 5 \times 1$ мм предварительно отжигали на воздухе при температуре $650^\circ C$ в течение 7 часов. Проведено облучение синтезированного керамического церата бария, недопированного и допированного неодимом, самарием и гадолинием, протонами с энергией 1,4 МэВ и током пучка 1 мкА на ускорителе УСП-2-1 Института ядерной физики (ИЯФ), Алматы до дозы 10^{17} см⁻². Проведены комплексные исследования структуры, рельефа поверхности и состояния газовых компонент в церате бария. Рентгенофазовый анализ керамики был выполнен на дифрактометре X'PertPRO. Морфология и химический состав локальных фрагментов заданных участков поверхности изучены с применением сканирующей зондовой микроскопии (NT-MDT) и растрового электронного микроскопа - микроанализатора JEOL JSM-6490. Исследования форм

локализации протонов, кислорода и углеродных примесей в церате бария выполнены методами термодесорбционной (радиочастотный спектрометр МХ-7304) спектроскопии на оригинальной установке лаборатории радиационной диффузии ИЯФ [4].

Результаты и обсуждение

С целью выбора оптимальных условий модификации церата бария со структурой перовскита выполнено моделирование процессов имплантации протонов в решетку оксида. В случае протонов была выбрана энергия 1.4 МэВ, при которой, как показывают проведенные расчеты, пробег частиц составил около 13.3 мкм и 14.9 вакансий на протон. В качестве иллюстрации на рисунке 1 приведен профиль распределения протонов, полученный с помощью программы SRIM-2013.

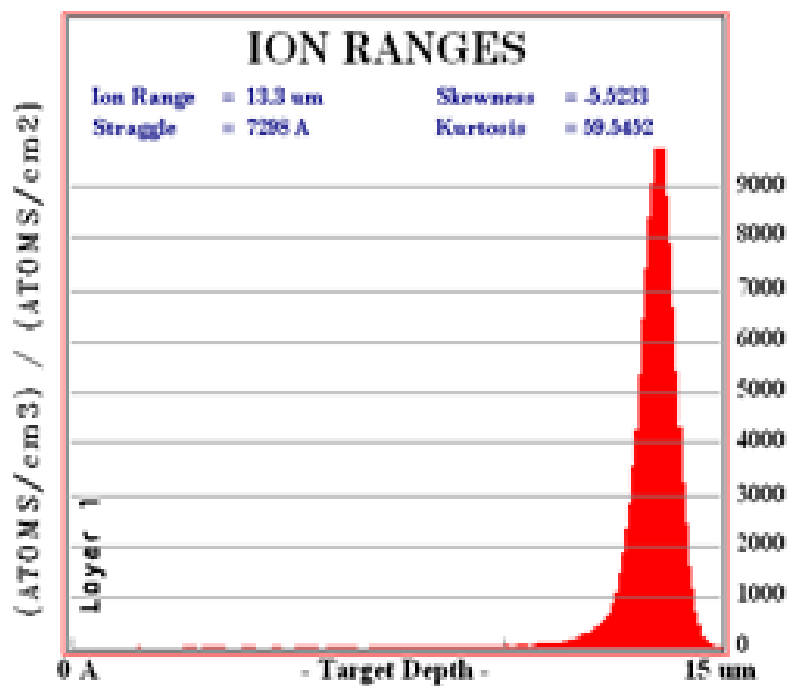
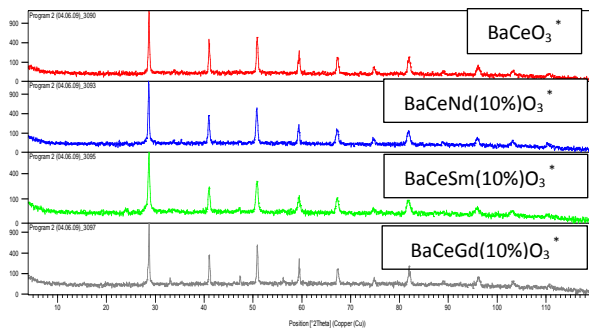
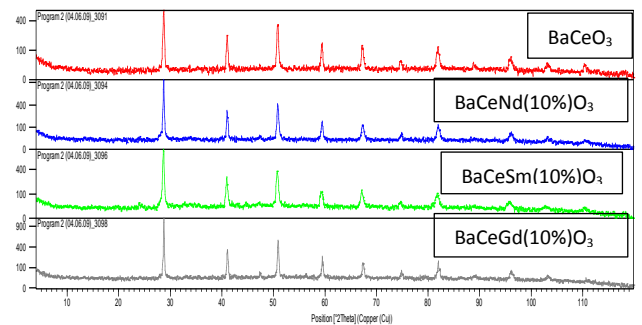


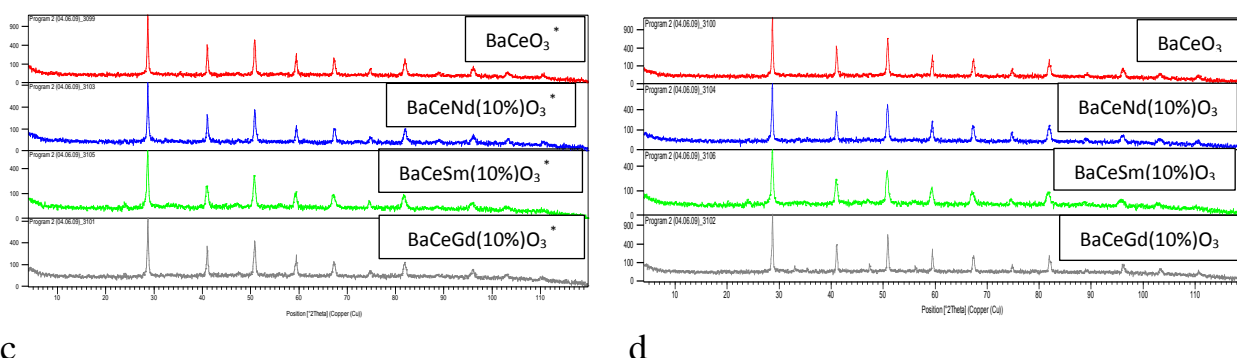
Рис. 1. Профиль распределения протонов в бариевом церате



a



b



а, б - без прокаливания перед облучением протонами; в, г – после отжига при 650°C на воздухе в течение 8 часов перед облучением протонами; (*) – обозначение облученной поверхности образца - а, с. () - без обозначения противоположная, необлученная поверхность - б, д.

Рис. 2.а-д Рентгенограммы образцов церата бария и допированные 10% Nd, Sm и Gd

Таблица 1.
Количество кристаллической и аморфной составляющих в цирцате бария и в цератах бария допированных 10% Nd, Sm и Gd.

Номер рентгенограммы	Состав образца	Количество кристаллической составляющей, %	Количество аморфной составляющей, %
Образцы без предварительного облучения протонами и отжига			
3090	BaCeO ₃ *	77,3	22,7
3093	BaCeNd(10%)O ₃ *	74,6	25,4
3095	BaCeSm(10%)O ₃ *	67,0	33,0
3097	BaCeGd(10%)O ₃ *	56,9	43,1
3091	BaCeO ₃	80,3	19,7
3094	BaCeNd(10%)O ₃	74,0	26,0
3096	BaCeSm(10%)O ₃	65,0	35,0
3098	BaCeGd(10%)O ₃	53,1	46,9
Образцы, отожжённые при 650°C в течение 8 часов перед облучением протонами			
3099	BaCeO ₃ **	57,5	42,5
3103	BaCeNd(10%)O ₃ **	53,0	47,0
3105	BaCeSm(10%)O ₃ **	41,4	58,6
3101	BaCeGd(10%)O ₃ **	42,2	57,8
3100	BaCeO ₃	58,3	41,7
3104	BaCeNd(10%)O ₃	52,5	47,5
3106	BaCeSm(10%)O ₃	48,8	51,2
3102	BaCeGd(10%)O ₃	49,0	51,0

Примечание: * - опытные образцы подвергнутые облучению протонами;
** - опытные образцы, отожжённые при 650°C в течение 8 ч.

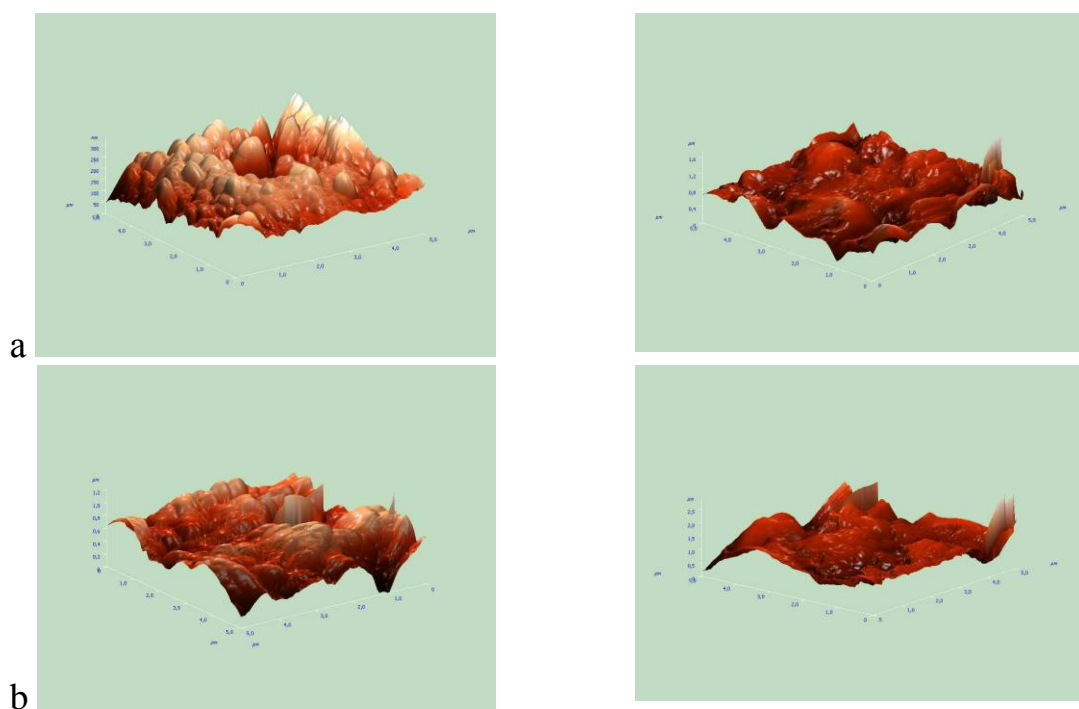
Как следует из рисунка 2, протонное облучение не вызывает существенных изменений в интерференционных максимумах дифрактограмм перовскита для опытных образцов, облученных до указанной дозы.

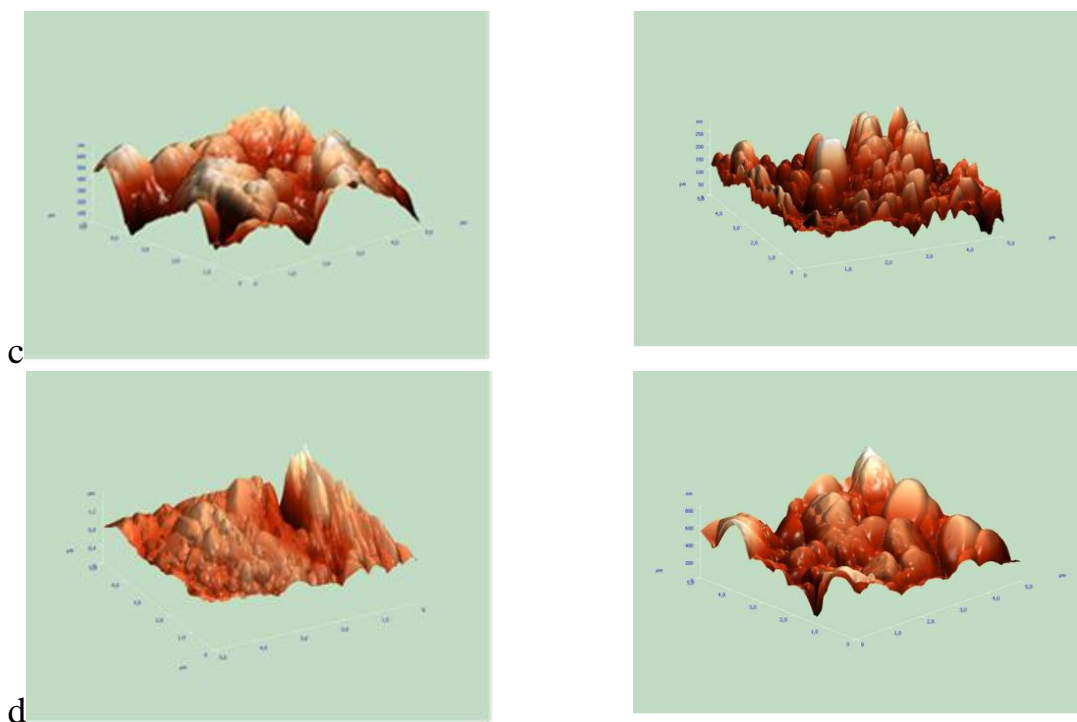
В то же время дифрактограммы, облученных цератов бария содержат очень слабые дополнительные рефлексы, которые отсутствуют в исходном, необлученном образце. Оказалось, что положение этих рефлексов зависит от катиона допанта. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что данные рефлексы могут быть идентифицированы оксидами самария или гадолиния.

Результаты расчетов относительного количества кристаллической и аморфной составляющих по рентгенограммам недопированных и допированных, неотожженх и отожжённых при 650°C облученной протонами и противоположной стороны образца с использованием программы PANalytical X'Pert HighScore представлены в таблице 1.

Из анализа таблицы 1 следует, что количество аморфной составляющей увеличивается при отжиге и облучении образцов. Причем на степень аморфизации влияет допант. Например, в недопированном церате бария отжиг при 650°C увеличивает количество аморфной фазы после облучения почти в 2 раза, а в допированном гадолинием практически не меняется. Более чем в 1,5 раза возрастает аморфизация для образцов, допированных Nd и Sm.

На рисунке 3а-d представлены микрофотографии изменения состояния микрорельефности поверхности цирата бария с помощью атомно-силовой микроскопии.





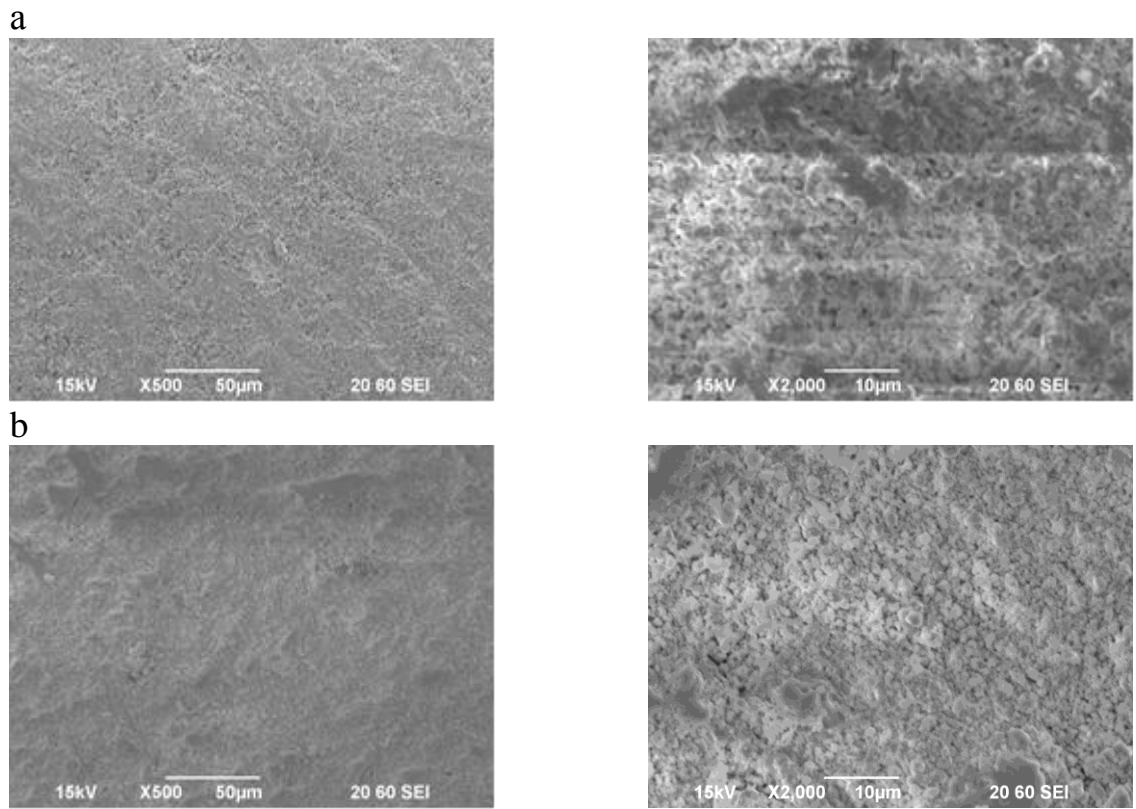
a - BaCeO_3 ; b - BaCeNdO_3 ; c - BaCeSmO_3 ; d - BaCeGdO_3 .

Рис. 3. АСМ снимки необлученных (слева) и облученных протонами (справа) цератов бария, недопированных и допированных Nd, Sm, Gd

Анализ по данным АСМ, облучение протонами исследуемых оксидов приводит к уменьшению неровностей рельефа облученных поверхностей более чем в 2 раза по сравнению с исходными. Следует отметить, что ранее при облучении этих материалов тяжелыми ионами, наблюдался рост неровностей рельефа поверхности, обусловленный, по нашему мнению, фрагментарным характером распыления поверхности материалов. На рисунке 3б приведены результаты исследований методом АСМ облученной протонами поверхности допированного церата бария. Из рисунка 3 видно, что рельефы облученных поверхностей церата с разным допантом качественно схожи. Характерной особенностью рельефа поверхности является наличие глобулярной структуры, которая в некоторых случаях проявляется менее четко вследствие образования на поверхности больших бугров или впадин, что отражается на масштабе измерений.

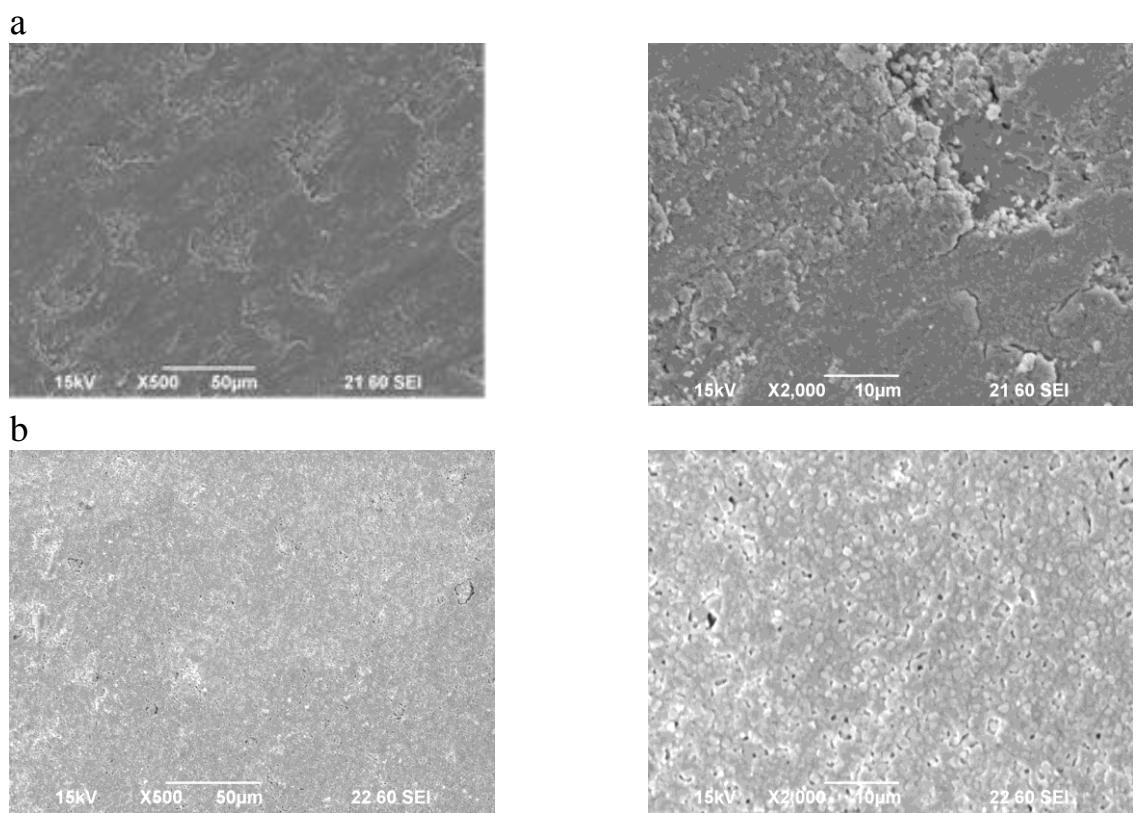
Растровая электронная микроскопия

Выполнены электронно-микроскопические исследования облученного протонами бариевого церата, недопированного и допированного неодимом, самарием и гадолинием. Ранее было показано, что состояние поверхности необлученных допированных цератов, существенно зависит от типа допанта и характеризуется ячеистой структурой, которая в большей степени проявляется в ряду неодим – самарий – гадолиний. Установлено, что этот эффект усиливается при облучении этих материалов протонами. На рисунках 4 и 5 приведены результаты исследований облученной поверхности керамики методом растровой электронной микроскопии. Снимки сделаны при различных увеличениях.



а- без допанта; б – допированный Nd.

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки церата бария необлученного (слева) и облученного протонами (справа)



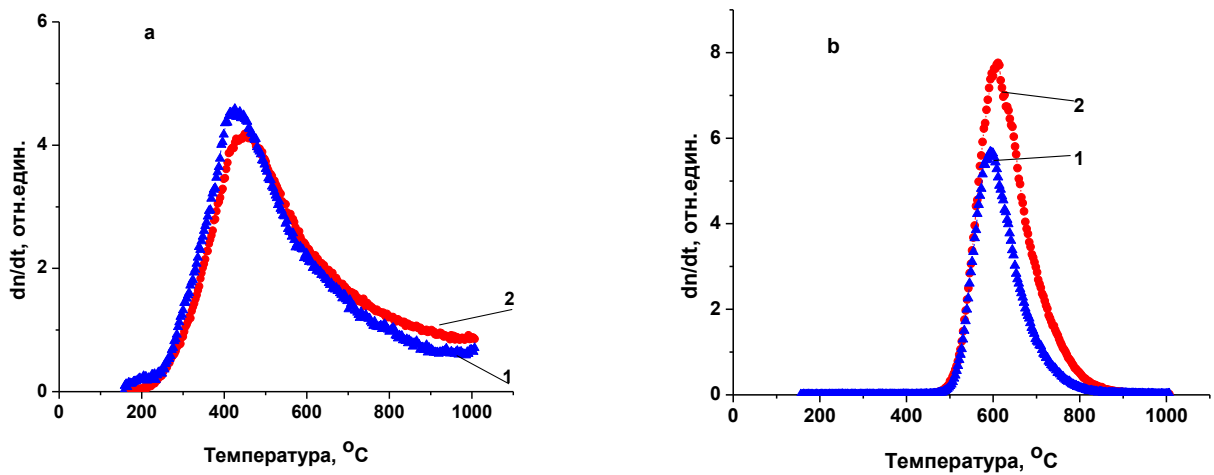
а – допированный Sm ($x=0.1$); б – допированный Gd ($x=0.1$).

Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки церата бария необлученного (слева) и облученного протонами (справа)

Влияния облучения протонами на состояние газовых компонент в церате бария, допированном неодимом, гадолинием и самарием, методом ТДС

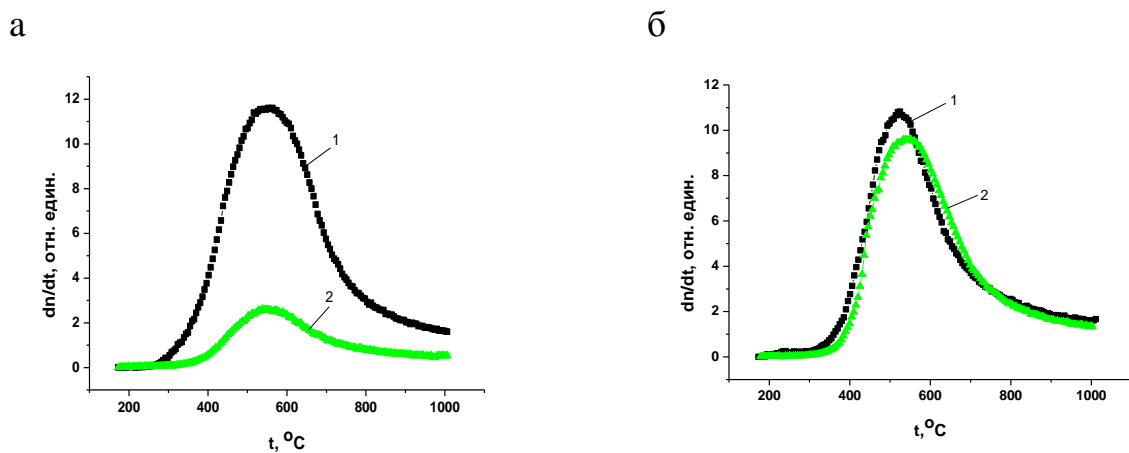
Выполнены термодесорбционные исследования церата бария, недопированного и допированного неодимом, самарием и гадолинием и облученного протонами с энергией 1.4 МэВ. На рисунках 6-9 представлены спектры термодесорбции воды, молекулярного кислорода и диоксида углерода из облученного протонами церата бария.

Как видно из рисунков 6 и 8, облучение допированного церата бария протонами дозой 10^{17} ион/см² сопровождается некоторым уменьшением количества десорбированной воды, причем это уменьшение наиболее существенно проявляется в случае самария. Количество десорбированного кислорода, который наблюдается только на церате, допированном неодимом, напротив, после облучения увеличивается.



1–необлученный образец; 2-облученный.

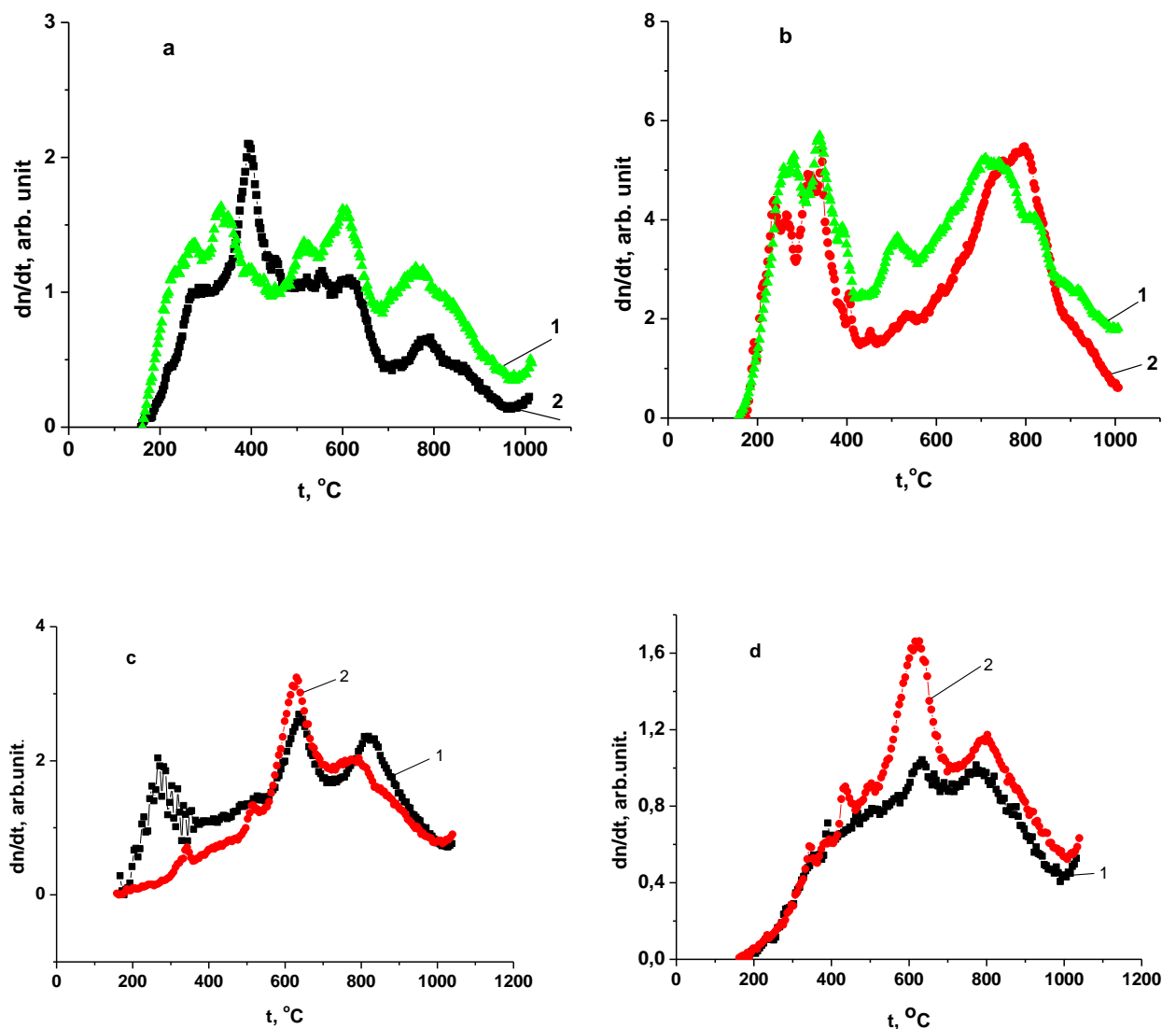
Рис. 6. Спектры выхода воды (а) и кислорода (б) из облученного протонами церата бария, допированного неодимом



1 – необлученный образец; 2- облученный.

Рис. 7. Спектры выхода воды из облученного протонами церата бария, допированного самарием (а) и гадолинием (б)

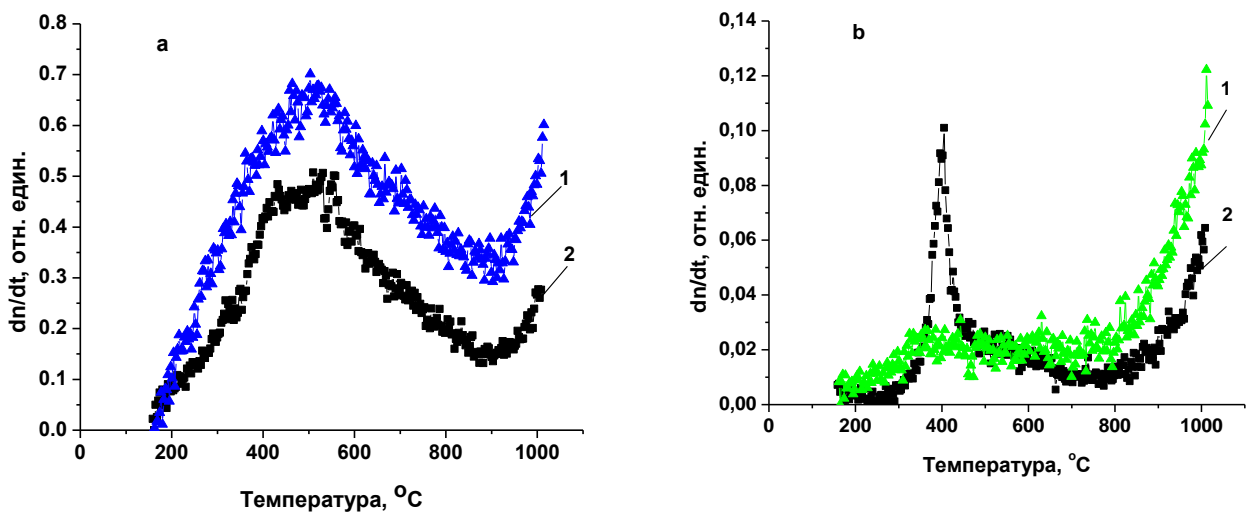
После облучения протонами обнаружена трансформация спектра выхода диоксида углерода (рисунок 8). Термодесорбционные исследования показали, что вид спектров выхода диоксида углерода в зависимости от типа катиона-допанта немного различается, что указывает на присутствие в керамике карбонатных соединений разного типа. Соответственно, после протонного облучения спектры претерпевают характерные для данного образца изменения. Следует отметить, что общее количество десорбированного диоксида углерода практически не изменяется за счет облучения, как это наблюдали при облучении тяжелыми ионами. Исключение составляет церат бария, допированный гадолинием, на котором наблюдается увеличение концентрации десорбированного диоксида углерода (рисунок 8 d).



1 – необлученный образец; 2- облученный.

Рис. 8. Спектры выхода диоксида углерода из недопированного (а) и допированного неодимом (б), самарием (с), гадолинием (д) церата бария, облученного протонами

Интересные результаты были получены при исследовании влияния протонного облучения на недопированный церат бария. Недопированный церат, как известно, не содержит кислородных вакансий и поэтому внедрение протонов на таких образцах затруднено. В ТД спектрах недопированного церата бария, отожженного на воздухе в условиях, идентичных условиям обработки допированного церата, выхода кислорода не наблюдали вообще. При этом наблюдали незначительный выход молекул воды, концентрация которой во много раз меньше, чем на допированном церате; при этом температура максимума скорости десорбции составила $\sim 515^{\circ}\text{C}$ (рисунок 9 а).



1 – необлученный образец; 2- облученный.

Рис. 9. Спектры выхода воды (а) и водорода (б) из недопированного церата бария, облученного протонами

Особенностью термодесорбционных спектров недопированного церата, облученного протонами, является обнаруженный на данных образцах выход молекулярного водорода (рисунок 9 б) при температуре максимума скорости выделения $\sim 400^{\circ}\text{C}$, тогда как на допированных образцах выхода водорода не наблюдали.

На основе полученных экспериментальных данных были выполнены расчеты энергии активации десорбции водорода, которая составила 1.9 эВ. Расчеты выполнены в предположении, что кинетика выхода контролируется кинетикой первого порядка с частотным множителем 10^{13} c^{-1} .

Заключение

Количественный анализ степени аморфизации исследованных образцов показал, что, как и следовало ожидать, - хранение образцов в обычных условиях стремится привести систему в термодинамически устойчивое состояние – кристаллическую форму, характерную для исследуемых оксидов. Наиболее вероятной причиной этому – поглощение влаги из атмосферы и

образование устойчивых форм гидроксидов. Одним из аргументов этого предположения является повышение степени аморфизации в 1,5 – 2 раза при прокалке образцов 650⁰С на воздухе и остатков в глубоком 10⁻⁸ мм.рт.ст. вакууме термодесорбционном спектрометре. Облучение протонами также повышает степень аморфизации, сопровождающийся выходом молекулярного водорода из недопированного церата бария при температуре в области 400⁰С, тогда как на допированных образцах выхода водорода не наблюдали.

Список литературы

1. Iwahara, H. High temperature fuel cell and steam electrolysis cells using proton conducting solid electrolytes / H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda // *J. Power Sources*. - 1982. - V. 7. - P.293-301.
2. Shober, T. Applications of oxidic high-temperature proton conductors / T. Shober // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 162-163. – P. 277-281.
3. Kim, J.-H. Effect of ion beam surface modification on proton conductivity of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-y} / J.-H. Kim, B. Tsuchiya, S. Nagata, T. Shikama // *Solid State Ionics*. - 2008. - V. 179. - P. 1182-1186.
4. Khromushin, I.V. Modification of barium cerate by heavy ion irradiation / I.V. Khromushin, T.I. Aksenova, T. Tuseyev, K.K. Munasbaeva, Yu.V. Ermolaev, V.N. Ermolaev, A.S. Seitov // *Advance Materials Research*. - 2013. - V.781-784. - P. 357-361.
5. Tsuchiya, B. Change in hydrogen absorption characteristic of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ} by electron beam modification / B. Tsuchiya, A. Morono, E.R. Hodgson, S. Nagata, T. Shikama // *Solid State Ionics*. - 2008. - V. 179. - P. 909-912.
6. Kim, J.-H. Effect of Ar⁺ irradiation on the electrical conductivity of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} / J.-H. Kim, H. Choib, T. Shikama // *Applied Surface Science*. - 2011. - V.257. - P. 8876-8882.

УДК 2237

**КРАТКАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА,
ИССЛЕДОВАНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ И СВЕРХТВЕРДЫХ
МАТЕРИАЛОВ В ИНСТИТУТЕ ФИЗИКИ
ИМ. Ж. Ж. ЖЕЕНБАЕВА НАН КР**

К. Хайдаров

*Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж.Жеенбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

E-mail: kyrgyzalmaz@mail.ru

Аннотация. В статье приводятся некоторые ранние исторические моменты исследований по физике твердого тела в АН Кирг.ССР, а также приводятся результаты исследований ионных кристаллов и последние достижения в области нового научного направления по синтезу алмазов и созданию композиционных материалов на их основе в институте физики им. Ж. Ж. Жеенбаева НАН КР.

**BRIEF HISTORY OF DEVELOPMENT OF PHYSICS OF SOLID
MATTER, THE RESEARCHES OF ION CRYSTALS AND SUPER HARD
MATERIALS IN INSTITUTE OF PHYSICS OF J.J. JEEBAEVA NAS KR**

K. Khaidarov

*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science named after J.J.
Jeenbaev NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Annotation. Some earlier historical moments of researches of physics of solid matter conducted in Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic are shown in this article. The results of researches of ion crystals and recent achievements in area of a new scientific direction of diamonds synthesis and composite materials creation on their basis obtained in the Institute of Physics of J.J. Jeenbaev are presented.

История развития одного из важнейших разделов современной физической науки - физики твердого тела в НАН КР начинается с момента организации Отдела физики и математики 20 декабря 1954 года. Первым руководителем был назначен по совместительству доктор физико-математических наук, профессор Терминасов Юрий Степанович 19 мая 1955 года приказом №124 президентом АН Киргизской ССР Ахунбаевым Исой Коноевичым. Терминасов Ю.С. был одним из ведущих научных работников в области физического металловедения и рентгено-структурного анализа. Терминасов Ю.С. был выходцем из Ленинградской школы физики твердого тела.

В Отделе физики и математики АН Киргизской ССР исследования в области физики проводились в двух направлениях- радиофизики (эти работы выполнялись под руководством к.ф.-м.н. М. Турусбекова) и физики твердого тела (под руководством профессора Ю.С. Терминасова). В июне 1960 года был организован Институт физики, механики и математики АН Киргизской ССР в состав которого входили 6 отделов, 13 лабораторий, в том числе Лаборатория физики твердого тела.



Профессор Терминасов Ю. С.

Заслуга Ю.С. Терминасова по воспитанию кадров высшей квалификации для республики очень большая. Им подготовлено более 10 кандидатов наук, в том числе работавшие в Институте физики, механики и математики А. Алыбаков и В.М. Буйко. 20 февраля 1960 года Ю. С. Терминасов был избран член-корреспондентом Академии наук Киргизской ССР. С сожалением следует отметить, что член-корр. АН Кирг ССР, профессор, Терминасов Ю.С., так и не переехал во Фрунзе на постоянное проживание для полноценной работы в Институте физики, механики и математики АН Киргизской ССР.

19 марта 1964 года Институт физики, механики и математики переименован в Институт физики и математики состоял из 4 отделов и 15 лабораторий и секторов.

1. Отдел математики
2. Отдел физики твердого тела

3. Отдел радиофизики

4. Отдел физических методов исследования

В отделе физики твердого тела были две лаборатории:

1. **Лаборатория кристаллофизики**

2. **Лаборатория изучения электрических свойств кристаллов**

Заведующим Лаборатории изучения электрических свойств кристаллов был назначен кандидат физ.-мат. наук Шалпыков Абдыкаим. Шалпыков Абдыкаим родился в ноябре 1933 году село Чон-Таш Аламудинского района в семье колхозника. Шалпыков Абдыкаим после окончания Физико-математического факультета Киргосуниверситета с 1956 по 1957 год работал ст. лаборантом в Институте водного хозяйства и энергетики АН Кирг. ССР и по совместительству ассистентом кафедры физики Фрунзенского политехнического института.



Шалпыков А.- канд.физ.-мат.наук

С ноября 1957 года по ноябрь 1960 года он учился в аспирантуре в Академии наук Киргизской ССР. Абдыкаим Шалпыков будучи аспирантом был прикомандирован в г. Ташкент в Институт ядерной физики АН Уз. ССР. После окончания аспирантуры, с 1960 года он работает младшим научным сотрудником лаборатории применения радиоактивных излучений в технике и народном хозяйстве АН Кирг. ССР. В начале 1963 года Абдыкаим Шалпыков успешно защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Под руководством А. Ш. Шалпыкова комплексными методами сотрудниками лаборатории проводились исследования электрофизических и механических свойств простых по структуре, но разнообразных по свойствам, искусственных ионных кристаллов, полученных в лабораторных условиях, и естественных (природных) кристаллов. Показано, что в зависимости от химического состава, природы и концентрации примесей происходит либо очистка от иновалентной катионной примеси, либо комплекс образование. В области температур 300- 400⁰С обнаружена аномальная электропроводность, обусловленная образованием объемного заряда у поверхности электрод- кристалл. Для кристаллов с относительно большой концентрацией двухвалентной катионной примеси в этой области температур наблюдается пробы, который, видимо, имеет тепловую природу.

Обнаружено, что под действием двухвалентных катионных примесей, ионизирующих излучений и всестороннего сжатия увеличивается микротвердость исследуемых кристаллов.

Показана взаимосвязь между примесными, радиационными и деформационными дефектами. Установлено, что в определенных условиях во всех трех вышеупомянутых воздействиях возникают ассиметричные дефекты и их комплексы. Были разработаны более надежные высокочувствительные ($10^{-6} - 10^{-8} \%$) методы определения некоторых примесей (Co, Sz, Sm) в изучаемых объектах и показана применимость нейтронно-активационного анализа для определения элементного состава не только искусственных, но и естественных кристаллов и горных пород.

Методом электронной и оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа проведены систематические исследования термостимулированной диффузии двухвалентных катионных примесей Sz, Rb, Co, Ba к поверхности кристаллов KCl и NaCl. При нагреве в вакууме выше 400⁰С обнаружена диффузия примесей стронция и бария из объема на поверхность, где в результате твердофазных реакций, происходит образование окисных структур. Изучена кинетика включений новой фазы на поверхности кристаллов NaCl и KCl при термообработке (от 20 до 650⁰С). Разработана новая методика, которая позволяет одновременно исследовать две смежные поверхности кристаллов.

На основе ЩГК предложены новые модели композитов, которые дают возможность изучать пластические свойства этих систем. Акустическим методом исследованы пластические свойства моделей композитов из полученных послойным облучением рентгеновскими лучами. Показано, что значительное различие деформационных характеристик упрочненных облучением и неупрочненных слоев, позволяет рассматривать модель как композиты с идеальной адгезионной связью. Получены диаграммы деформирования необлученных, облученных и композитных образцов. Проведена оценка колебательных напряжений и установлено, что существует корреляция между колебательными напряжениями и значениями предела текучести, полученными из механических измерений.

Кроме того, лаборатория совместно с 4-мя научными учреждениями (ЛФГИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР, Ин-том кристаллографии АН СССР, Ин-том ядерной физики АН Узб.ССР, ФТТ и п/п АН БССР) проводит работы по договору о научно-техническом содружестве. Основной целью этих договорных работ является изучение вещественного состава и реальной структуры некоторых искусственных и естественных кристаллов, представляющих особый интерес для народного хозяйства.

В лаборатории ЭСК руководимый кандидатом физико-математических наук А. Ш. Шалпыковым были подготовлены кандидаты физико-математических наук К.С. Чолоков, О.Ч. Кожогулов, В.П. Макаров (ныне доктор физико-математических наук, профессор), К.Т. Тургунбаев и К. Хайдаров.

Абдыкаим Шалпыков в соавторстве со своими учениками был автором более ста научных работ и авторских свидетельств на изобретения, в т.ч. монографии. Абдыкаим Шалпыков был награждён Медалью «За доблестный труд».

К великому сожалению Абдыкаим Шалпыков ушел из жизни в расцвете творческих и физических сил в возрасте 60 лет.

Лаборатория сверхтвёрдых материалов (СТМ) образована в 1988 году на базе группы сверхтвёрдых материалов, созданной в 1983 году под руководством К. Хайдарова, и лаборатории электрических свойств кристаллов. Руководителем лаборатории СТМ на конкурсной основе был избран кандидат физико-математических наук К. Хайдаров.

Необходимость создания лаборатории СТМ диктовалось требованием промышленности Кыргызской Республики в первую очередь ее камнеобрабатывающей отрасли в организации серийного производства и широкого применения отечественных синтетических алмазов и различного вида режущего и абразивного инструмента на их основе.

За короткое время создана технологическая база с уникальным прессовым оборудованием первой необходимости для синтеза поли- и монокристаллов алмаза благодаря активным содействиям руководителей НАН КР, академиков Жеенбаева Ж. Ж., Иманалиева М. И. и зав.лаб. ЭСК Шалпыкова А.



Академик Ж. Ж. Жеенбаев

Особо следует отметить роль академика Ж. Ж. Жеенбаева в решении организационных и научно-технических вопросов при осуществлении в жизнь проекта. Академик Ж. Ж. Жеенбаев курировал данную отрасль физической науки даже будучи Президентом НАН КР. Благодаря усилиям лаб. СТМ совместно с Институтом физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина АН СССР (кандидат технических наук, зам. директора по науке Ю.С.Коняев, М.Д. Климов) определены оптимальные параметры термобарических условий синтеза поликристаллического алмаза со структурой типа природного карбонадо (АСПК). Это позволило впервые в Средней Азии проводить уверенный опытно-промышленный синтез этого вида алмаза.

Своевременно были разработаны технологии изготовления композиционных алмазосодержащих материалов инструментального назначения (КАМИН), исключаяющие потери исходных прочностных характеристик зерен поликристаллического алмаза, для распиловки и финишной обработки известняка и мрамора. Составлены и переданы в по «Токмокстройматериалы» (ныне ОАО «Кыргыз Тооташ») соответствующие технологические регламенты, включающие в себя:

- а) схему технологического процессии изготовления КАМИН;
- б) технологическую характеристику КАМИН;
- в) норм расхода материалов для изготовления КАМИН;
- г) операционную карту технологического контроля;

д) маршрутную карту технологического процесса изготовления КАМИН.

Разработаны металлические связки и на их основе технологии изготовления высокоэффективных КАМИН для использования в различных отраслях промышленности.

Разработаны материалы, передающие высокое давление на реакционную ячейку, и показано реальная возможность синтеза алмаза с использованием местного сырья.

Разработан метод количественного рентгенофазового анализа трехфазной алмазосодержащей системы и оценены абсолютные значения плотности дислокаций, размеров и ориентаций блоков, микроискажений и постоянной кристаллической решетки алмазной и металлической фаз поликристаллического алмаза, а также определены концентрации алмазной, графитной и металлической фаз в АСПК.

Показано, что микротвердость АСПК соизмерима с микротвердостью монокристаллов природного и синтетического алмаза, а по механическим свойствам АСПК, синтезированные в контейнерах аппарата высокого давления (АВД) из местного минерала, не отличаются от АСПК, полученных в контейнерах АВД из традиционного литографского камня. Часть этих экспериментов проведена в Институте сверхтвердых материалов АН Украины.

Впервые обнаружен эффект увеличения прочности и предложен механизм упрочнения поликристаллов синтетического алмаза до 1,5 раза после воздействия низких температур и лазерного излучения.

Определен характер изменения прочности монокристаллов алмаза с различным содержанием примесей и дефектов от плотности потока лазерного излучения и оптимальные режимы облучения, при которых реализуется повышение прочности образцов в 1,5-2 раза. Установлена зависимость изменения периода кристаллической решетки алмаза, параметров субструктуры и распределения металлических примесей АСПК от времени воздействия лазерного излучения.

Разработана технология изготовления послойноупрочненных контейнеров АВД.

Разработано и отработано в опытно-производственных условиях технологии изготовления послойно-упрочненных композиционных материалов АВД на основе местных минералов: доломитизированный ангидрид Чангетсуйского м.р. и Сары-Ташский известняк.

Разработана и внедрена в производство технология изготовления инструмента для высокоскоростной распиловки природного камня. При содействии ОсОО «Научно-производственный центр Сетунь-Алмаз и Компания» (НПЦ «САК», ген. директор В.М. Крапивин). Инструмент, изготовленный по данной технологии, показал результат, сравниваемый с лучшими образцами аналогичного инструмента, выпускаемого в СНГ, при распиловке гранита в производственных условиях АО «Кыргыз Тоо-Таш».

Разработан слоистый алмазный трапециевидный инструмент на новой связке, исключающей использования дорогостоящего кобальтового порошка для резки высокотвердых пород природного камня.

Разработана гамма металлокерамической связок для создания КАМИН:

- кобальтозаменяющая связка, состоящая из порошка железа;
- с добавлением кварцевого песка Сулюктинского м.р. и из производственных отходов абразивного инструмента из карбида кремния зеленого.

Разработана модернизированная технология создания КАМИН с одновременным процессом металлизации алмазных порошков адгезионно активными по отношению к алмазу металлами: кобальт и титан.

Разработано способ упрочнение готовых КАМИН с использованием криогенной и ультразвуковой обработкой.

Сотрудниками лаборатории СТМ:

- опубликовано более 130 научных статей и тезисов докладов;
- сделано 125 научных докладов;
- получено 8 авторских свидетельств и патенты на изобретение;
- проведено большое количество опытных испытаний непосредственно в производственных условиях, которые оформлены около 50 актами испытаний;
- внедрено в производство 13 предложений в основном технологического характера с экономическим эффектом более 2 млн. сомов.

Лабораторией СТМ совместно с Токмокским заводом камнеобработки (директор С.В.Гайко) проведена IV-Межотраслевой Всесоюзный семинар: «Электронный парамагнитный резонанс и оптическая спектроскопия дефектов и примесей в алмазе» (12-15.09.1991г., г.Бишкек- с.Караой, пансионат «Илим»).

Технологические разработки лаборатории СТМ:

- получили Первых премий Республиканской выставки-ярмарки идей и разработок (1992г.), Республиканского конкурса «Ярмарка идей» (1999г.);
- награждены Дипломами Выставок, посвящённых 10-летию образования СНГ (г. Москва-2001г.) и 10-летию Госагентства по науке и интеллектуальной собственности при Правительства КР (г. Бишкек-2003г.), последний диплом получен совместно с ОсОО НПЦ «САК»;
- участвовали во Всемирных выставках-ярмарках «Гэджон-Экспо-93» (Южная Корея), «Ганновер-2000» и др.

Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы лаборатории СТМ были включены в Правительственные программы, перечень которых приведена ниже:

1. Общесоюзная научно-техническая программа 0.76.06 «Создать и внедрить новые технологические процессы и оборудование для получения и обработки материалов высокими давлениями (обработка материалов высокими давлениями)» на 1986-1990 годы (задание 0.14.Т) по Постановлению ГКНТ СССР №555 от 30.10.1985г.

2. Республиканская программа «Порошковая металлургия», утверждённая Советом Министров КиргССР от 10.07.1986г.

3. «Концепция технического и технологического перевооружения производства Кыргызской Республики на 1998-2000 годы», утвержденная Постановлением Правительства КР №508 от 30.07.1998г.

4. План мероприятий по поддержанию отечественных производителей камнедобывающей и камнеобрабатывающей отрасли республики, утверждённый Постановлением Правительства КР № 655 от 26.09.2002г.

Автор благодарит специалистов архива НАН КР Эгизову К.Ж. и Садырбаеву М. С. за представленные архивные материалы.

УДК: 535.41: 778.38

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ШУМОВ НА КАЧЕСТВО НАЛОЖЕННЫХ ГОЛОГРАММ

Д.А. Исмаилов, Т.Э. Кулиш

*Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж.Жеенбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а
ismailov_j@mail.ru, tkulish@mail.ru*

Аннотация. В настоящей работе приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по изучению влияний качества фоторегистрирующих материалов и свойств когерентного лазерного излучения на диапазон измерения метода голографической интерферометрии с наложенными голограммами. Исследования показали, что применение высокоразрешающих регистрирующих сред позволяют расширить диапазон измерения до 200 мкм, с точностью 0,015 мкм.

Ключевые слова: Голограмма, интерферометрия, регистрирующая среда, фотопластина, лазер.

THE STUDIES OF THE EFFECT OF NOISES ON THE QUALITY OF IMPOSED HOLOGRAMS

D.A. Ismailov, T.E. Kulish

*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science named after J.J.
Jeenbayev NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Abstract. This work presents the results of theoretical and experimental studies on the effects of the quality of photo recording materials and the properties of coherent laser radiation on the measurement range of holographic interferometry with imposed holograms. The studies have shown that the use of high-resolution recording medium can expand the measurement range to 200 microns, with an accuracy of 0.015 microns.

Keywords: Hologram, interferometry, high-resolution recording medium, photographic plate, laser.

В предметной волне, восстановленной с реальных голограмм, всегда содержится нежелательный световой поток - шум. Под шумом в голографии понимается некоторое количество постороннего света, амплитуда которого не пропорциональна сигнальному потоку и распространяется в направлении предметной волны.

Основными источниками шумов наложенных голограмм являются:

- 1) нелинейность регистрации голограмм;
- 2) зернистость и неоднородность регистрирующего материала, вызывающие случайное рассеяние световых волн как при записи, так и при восстановлении голограмм;
- 3) спекл структура изображения диффузно-отражающих или диффузно-пропускающих объектов, обусловленная в результате когерентности освещающих пучков.

Перечисленные источники шумов действуют независимо друг от друга и характеризуются соответствующими отношениями сигнал/шум (ОСШ) в изображении.

Рассмотрим влияние всех этих источников шумов на метрологические характеристики разработанных голографических интерферометров, а также способы их подавления.

1. Первый источник шума вызван ограниченностью линейного участка характеристической кривой у реального регистрирующего материала и большим динамическим диапазоном изменения контрастности регистрируемой интерференционной структуры. Анализ влияния этих двух параметров друг на друга произведём, используя соотношение, выражающее экспозиционные характеристики голографических фотоматериалов; т.е.

$$\sqrt{\eta} = S E_0 V \quad (1)$$

- где η - дифракционная эффективность голограммы;
 E_0 - средняя экспозиция;
 V - контрастность интерференционной картины;
 S - голографическая чувствительность.

Из анализа формулы (1) вытекает, что с увеличением контрастности в определённом диапазоне дифракционная эффективность голограмм повышается, но голограмма регистрируется частично на нелинейных участках, прилегающих к линейным участкам. Нелинейность регистрации голограмм приводит к появлению шумов, которые проявляются в возникновении ложных изображений, которые накладываясь на истинное, снижают его качество.

Чтобы обеспечить линейную запись голограммы, необходимо ограничиваться малыми значениями контрастности. Таким образом, при получении голограммы всегда приходится идти на компромисс между достижением максимальной дифракционной эффективности и сведением к минимуму нелинейных эффектов. Этот компромисс приводит к необходимости выбора соответствующего отношения интенсивности опорных и предметных пучков [1]. Выбор режима записи осуществляется

экспериментально с использованием экспозиционных характеристик регистрирующего материала. Однако необходимо отметить, что дифрагированные волны высоких порядков используются для увеличения чувствительности интерферометрических исследований.

2. В результате зернистости, оптической неопределённости и деформации поверхности регистрирующего материала возникают шумы. Шум, обусловленный зернистостью фотослоя, при низких дифракционных эффективностях голограмм, а также при записи наложенных амплитудных голограмм на одном и том же участке фотопластины становится существенным и определяет верхний предел числа голограмм, которые могли бы зарегистрировать на одной пластине [1].

Шумы, обусловленные оптической неоднородностью и деформациями поверхности регистрирующего материала, возникают в процессе их изготовления и химической обработки после экспонирования. Эти источники шумов устраняются путём проверки дефектов фотоматериала перед экспонированием и тщательной мокрой обработкой фотографических слоев после экспонирования голограмм.

Если на одном и том же участке фотоматериала записано некоторое количество наложенных голограмм, то при восстановлении в пучок света, дифрагированный на одной из голограмм вносится вклад от каждой из остальных голограмм. Ограничение на число наложенных голограмм, вызванное взаимодействием соседних голограмм, рассмотрено в статье «Запись серии двухэкспозиционных голографических интерферограмм на плоских регистрирующих средах» [2]. Тщательным подбором угла селективности голограмм можно добиться значительного уменьшения влияния соседних голограмм.

3. Спекл структура - это хаотическая интерференционная картина беспорядочно рассеянных световых волн, обусловленная шероховатостью отражающих поверхностей и высокой когерентностью лазерного излучения. Для голографической интерферометрии наиболее важной характеристикой является их размер B_S определяющийся формулой

$$B_S = 1,22 \frac{\lambda Z}{D} \quad (2)$$

где D - диаметр объектива;

λ - длина волны излучения лазера;

Z - расстояние между линзой и изображением.

Размерами спеклов определяется верхний предел измерения голографической интерферометрии [3]. С целью устранения и ослабления спекл структур используются следующие способы: пропускающие объекты освещаются не диффузной, а плоской волной (при записи Фурье голограмм); в качестве освещающего пучка используется фазово-модулированный свет; производится многократное экспонирование голограмм с помощью предметного пучка, прошедшего через различные участки диффузного экрана, а также в качестве восстанавливающей волны используются некогерентные источники света.

Анализ показал, что перечисленные параметры зависят от многих факторов и поэтому отсутствует какое-либо аналитическое выражение описывающее суммарное ОСШ. Обычно суммарное ОСШ находят экспериментальным путем как среднюю по пространству мощность света, образующего сигнал изображения, деленную на среднюю мощность светового шума.

Для экспериментального измерения ОСШ была использована методика, предложенная в [4]. Согласно данной методике, объектом голографирования выбран рассеиватель в виде квадратной рамки и ОСШ определяется как отношение средней интенсивности света в восстановленном изображении объекта к средней интенсивности рассеянного света в центре.

Запись наложенных голограмм производилась по оптической схеме, приведенной в статье «Запись серии двухэкспозиционных голографических интерферограмм на плоских регистрирующих средах» [2]. Расстояние между объектом и голограммой составило 10 см. Измерение ОСШ производилось по оптической схеме, приведенной на рисунке 1.

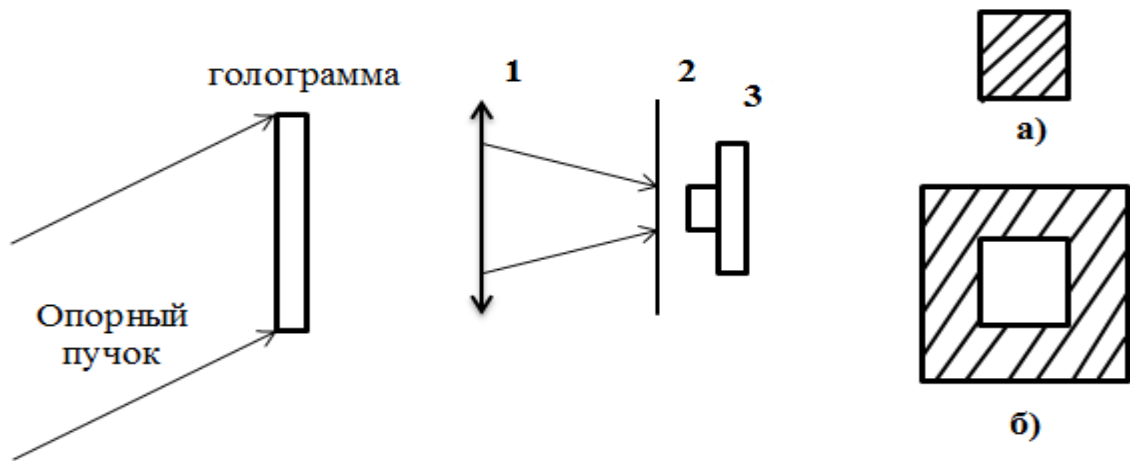


Рис. 1. Оптическая схема измерения:
а - маска для измерения сигнала; б - маска для измерения шума.

Объектив 1 строил изображение объекта на поверхности маски 2, за которой располагался фотодиод 3. При измерении интенсивности сигнала использовали маску, приведенную на рис. 1а, а при измерении шума - рис. 1б.

На рисунке 2 приведен график зависимостей ОСШ от количества наложенных голограмм для фотопластин типа ЛОИ-2 и ПЭ-2. Из графика видно, что с ростом количества голограмм ОСШ возрастает у фотопластины ЛОИ-2 сильнее, чем у ПЭ-2.

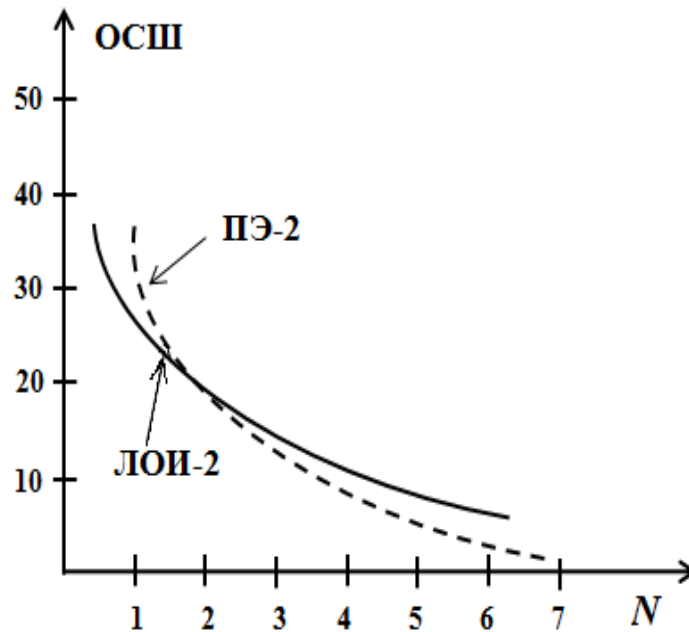


Рис. 2. График зависимости ОСШ от количества наложенных голограмм для ЛОИ-2 и ПЭ-2.

На рисунке 3 приведен график зависимостей абсолютной погрешности определения порядков интерференционных полос ΔN от ОСШ, где использована формула

$$\Delta N = \frac{1}{\pi} \arccos \left(1 - \frac{J_{III}}{J_c} \right) \quad (3)$$

приведенная в работе [5].

При записи 8 наложенных голограмм на фотопластине ПЭ-2 абсолютная погрешность составляет 0,0115 мкм.

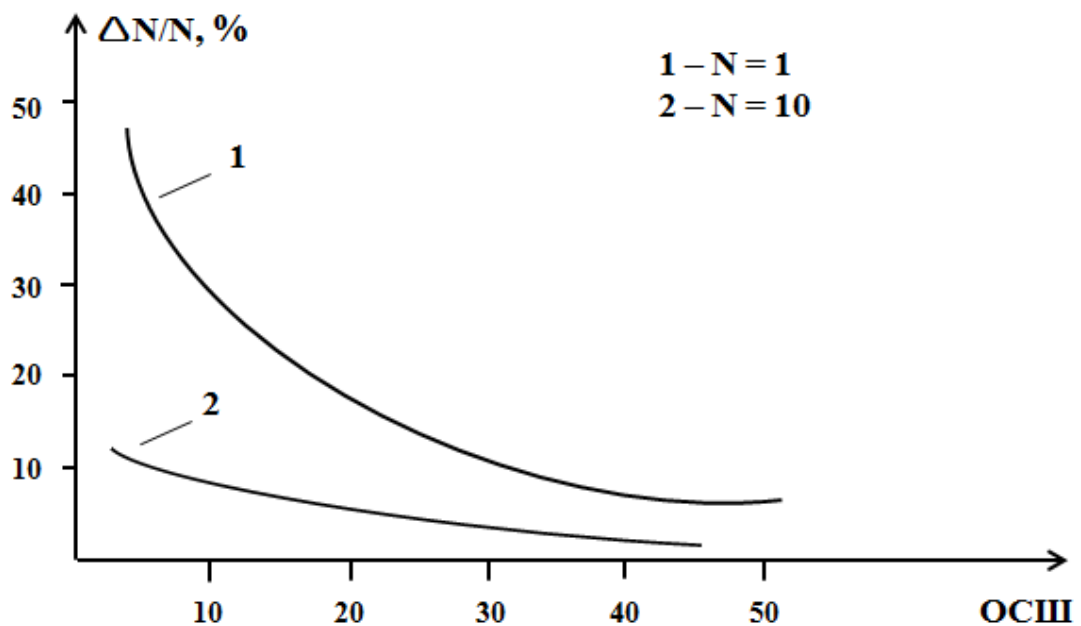


Рис. 3. График зависимостей абсолютной погрешности ΔN от ОСШ.

Следует отметить, что с помощью предложенных устройств возможно исследование перемещения диффузно-отражающих объектов с точностью 0,015мкм и с верхним пределом измерения 200 мкм.

Список литературы

1. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография: Пер. с англ. - М.: Мир. - 1973.- С.1686.
2. Исмаилов Д.А., Кулиш Т.Э. «Запись серии двухэкспозиционных голографических интерферограмм на плоских регистрирующих средах», Издательство «Проблемы науки», № 7(30), 2018 г.
3. Джоус Р., Уайкс К. Голографическая и спекл-интерферометрия: Пер. с англ.- М.: Мир, 1986.- С.328.
4. Оптическая голография. / Под. Ред. Г. Колфилда. Перевод с англ. – М.:Мир.- 1982. – С.735.
5. Солодкин Ю.Н. Голографический интерферометр как измерительный прибор//Автометрия.-1973.-№5.-С.64-68.

УДК 621.396

РАДИОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТМОСФЕРЫ ПЕРЕВАЛА КАЛМАК-АШУ

К.Ш. Ашымканов, С.К. Рысбаева

*Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж.Жеенбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

Аннотация. Приведены результаты исследований радиофизических характеристик атмосферы перевала Калмак-Ашу. Представлены угловые, временные и сезонные зависимости излучения и поглощения атмосферы этого пункта наблюдения. Проведен анализ корреляционной связи между излучением атмосферы перевала и показателя преломления. Также исследованы взаимосвязи между радиояркостной температурой атмосферы и количеством водяного пара.

Ключевые слова: радиоизлучение, атмосфера, показатель преломления атмосферы, водяной пар

RADIOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE ATMOSPHERE OF KALMAK-ASHU PASS

K.Sh. Ashymkanov, S.K. Rysbaeva

*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science named after
J.J. Jeenbayev NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Abstract.The results of studies of the radiophysical characteristics of the atmosphere of the Kalmak-Ashu pass are presented. Submitted angular, temporal and seasonal dependence of the emission and absorption of the atmosphere in the point of observation. The correlation between the radiation of the pass atmosphere and the refractive index is analyzed. The interrelationship between the brightness temperature of the atmosphere and the amount of water vapor is also investigated.

Keywords: radio emission, atmosphere, refractive index of the atmosphere, water vapor

В последние годы в России и за рубежом получен большой экспериментальный материал по распространению миллиметровых волн (ММВ) в атмосфере. Эти данные будут использованы для определения оптимальных технических характеристик аппаратуры сетей 5G. Однако эти данные носят все же ограниченный характер, поскольку условия распространения ММВ определяются в значительной мере географическими условиями [1-2]. В настоящее время для использования радиочастот миллиметрового диапазона выделены следующие поддиапазоны:

Таблица 1

Q-band	40.5-43.5 ГГц
V-band	57-66 ГГц
E-band	71-76 ГГц, 81-86 ГГц, 92-95 ГГц

На дальность связи в миллиметровом диапазоне значительное влияние оказывает атмосферное затухание, связанное с поглощением энергии радиоволн молекулами различных веществ, в первую очередь воды и кислорода. Локальный максимум ослабления приходится на частоту 60ГГц, соответствующую диапазону V-band. Частоты, диапазонов E-band и Q-band, напротив, попадают в «окна прозрачности» (см.Рис.1).

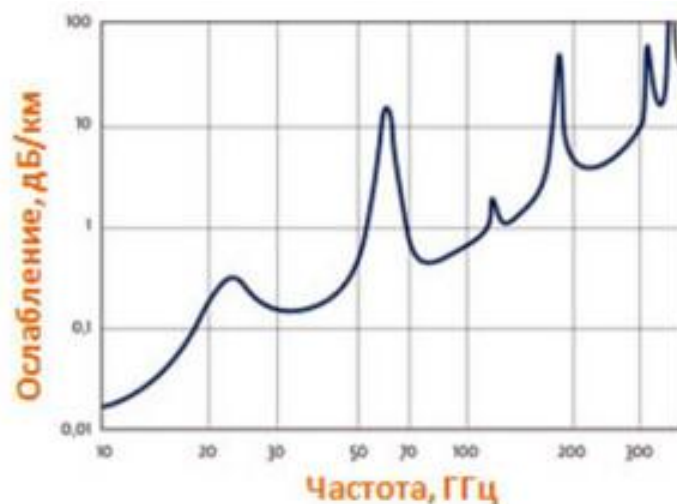


Рис.1. Поглощение миллиметровых радиоволн

Оборудование диапазона 60ГГц возможно использовать только на относительно небольших расстояниях (не более 1-1.5 км). Высокое кислородное поглощение на этих частотах с одной стороны является недостатком, значительно ограничивающим дальность связи. С другой стороны данный эффект обеспечивает высокую электромагнитную совместимость и возможность использования на одной территории большого количества РЭС с повторным использованием частот.

Частоты диапазонов Q-Band и E-Band значительно более пригодны для организации радиотрасс большей дальности (до 10-15 км), так как атмосферное затухание в них сравнимо с традиционными СВЧ диапазонами. Пыль, туман, дым и иные мелкодисперсные взвеси с размером частиц значительно меньше 3 мм не являются препятствием для волн миллиметрового диапазона (длина волны 3 мм соответствует верхней частотной границе выделенных в настоящее время поддиапазонов). В этом состоит одно из основных отличий РРЛ миллиметрового диапазона от атмосферных оптических систем связи, обеспечивающих сравнимые скорости передачи данных. Основной проблемой для радиотрасс миллиметрового диапазона являются интенсивные атмосферные осадки. Наибольшее затухание вносят взвешенные частицы, размеры которых сравнимы с длиной волны (единицы миллиметров), что характерно для сильных ливней и снегопадов.

В настоящее время основные мобильные системы связи работают на частотах до 3 ГГц: системы связи 4G (ограничиваются рабочей частотой 2665 МГц (LTE сети)). При этом обеспечивается скорость передачи данных до 100 Мбит/с. С одной стороны, данные показатели очень хороши для современного пользователя, а с другой - потребности растут с каждым годом, и в ближайшем будущем этого может не хватить для удовлетворения спроса. Вот здесь и потребуются системы связи миллиметрового диапазона. Особенности миллиметровых радиоволн определяют их широкое применение в системах радиолокации, дистанционного зондирования, навигации и связи. Наиболее перспективным в настоящий момент является использование радиоволн миллиметрового диапазона для создания сверхвысокоскоростных беспроводных транспортных сетей мобильного трафика. Такие сети уже сейчас способны обеспечить скорость передачи данных до 10 Гбит/с, используя при этом более простые методы модуляции без применения дополнительных алгоритмов кодирования. В настоящий момент в Европе, ведутся разработки оборудования, которое введёт новый стандарт сотовой связи – 5G. В планах к 2020 году завершить все работы по проектированию и созданию такого оборудования и провести комплекс испытаний с целью дальнейшего внедрения нового стандарта в повседневное использование гражданами. Аналогичные разработки ведутся и в России компанией ОАО «Мегафон» совместно с китайской компанией «Huawei», причём амбиции этих двух гигантов несколько выше, нежели у европейских коллег, что следует из заявления, размещённого на сайте компании

«Huawei»: «Сеть нового поколения будет протестирована накануне Чемпионата мира по футболу 2018 года», который, как известно многим, будет проходить в России. Данное обстоятельство накладывает особые обязательства на «Мегафон». Остаётся надеяться, что у двух гигантов получится реализовать задуманное.

В настоящей работе изложены результаты исследований распространения излучения на волне 8мм в сильнопересеченной местности, каким является окрестности перевала Калмак-Ашу. Кроме того вблизи этого перевала работает радиорелейная станция «Восточная», в котором будет размещена передающее устройство для исследования влияния атмосферы на уровень радиосигнала на указанной выше длине волны. Получены угловые, временные и сезонные зависимости излучения и поглощения атмосферы на волне 8мм. При этом, найдены средние значения радиофизических характеристик атмосферы для определения корреляционных связей между радиофизическими и метеопараметрами атмосферы.

Напряжение на выходе приемного устройства (уровень сигнала) зависит от параметров применяемой аппаратуры, профиля трассы, расположения антенн, характера подстилающей поверхности и метеорологической обстановки в районе трассы. Изменения этих факторов вызывают непостоянство уровня принимаемого сигнала. Статистическая обработка большого числа данных о мгновенных значениях уровня сигнала и их усреднение за соответствующий интервал времени позволяют получить средние значения уровня сигнала. Эти средние значения подвержены относительно медленным изменениям и обычно обладают заметной суточной и сезонной повторяемостью. Таким образом, данные о среднем значении уровня сигнала важны, главным образом с точки зрения проверки основных положений теории распространения радиоволн и методов расчета напряженности поля. Наличие таких сведений позволяет произвести рациональный выбор параметров аппаратуры и правильно расположить ее на местности. Для получения средних значений записи уровня сигнала подвергаются первичной обработке, которая заключается в усреднении его мгновенных значений. Как уже было сказано, найдены временные изменения излучения и поглощения атмосферы для лета и зимы. В качестве примера на Рис.2 показаны изменения для января и июля месяца радиояркой температуры атмосферы перевала Калмак-Ашу на волне 8мм.

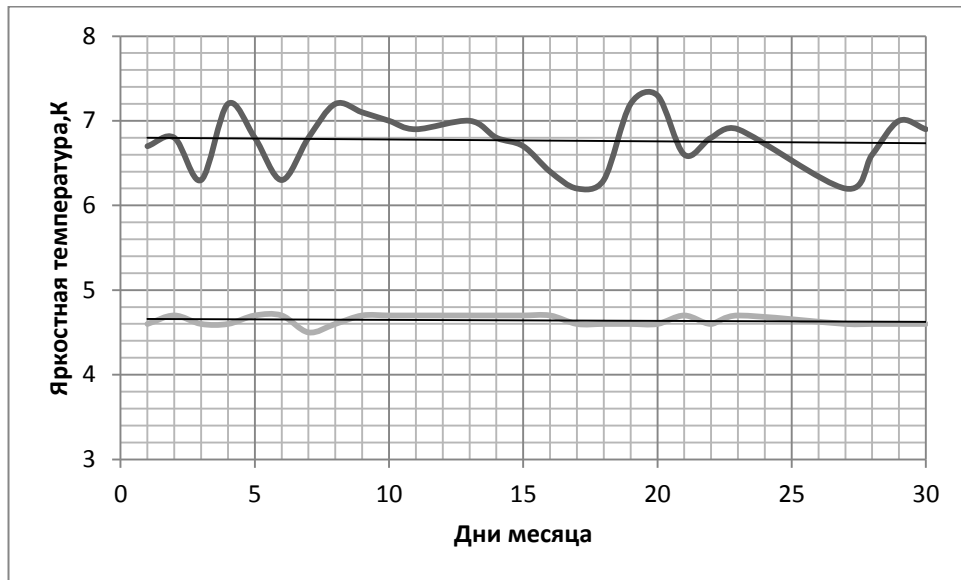


Рис. 2. Временные изменения радиояростной температуры атмосферы перевала Калмак-Ашу на волне 8мм

Как видно, летом (верхняя кривая) изменения излучения выражены сильнее, чем зимой (нижняя кривая). Летом радиояростная температура на перевале Калмак-Ашу изменяется от 6,2К до 7,3К, при среднем значении – 6,8К. Зимой изменения слабые : от 4,5К до 4,7К, при среднем значении – 4,6К. Разница яркостных температур атмосферы перевала между средними летними и зимними значениями = 2,2К. На обеих кривых показаны прямые линии – тренды, которые указывают на срение значения для каждого дня месяца. На Рис.3 представлены временные изменения поглощения атмосферы перевала Калмак-Ашу на этой же длине волны.

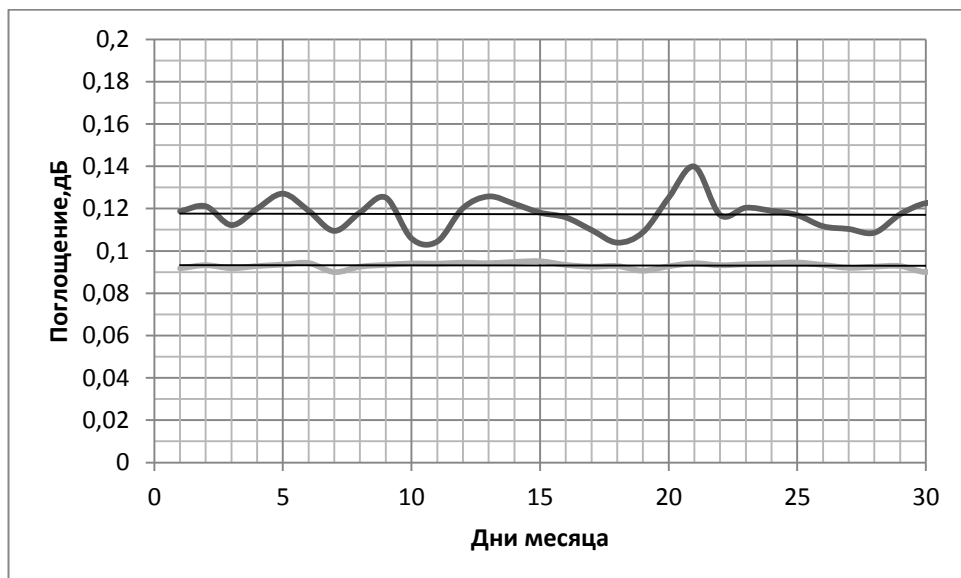


Рис.3. Временные изменения поглощения атмосферы перевала Калмак-Ашу

Видно, что летом (верхняя кривая) изменения также выражены сильнее, чем зимой (нижняя кривая). Здесь также показаны линии тренда. Летом вариации поглощения атмосферы определяются величинами от 0,10дБ до 0,14дБ, при среднем значении – 0,12дБ. Зимой вариации слабые : от 0,09дБ до 0,096дБ, при среднем значении – 0,093дБ. Эти результаты излучения и поглощения атмосферы для зимних условий погоды возможно объяснить малостью влагосодержания тропосферы.

Исследованы взаимосвязи между радиофизическими и метеопараметрами атмосферы указанного пункта, а именно : зависимости радиояркой температуры атмосферы от показателя преломления в этом пункте. Показатель преломления атмосферы на высоте 3800 метров над уровнем моря (местоположение РРС «Восточная») для летних и зимних условий погоды найдены по радиозондовым данным Кыргызгидромета по формуле :

$$N = \frac{77,6}{T} \left(P + \frac{4810f}{T} \right), \quad (1)$$

где, P- давление в мБ, T – температура в Кельвинах и f – абсолютная влажность воздуха в г/м³. На Рис.4 показаны вариации показателя преломления в июле для двух пунктов наблюдения – город Чолпон-Ата и РРС «Восточная».

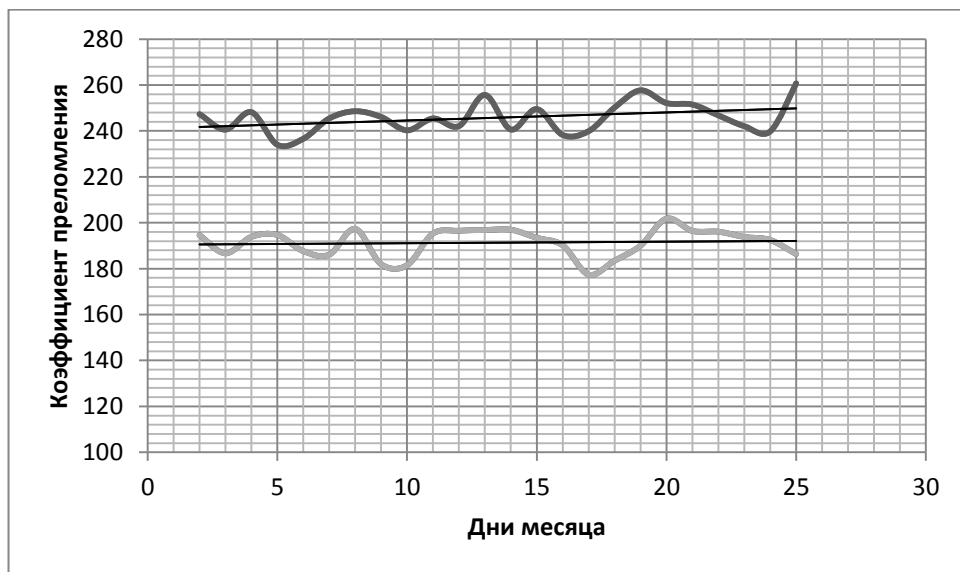


Рис. 4. Временные изменения коэффициента преломления атмосферы для лета (город Чолпон-Ата – верхняя кривая, РРС «Восточная» - нижняя)

Как видно, летом численное значение преломления на высоте 1660 метров над уровнем моря (город Чолпон-Ата) изменяется от 265,4 единиц до 288,8, при среднем значении = 277,1 единиц. На РРС «Восточная» (высота 3800 метров над уровнем моря) коэффициент преломления варьирует от 177,4 единиц до 201,8 при среднем значении = 189,1. Разница между средними значениями преломления на указанных пунктах = 88,2 единиц.

Прямые линии – это линии тренда. Зимой вариации показателя преломления атмосферы на этих пунктах показаны на Рис.5

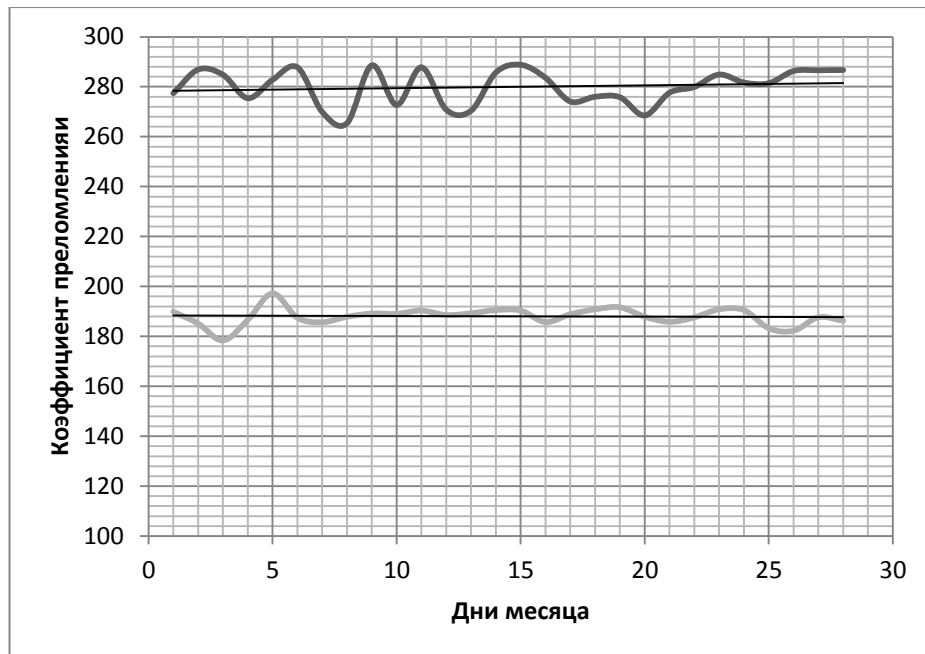


Рис. 5. Временные изменения коэффициента преломления атмосферы для зимы (город Чолпон-Ата – верхняя кривая, РРС «Восточная» - нижняя)

Как видно, зимой численное значение преломления на высоте 1660 метров над уровнем моря (город Чолпон-Ата) изменяется от 234,2 единиц до 260,7, при среднем значении = 247,3 единиц. На РРС «Восточная» (высота 3800 метров над уровнем моря) коэффициент преломления варьирует от 177,4 единиц до 201,8 при среднем значении = 189,1. Здесь также показаны линии тренда. Разница между средними значениями преломления на указанных пунктах = 58,2 единиц.

Также исследованы взаимосвязи между влажностью воздуха яркостной температурой атмосферы для лета и зимы [3-5]. Влажностью воздуха называют содержание водяного пара в атмосфере. Водяной пар является одной из важнейших составных частей земной атмосферы. Наибольшее количество водяного пара содержится в нижних слоях воздуха, непосредственно прилегающих к испаряющей поверхности. В вышележащие слои водяной пар проникает в результате турбулентной диффузии. По формуле (2) определены значения абсолютной влажности воздуха и количество осажденной воды на высоте 3800 метров.

$$f = 13,25 \frac{U 10^{\frac{7,63t}{241,9+t}}}{273,15+t}, \quad (2)$$

где, U – относительная влажность в %, t – температура в $^{\circ}\text{C}$ и f – абсолютная влажность воздуха в $\text{г}/\text{м}^3$. Далее по данным абсолютной влажности определяли количество осажденной воды путем суммирования в вертикальном столбе воздуха выраженное толщиной слоя воды в мм. В

качестве примера на Рис.6 представлены временные вариации яркостной температуры атмосферы (верхняя кривая) и осажденной воды (нижняя кривая) для лета.

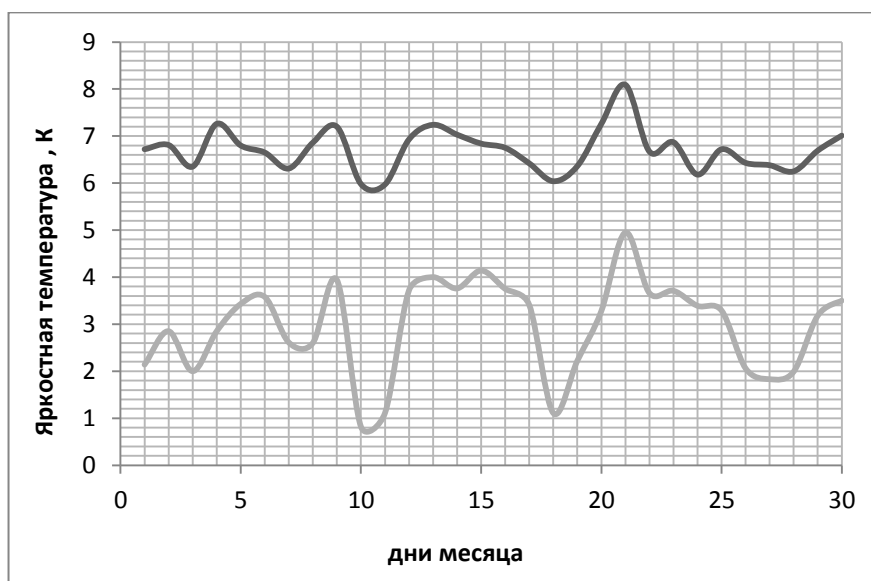


Рис. 6. Временные изменения яркостной температуры атмосферы и ее влагозапаса на перевале Калмак-Ашу (лето)

Видно, что яркостная температура летом изменяется от 6,2К до 7,3К, при среднем значении – 6,8К, а осажденная вода от 4,33 до 10,68мм, среднее значение = 7,16мм. Зимой в этом пункте значения обеих параметров уменьшились (см. Рис.7).

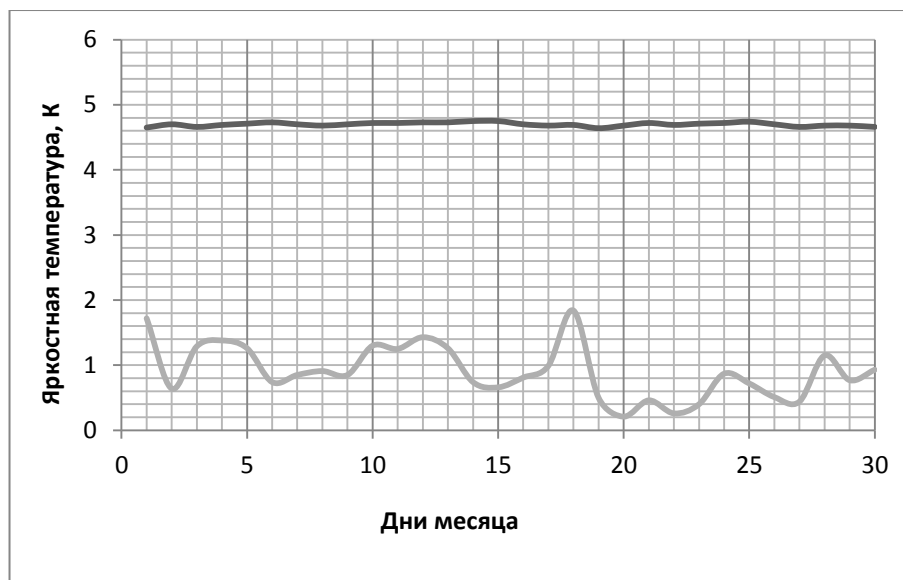


Рис. 7. Временные изменения яркостной температуры атмосферы и ее влагозапаса на перевале Калмак-Ашу (зима)

Как видно, яркостная температура зимой изменяется от 4,6К до 4,7К, при среднем значении – 4,65К, а осажденная вода от 1,08 до 3,99мм, среднее

значение = 2,536мм. Определены величины корреляционных связей между яркостной температурой атмосферы и коэффициентом преломления на высоте 3800 метров для лета = 0,56 и зимы = 0,25. Также были определены величины корреляционных связей между яркостной температурой атмосферы и ее влагозапасом на высоте 3800 метров для лета (коэффициент корреляции = 0,53) и зимы (коэффициент корреляции = 0,21). Таким образом, можно сказать что,связи между радиофизическими и метеопараметрами атмосферы на этой высоте есть, но не тесные.

Список литературы

1. А.В. Тихомиров и Е.В. Омелянчук. Особенности проектирования систем связи миллиметрового диапазона радиоволн, Инженерный вестник Дона, выпуск № 2(25)/том 25/2013;
2. www.huawei.com/ru.
3. Степаненко В.Д. и др. Радиотеплокация в метеорологии. Л., Гидрометиздат, 1987, 284 с.
4. Ашымканов К.Ш. Радиоизлучение атмосферы Северного Кыргызстана в КВЧ диапазоне, Монография, Бишкек, Илим, 2011, 155с.
5. Ашымканов К.Ш. Корреляция вариаций радиоизлучения атмосферы и его индекса преломления, Журнал «Физика», 2013, № 1

УДК:535.31 (535.421)

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ НА ПЛЕНКАХ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Сыдык уулу Н.

*Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж.Жеенбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

Аннотация. В данной работе представлены результаты интерференционной литографии дифракционных микроструктур на пленках аморфного кремния. Лазерное воздействие проводилось ультрафиолетовым излучением (УФ) с длиной волны 355нм на пленках аморфного кремния, полученных методом магнетронного напыления.

Ключевые слова. Лазер, фотоника, оптика, литография, аморфный кремний, излучение, микроскоп.

DEVELOPMENT SYSTEM AND TECHNOLOGIES FOR THE INTERFERENTIAL LITHOGRAPH ON FILMS OF AMORPHOUS SILICON

Sydyk uulu N.

The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science named after J.J. Jeenbayev NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui

Abstract. In this work results of an interferential lithograph of diffraction microstructures on films of amorphous silicon are presented. Laser influence it was carried out by the ultra-violet radiation (UF) with the wavelength of 355 nanometers on the films of amorphous silicon received by method of magnetron dusting.

Keywords: *Laser, photonics, optics, lithography, amorphous silicon, radiation, microscope.*

Развитием нанотехнологий, голографии, оптики, фотоники и лазерных технологий в место устаревших габаритных установок создаются мини, компактные, функциональные, скоростные, мобильные установки которые одно временно может несколько виды работу выполнить. Связи с этими задачами создание компактный мини установки прямая лазерная литография на разные материалы без мокрой химических процессов в настоящее время считаются актуальным.

Для прямой лазерной литографии в нашей время используется ряд типов оборудование, к примеру 2х и 3х координатные столы с управлением от компьютера. В нашем случае собрано установка прецизионная 2х координатная система который изготовилось в Беларуси компания «Рухсервомотор»[1].

Схематичное изображение двух координатной системы представлено на рис.1, а его технические характеристики приведены в таблице.

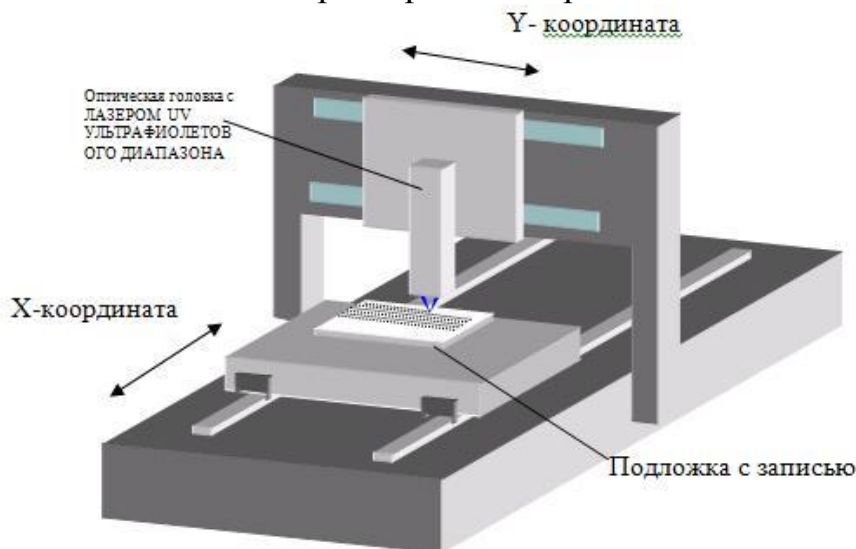


Рис.1. Схематическое изображение XY-координатной системы

Таблица

Технические характеристики СЛЗС

Габариты системы, мм	1010x825x600
Движение, мм по оси X	450
по оси Y	320
Масса, кг	320
Температура эксплуатации, °С	20 ±5
Максимальные скорости, м/с	0.3
Точность повтора, мкм	2
Точность позиционирования, мкм	±1

Управление линейных перемещений двух координатного стола и синхронизация двигателей обеспечивается специально разработанным цифровым контроллером. Таким управлением и техническими характеристиками собранной установке можно работать разными типами лазерами и сборка оптических деталей для записи интерференционной литографии.

Запись дифракционных элементов на пленки аморфного кремния проводилась в принципе двулучевой интерференционной картины, как показано на рис. 2. Этот принцип - стандартный путь получения дифракционной решетки и голограммы [2].

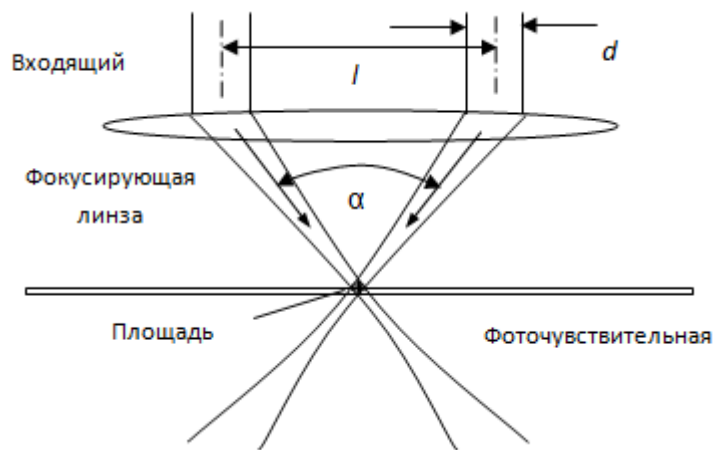


Рис. 2. Формирование решетчатой структуры двумя сфокусированными лучами.

Лазерные лучи действуют на фоточувствительную пластину и производят запись структуры решетки. Для получения двух- и трехмерных эффектов цветного изображения необходимо изменять направление и частоту лазерного пучка. Особенности каждой точки поверхности определяют три параметра. Первый параметр - это расстояние между штрихами s (расстояние между осевыми линиями лучей), которое определяется углом α , полученным от пересечения двух когерентных лазерных лучей. Угол пересечения α определяется по формуле

$$\sin(\alpha) = \lambda/s, \quad (1)$$

где λ - длина волны лазера. Расстояние l между поступающими лазерными пучками рассчитывается по формуле

$$l = 2 \cdot f \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2), \quad (2)$$

где f - фокусное расстояние объектива.

Вторым параметром является размер дифракционного элемента D , который определяется размером поступающего лазерного пучка d и фокусным расстоянием f фокусирующей линзы:

$$D = 2.44 \cdot \lambda \cdot f/d \quad (3)$$

Третий параметр - угол θ ориентации решетки - определяется направлением входящих лазерных пучков. Из (1) и (2) видно, что наибольший угол пересечения α (и соответственно расстояние $l = 2y_0$), соответствует наибольшему параметру S . Интерференционная картина записывается на фоторезист или другую фоточувствительную пластину. Важным параметром в записывающем устройстве является длина волны лазера, которая подбирается в зависимости от фоточувствительности подложки и метода записи.

В представленной работе для изготовления дифракционных элементов были разработаны и исследованы прямые методы лазерной записи. Мощность лазера (или энергия импульса) должна быть достаточной для инициирования термохимических и структурных процессов в тонких пленках a-Si [3]. С другой стороны, поглощение света пленкой увеличивается с уменьшением длины волны. Поэтому предпочтителен лазер с ультрафиолетовым источником.

Для записи в качестве источника света было использовано импульсный твердотельный лазер DTL-374CB диодной накачкой с следующими характеристиками:

- средняя мощность при 3кГц (10мкДж) – 20мВт, при 10кГц – 7мВт
- длина волны 355нм.
- стабилизация импульса лазера при 1кГц, 20мкДж > 5%
- овальность лазерного луча (1:1.2)
- продолжительность пульсации при 1кГц < 10нс
- когерентность света 3-4мм

Основным элементом лазерной литографии является оптическая система. Оптическая система (рис.3.) была собрана на двух координатной механической системы, описанной выше (рис.1.). В оптической системе используются два независимых 1-D сканера. Для симметричного раздвоения лазерного луча использовалась призма с двумя зеркалами. Поскольку применяли лазер с длиной волны 355нм, то вся оптика должна быть сделана из кварца. Монтаж оптической системы был выполнен из специальных кварцевых линз. При $L=20$ микрон, частоте импульса лазера - $f_{\text{las}} = 5\text{кГц}$, в течение одной секунды данное устройство позволяет делать запись 5000 ОДЭ (или микроголограмму). Самым подходящим источником для

записи является лазер Q-switch. Этот лазер обладает возможностью записи короткими импульсами с последовательностью (5-10 наносекунд) и мощными импульсами с частотой от сотен герц до 10-50кГц. При записи ОДЭ блок управления 12 синхронизирует включение импульсов лазера 1 с движением носителя записи 11 и управляет углом отклонения зеркал дефлекторов 3 и 4, согласно разработанной нами программы. Операция приведения в действие, перекрытие луча лазера во время записи, производится поворотом зеркала одного из дефлекторов на угол больше, чем половина угловой апертуры фокуса объектива. Таким образом, световой пучок перекрывается апертурой фокуса объектива и не проходит на носитель записи. Эта операция обязательна, если делается прерывистая запись.

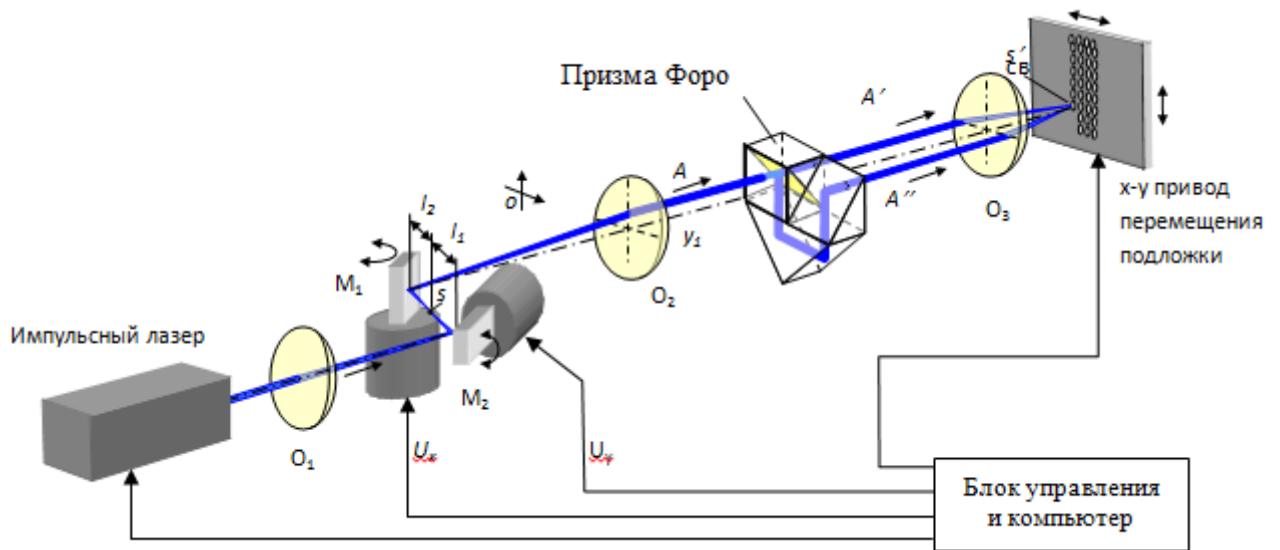


Рис. 3. Оптическая система СЛЗС с двумя 1-D координатными сканерами.

Запись дифракционных элементов на регистрирующем материале - пленках аморфного кремния (a-Si) толщиной 3мкм. Полученные дифракционные оптические элементы показаны на рис.4. Плоскость фокусировки на пленке a-Si при записи, контролировалась датчиком ошибки фокусировки и вспомогательной видеокамерой.

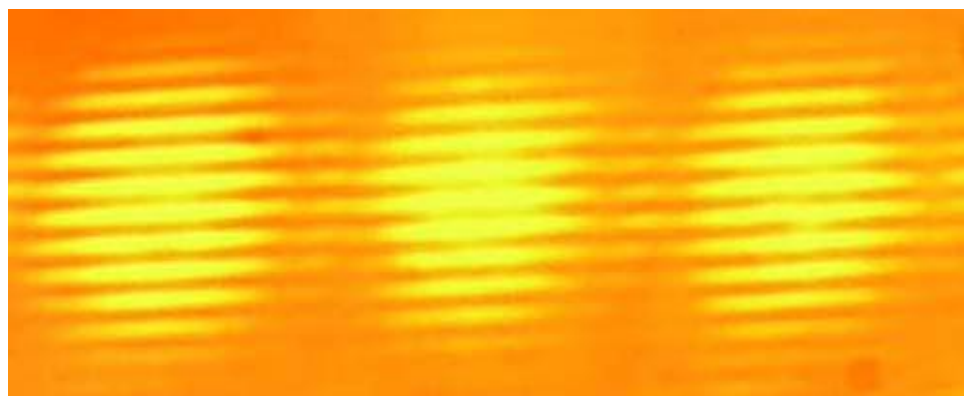


Рис. 4. Изображение микро решеток, записанных на пленке a-Si полученное на оптическом микроскопе Микро 201Т-01. (x500)

Микроскопическими данными диаметр полученного дифракционного микро решетки показывает 8-10 мкм.

Заключение

Представлены результаты прямой лазерной записи на пленках аморфного кремния, нанесенного на стеклянную подложку излучением ультрафиолетовым импульсным лазером DTL-374QT с длиной волны $\lambda = 355$ нм. Показано при записи полученные микро решетки на пленках аморфного кремния нами разработанной установке.

Список литературы

1. Кутанов А.А., Снимщиков И.А., Макаров К.В., Сыдык улуу Н. «Оптическая система записи дифракционных элементов» Известия ВУЗов, г. Бишкек №3-4, 2007 г. С 8-9.
2. А.Г. Полещук, В.П. Бессмельцев, В.П. Корольков, Р.В. Шиманский, А.И.Малышев, А.Е.Маточкин, Н.В.Голошевский, А.А.Кутанов, К.В.Макаров, В.П. Макаров, И.А. Снимщиков, Сыдык улуу Н. «Микроструктурирование оптических поверхностей: Система и технологии для интерференционной литографии на пленках хрома и аморфного кремния» // Автометрия. 2010. Т. 46. № 2. С 86-96.
3. Кутанов А.А., Макаров К.В., Сыдык улуу Нурбек «Особенности получения пленок аморфного кремния для дифракционной оптики» Научный журнал ИФТПИМ НАН КР: Физика. - №1., Бишкек 2010.

УДК: 541.51/.54(575.2)(04)

КОШУЛМАЛУУ $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ МОНОКРИСТАЛЫН НУРЛАНТУУДА Cr^{3+} ИОНДОРУНУН ВАЛЕНТТУУЛУГУНУН ӨЗГӨРҮШҮ

Н.Ж.Казыбекова, Н.Солтобекова, Райымкул кызы Н., К. Шаршеев

*КР УИАнын физика-техникалык көйгөйлөр жана материал таануу институту,
720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

Аннотация: Суу эритиндисинен өстүрүлгөн $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$ монокристаллынын рентген нуру менен нурдандырылган ЭПР спектрлери изилденген. Парамагниттик борборлордун нурлануусунун натыйжасында g -факторлору байкалган. Кошулма Cr^{3+} ионунун валенттуулугу Cr^+ на чейин өзгөрө тураары аныкталды.

Урунтуу создор: *Ваканция, электрондук парамагниттик резонанс, рентген, валенттуулук, температура, анизотропия, спектр, радикал, спин, дублет, ультрафиолет.*

ИЗМЕНЕНИЕ ВАЛЕНТНОСТЬ ИОНОВ Cr^{3+} ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРИМЕСИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Н.Ж.Казыбекова, Н.Солтобекова, Райымкул кызы Н., К. Шаршеев

*Институт физико-технических проблем и материаловедения
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

Аннотация: Исследование ЭПР спектры выращенного из водного раствора, облученного рентгеном монокристаллов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с примесью трехвалентного хрома. Определены g-факторы наблюдаемых парамагнитных центров. Установлено изменение валентности Cr^{3+} до Cr^{+} .

Ключевые слова: *Ваканция, электронный парамагнитный резонанс, рентген, валентность, температура, анизотропия, спектр, радикал, спин, дублет, ультрафиолет.*

CHANGE IN THE VALENCE OF Cr^{3+} IONS ON IRRADIATION OF AN IMPURITY OF $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ SINGLE CRYSTALS

N.Zh.Kazibekova, N.Soltobekova, Raiymkul kyzy N., K. Sharsheev

*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science
and the NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Annotation: Study of the EPR spectra of monocrystals with an admixture of 3 valentines chromium grown from an aqueous solution of X – irradiated X rays. G factors of the observed paramagnetic centers are determined. A change in valence Cr^{3+} to Cr^{+} .

Keywords: *Vacancy, electron paramagnetic resonance, X-ray, valent, temperature, anisotropy, spectrum, radical, spin, doublet, ultraviolet.*

Киришүү. Иштин максаты, рентген нуру менен нурлантылган $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$ монокристаллдарында Cr^{3+} иондорунун валенттүүлүгүнүн өзгөрүшүнүн өзгөчөлүктөрүн изилдөө.

Нурлантуунун түрлөрүнө, үлгүлөрдү даярдоо жана аларды сактоо шарттарына жараша катуу заттардын курамында пайда болушкан жетишпегендиктер бири-биринен айырмаланып турары белгилүү. Атап айтсак, өстүрүү температурасынын рентген нуру менен нурлантылган $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллынын курамында парамагниттик борборлордун пайда болушуна көргөзгөн таасири [1] иште кеңири изилденген. Изилдөө үчүн пайдаланылган $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллдары бөлмөлүк жана 60°C температурасында өстүрүлүп, рентген жана ультрафиолет нурлары менен нурлантылган.

Бөлмөлүк температурада өстүрүлгөн кристаллдарды рентген нуру менен нурланткандан кийинки электрондук парамагниттик резонанс (ЭПР) спектринде үч типтеги ЭПР сызыктары байкалган:

- 1) Ваканцияларга кармалган электрон же көзөнөк менен шартталган, эркин спиндин g -факторуна ($g=2,0023$) ээ, изотроптуу сызык;
- 2) g -факторлорунун башкы маанилери $g_1 = 2,006$, $g_2 = 1,997$ барабар өтө ичке түзүлүшкө ээ дублет. Өтө ичке түзүлүштүү дублеттин сызыктары эркин спиндин сызыгынын эки жагында жайланышат.
- 3) g -факторлору $g_1 = 2,0078$, $g_2 = 2,0115$ жана $g_3 = 2,0320$ га барабар, SO_4^- - ион –радикалына тиешелүү кылынган анизотроптуу эки ЭПР сызыгы.

Ультрафиолет нуру менен нурлантуу бул кристаллдарда эч кандай парамагниттик борборлорду пайда кылган эмес.

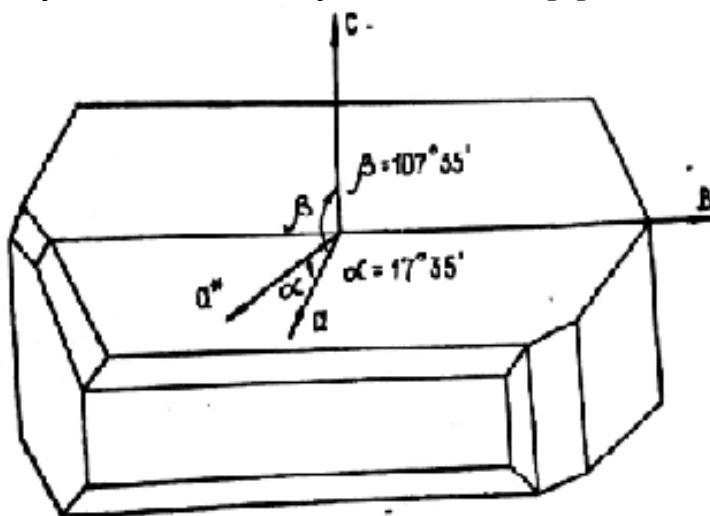
60°C та өстүрүлгөн рентген нуру менен нурлантылган кристаллдын ЭПР спектрин изилдегенде 7 сызыктын тобу байкалып, авторлор муну Li_2^+ ($g = 2,0023$) деп, чечмелешкен. Буга кошумча эркин спиндин сызыгынын эки жагына жайланышкан анизотроптуу ЭПР сызыктарынын эки жубу байкалган.

Ультрафиолет менен нурлантылган бул кристаллдардын ЭПР спектринде жети ЭПР сызыгынан турган топтон башка дагы, g -фактору 2,004 төн 2,010 го чейин өзгөргөн анизотроптуу ЭПР сызыгы байкалган.

Биздин иште бирдей шартта өстүрүлгөн жана рентген нуру менен нурлантылган, таза жана Cr^{3+} кошулмалуу $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ кристаллынын ЭПР спектрлери изилденди.

Эксперимент. Изилдөө үчүн пайдаланылган $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ монокристаллы каныккан суу эритиндисинен 55°C температурада акырындап буулантуу ыкмасы менен өстүрүлдү. Каныккан эритиндинин курамы $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ – 24,94 мас.%, H_2O – 74,06 мас.% түздү.

Литийдин сульфатынын моногидратынын моноклиндик элементардык уячасынын параметрлери $a=5,43\text{Å}$, $b=4,83\text{Å}$, $c=8,14\text{Å}$, β бурчу = $107^\circ35'$ [1-сүр]. Элементардык уячада эки молекула жайгашат [2].

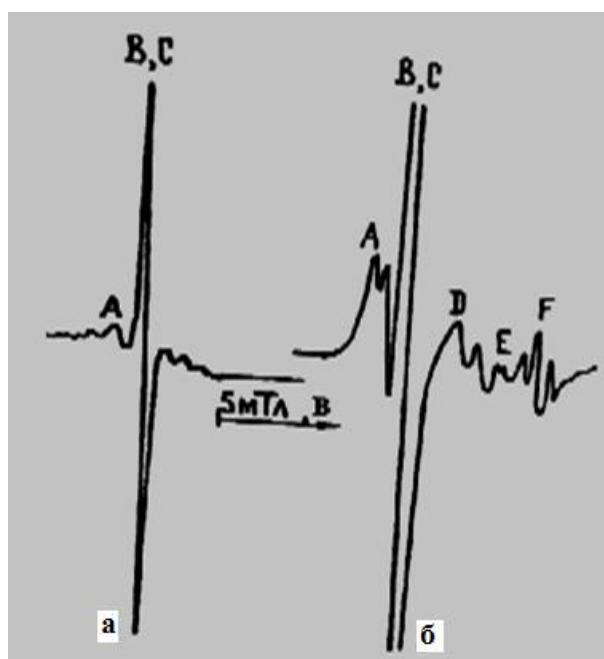


1-сүр. $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ монокристаллынын тышкы түрү.

Үч валенттүү хромдун тузу эритиндиге $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ түрүндө 2 г/л концентрациясында кошулду. Кошулмасыз кристаллдар түссүз тунук болушса, хром кошулмасын кошкондо жашылырак түскө ээ кристаллдар алынды. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллдарынын изоморфтуулугу төмөн болгондуктан, алардагы хром кошулмасынын кармалышынын өлчөмү $10^{-4} - 10^{-3}$ мас.% дан ашкан жок. Кошулманын кириши кристаллдын тышкы түрүн өзгөртпөдү.

Изилденүүчү кристаллдар УРС-70 (Cu-анод, 40 кВ, 10мА) рентген аппаратында нурлантылды. Электрондук парамагниттик резонанс спектри 3-сантиметрдик диапазондо иштөөчү РЭ – 06 радиоспектрометринде катталды.

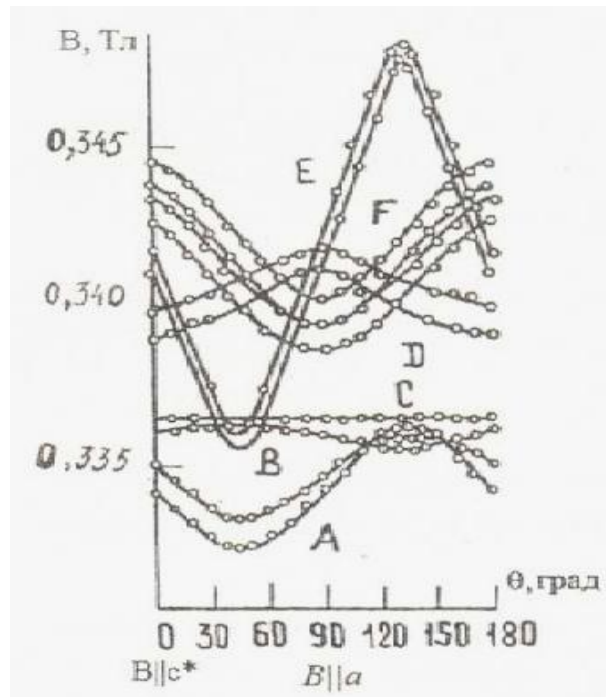
Курамына Cr^{3+} ионун кармаган, рентген нуру менен нурлантылган $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллынын ЭПР спектри 2-сүрөттө көргөзүлгөн. Спектр 7 сызыктан турат. Эки дублеттик D жана E сызыктары жана бир триплеттик сызык F эталондук ДФПГ ($g=2,0036$) сызыгына салыштырмалуу күчтүү магнит талаасы жакта жайланышкан. Изотроптуу C линиясы магнит талаасындагы абалы боюнча эталондук сызык менен дал келет. C ЭПР сызыгынын жанында B ЭПР сызыгы жана төмөнкү магнит талаасы аймагында эки A_1 жана A_2 ЭПР сызыктары байкалды. [3] иште бул ЭПР сызыктарынын бурчтук көз карандылыктары изилденип, аларды мүнөздөчү g – факторлору аныкталып, алардын кайсыл ион-радикалдар менен шартталары аныкталган. Таза жана кошулмалуу кристаллдардын ЭПР спектрлеринде байкалган A_1 жана A_2 ЭПР сызыктары SO_4^- ион – радикалына, B ЭПР сызыгы SO_2^- ион – радикалына, C ЭПР сызыгы SO_3^- ион – радикалына, D жана F ЭПР сызыктары Cr^{5+} ионуна тиешелүү кылынган.



2-сүр. Нурлантылган $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллдарынын «вс» тегиздигинде тартылган ЭПР спектри. В огунын багыты тышкы магнит талаасынын багыты менен 50° ту түзөт: а – таза кристалл; б – курамында Cr^{3+} тү кармаган кристалл.

Cr^{3+} кошулмалуу $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллынын ЭПР спектринде байкалган дублеттик E сызыгы ЭПР сызыктарынын ичинен эң чоң анизотропияга ээ болушу менен айырмаланат (3-сүр.).

Бул дублеттик сызыктын түзүүчүлөрүнүн ортосундагы аралык (0,62мТл) кристаллдын бардык багыттарында бирдей. E сызыгын мүнөздөөчү g – факторлорунун башкы манилери $g_x = 1,9072$, $g_y = 1,9502$, $g_z = 2,0187$ ге барабар. Белгилей кетүүчү нерсе E ЭПР сызыгы шарттаган парамагниттик борбор бөлмөлүк температурада эле бир нече сааттан кийин жок болуп кетет. Кристаллды 90°C га чейин ысытканда E ЭПР сызыгы беш мүнөттүн ичинде толугу менен жок болот.



3-сүр. Нурлантылган $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Cr^{3+} монокристаллынын ЭПР сызыктарынын «с а» тегиздигиндеги абалдарынын бурчтук көз карандылыгы.

Талкулоо. E ЭПР сызыгынын бурчтук көз карандылыгы спини $S = \frac{1}{2}$ болгон спин-гамильтониан менен сүрөттөлөт:

$$\hat{H} = \beta(g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) + \text{IA}^{\text{HS}} \quad (1)$$

IA^{HS} мүчөсү магниттик ядролор менен болучу өтө ичке аракеттенишүүнү мүнөздөйт. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллынын курамында $I = \frac{1}{2}$ ге барабар ядролук спинге суунун молекуласынын курамындагы протондор ээ болушат.

Нурлантылган хром кошулмалуу $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллдарынын ЭПР спектриндеги E сызыгы нурлантылбаган таза, Cr^{3+} кошулмалуу жана нурлантылган таза кристаллдардын ЭПР сызыктарында байкалбаганы, болгону үч валенттүү хром кошулган, нурлантылган кристаллдын спектринде гана байкалганы, анын кошулмалуу кристаллды рентген нуру менен нурлантканда Cr^{3+} ионунун валенттүүлүгүнүн өзгөрүшү менен шартталаарын күбөлөйт.

Хромдун иондорунун ичинен $S = \frac{1}{2}$ спинине Cr^+ жана Cr^{5+} иондору гана ээ боло алышат. Жалпысынан алганда рентген нуру менен нурлантууда Cr^{3+} кошулма иону эки электронду кармап алып Cr^+ ионуна, же эки көзөнөктү кармап алып Cr^{5+} өтүшү мүмкүн. Термалык жана оптикалык изилдөөлөр кошулмалуу кристаллды рентген нуру менен нурлантканда пайда болгон Cr^{5+} ионуна D жана F ЭПР сызыктары тиешелүү болорун так көргөзгөн [3].

E ЭПР сызыгын Cr^+ ионуна тиешелүү кылуу өзгөчө учурларда гана орун алат. Cr^+ ионунун электрондук абалы $3d^5$ болуп, анын тышкы электрондук катмарчасында 5 электрон жайгашат. Начар жана ортонку кристаллдык талаада бул ион үчүн суммардык спин $S = \frac{5}{2}$ ге барабар. Күчтүү кристаллдык талаада болсо энергетикалык деңгээлдердин ажыроо энергиясы электрондук түртүшүнүн энергиясынан чоң болот да, төрт d-электрондор кичине энергияга ээ төмөнкү эки орбитада жупташып, натыйжада жупталбаган бир электрондуу, эффективдүү спини $S_{\text{эфф}} = \frac{1}{2}$ ге барабар комплекс пайда болот.

Хромдун иондорунун ичинен Cr^{5+} жана Cr^{6+} валенттүүлүккө ээ иондору туруктуу болушат. Атап айтсак нурлантылган $\text{Li}(\text{K},\text{Na})\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$ кристаллында пайда болгон Cr^{5+} иондоруна тиешелүү кылынган ЭПР сызыктары температуралык өтө чоң туруктуулукка ээ болушат. Мисалы, LiKSO_4 жана LiNaSO_4 кристаллдарын рентген менен нурлантканда Cr^{3+} иондорунан пайда болгон Cr^{5+} иондору 310°C та бузула башташып, кристаллдарды 420°C ка чейин ысытканда гана толугу менен жок болушат[3].

Нурлантылган $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$ кристаллындагы Cr^{5+} ионуна тиешелүү кылынган D жана F сызыктарынын интенсивдүүлүктөрү кристаллды 80°C та бир нече суткаларга чейин ысытууда да сезилерлик кичирейбейт. Бул болсо аталган сызыктарды шарттаган парамагниттик борборлор туруктуу болорун күбөлөйт.

Cr^+ иону болсо Cr^{5+} иону сыяктуу туруктуу валенттүүлүккө ээ эмес. Курамына Cr^{3+} ионун кошулма катары кармаган NaF кристаллын нурлантканда пайда болгон Cr^+ иону кристаллды 150°C на чейин ысытканда толугу менен бузулуп, баштапкы Cr^{3+} ионуна өтүп кетишери белгилүү [4].

Анизотроптуу ЭПР спектри менен мүнөздөлгөн Cr^+ иону $\text{K}_3\text{CO}(\text{CN})_6$ бирикмесинин курамындагы $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_5 \text{NO}$ догу $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ кошулмасы үчүн байкалган. Мында Cr^+ иону $g_{\parallel} = 1,9745$ жана $g_{\perp} = 2,0052$ болгон g-факторлору менен мүнөздөлөт [4]. Демек, мындан жогоруда талкуланган E ЭПР сызыкчанын Cr^+ иону менен байланыша тургандыгынын ыктымалдуулугу өтө жогору деп эсептөөгө болот.

Тыянак. Курамына үч валенттүү хром кошулган рентген нуру менен нурлантылган $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллынын ЭПР спектри изилденип, нурлантуунун натыйжасында кошулма Cr^{3+} ионунун валенттүүлүгү Cr^+ абалына чейин өзгөрөрү көрсөтүлдү.

Колдонулган адабияттар:

1. Hariharan N., Sobhanadri J. ESR studies of paramagnetic centres in irradiated $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. // J. Phys. Chem. Sol. 1969. V.30, №3. P.778-81.
2. Ziegler C.E. The crystal structure of Lithium Sulphat mono-hydrat // Zs/Krist. 1934. Bd.89, №4. S.456-461.
3. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов. Шаршеев. К. // Екатеринбург – Каракол. 1999. 208 с.
4. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. С.А.Альтшулер., Б.М.Козырев. Издательство «НАУКА» главная редакция. Физико-математической литературы // Москва 1972. 672 с.

УДК:548.52

**ВЫРАЩИВАНИЕ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИД БЕРИЛЛИЯ**

Д.К. Мамытова¹, У.К. Мамытбеков², Т.М. Асаналиева³

¹*Кыргызский национальный университет им. Ж.Баласагына, 7220033, Кыргызстан, Бишкек, ул. Абдымомунова 238*

²*Институт физико-технических проблем и материаловедения
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

³*Институт горного дела и горных технологий имени академика У.А.Асаналиева,
720001, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 215*

Аннотация: В статье рассмотрены раствор-расплавный метод выращивания монокристаллов BeO оптического качества и в качестве флюсов использованы вольфраматы или бораты щелочных металлов.

Ключевые слова: Кристалл, температура, выращивание, раствор, расплав, плотность, измерение, легирование, концентрация.

**CULTIVATION OF CLEAN AND DOPED SINGLE CRYSTALS
BERILLIUM OXIDE**

D.K. Mamytova¹, U.K. Mamytbekov², T.M. Asanalieva³

¹*Kyrgyz National University. Zh. Balasagyna, 7220033, Kyrgyzstan, Bishkek, st. Abdymomunova 238*

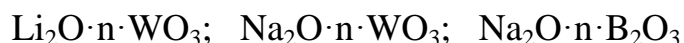
²*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science
and the NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Abstract. The article discusses the solution-melt method of growing BeO single crystals of optical quality and used tungstates or alkali metal borates as fluxes.

Keywords: Crystal, temperature, growth, solution, melt, density, measurement, doping, concentration.

Кристаллы BeO характеризуются высокой температурой плавления (2547°C). Основная низкотемпературная модификация оксида бериллия (вюрцит) при $T > 2050^\circ\text{C}$ претерпевает полиморфное превращение в β – BeO [1]. Нет подтверждений о стабилизации β – фазы ниже температуры фазового перехода [1]. Наличие такого полиморфного превращения в BeO не позволяет применять высокотемпературные расплавные методы выращивания кристаллов.

В.А. Масловым разработан и освоен относительно низкотемпературный раствор-расплавный метод выращивания монокристаллов BeO оптического качества [2]. В качестве флюсов использованы вольфраматы или бораты щелочных металлов, имеющие температуру плавления около 900°C:



где n – числовой коэффициент. В качестве шихты был использован поликристаллический BeO, прошедший многократную очистку ацетатным способом. Из-за высокой плотности расплава вольфраматов щелочных металлов, превышающей плотность шихты, применялся обратный перепад температур. Габитус выращенных кристаллов в мильной степени зависит от числового коэффициента « n », характеризующего соотношение компонентов во флюсе. Наиболее оптимальным флюсом представляется состав с $n = 2$ [3]. При этом кристаллы BeO имеют форму пластинок с гранями (000I) и (000 \bar{I}) призм или пирамид. Измеренные В.А. Масловым методом Бонда параметры элементарной ячейки BeO составили: $a_0 = 2,69773 \pm 0,00007 \text{ \AA}$ и $c_0 = 4,37767 \pm 0,00008 \text{ \AA}$ [3].

Габитус BeO чувствителен к наличию в расплаве примесных катионов, что сильно затрудняет получение легированных кристаллов, что сильно затрудняет получение легированных кристаллов BeO оптического качества. Легирование производилась путем добавления в шихту оксидов или карбонатов примеси, в количестве, заведомо превышающем максимальное значение концентрации примеси в кристалле, а именно $\sim 2 \text{ мас.}\%$ [3]. С точки зрения теории изоморфной взаимозаместимости [4] наиболее вероятные примеси замещения в BeO: Li, B, Al, Zn, компенсация избыточного заряда для трехвалентной примеси Me^{3+} происходит по схеме:



где $\text{Me}^{3+} = \text{B}^{3+}, \text{Al}^{3+}$. Для одновалентных примесей компенсация может происходить по схеме:



где V_Be и V_O – вакансии бериллия и кислорода. Совместное легирование одно- и трехвалентными примесями будет происходить по схеме:



Однако в свете последних исследований [5], где показано, что заметные концентрации кислородных вакансий в BeO создаются при нейтронном облучении или при аддитивном окрашивании, нам представляется, что в обычных условиях реакция (2) не является характерной для BeO.

Применение флюсового метода выращивания кристаллов предполагает возможность их загрязнения неконтролируемое вводимыми примесями. Это связано с тем, что флюс переносит к месту кристаллизации не только регулярные составляющие, но и любые имеющиеся примеси как из шихты, так и со стенок тиглей, держателя и др. кроме того, компоненты флюса также могут загрязнять кристаллы, путем неконтролируемого вхождения в решетку BeO. Все это предполагает наличие в кристаллах BeO одновременно целого ряда примесей, концентрации которых меняются от образца к образцу.

Литературы.

1. Smith D.K., Cline C.F., Frechette V.D. A high-temperature crystallographic phase inversion in BeO //J.Nucl. Mater. 1962. V.6, №2. P.265-270.
2. Выращивание монокристаллов оксида бериллия и их физико-химические свойства /В.А.Маслов, А.В.Куржалов и др. //Химия твердого тела: Межвуз.сб.-Свердловск, изд УПИ им. С.М.Кирова.-1980. С.99-105.
3. Маслов В.А. Исследование условий выращивания и свойства кристаллов оксида бериллия: Дисс. к.т.н. –Свердловск,1981. 167с.
4. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. –М.:Атомиздат, 1973.-230с.
5. Горбунов С.В. Центры окраски в кристаллах оксида бериллия. Межвуз. сборник – Свердловск, изд. УПИ им. Кирова, 1982.-с.206-209.

УДК 621.762

НИТРИДОКРЕМНИЕВЫЕ ФАЗЫ В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

К.А. Ласанху

*Институт физико-технических проблем и материаловедения
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а*

Аннотация. Методом концентрационного треугольника определялось фазовый состав полученных керамических нитридокремниевых материалов на основе полидисперсного кремниевого порошка.

Ключевые слова: керамика, нитрид, керамокомпозиционный материал, синтез, концентрационный треугольник.

NITRIDE SILICON PHASES IN CERAMIC MATERIALS

K.A. Lasankhu

*The Institute of Physical and Technical Problems of Materials Science
and the NAS KR, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, pr. 265-a Chui*

Abstract. Was defined by method of a concentration triangle phase structure received ceramic nitride of silicon materials on the basis of polydisperse silicon powder.

Keywords: ceramics, nitride, ceramocomposite material, synthesis, concentration triangle.

Введение. Полученные композиционные материалы на основе нитрида кремния способны конкурировать с классическими аналогами керамических нитридокремниевых материалов. В работах [1,2] показано полученные композиционные материалы обладают хорошими физико-механическими, физико-химическими свойствами и обладают высокими эксплуатационными свойствами в агрессивных средах [3-5].

В данной работе представляло интерес проанализировать какие вероятные фазы образуются между твердыми кристаллическими частицами кремния, карбида кремния и газообразным азотом в процессе реакционного синтеза при $T=1220^{\circ}\text{C}$. Для оценки формирования фаз в процессе реакционного синтеза керамокомпозиционных материалов на основе полидисперсного порошка кремния использовался метод равностороннего концентрационного треугольника. Двойные и тройные фазовые диаграммы, состояния, описывающие взаимодействия компонентов А-В или А-В-С соответственно, геометрически изображают с помощью концентрационного треугольника. Вершины равностороннего концентрационного треугольника (см.рис.1) соответствуют чистым веществам А, В и С равные 100%, а стороны А-В, А-С, В-С указывают количественный состав двухкомпонентных систем, а во внутренней части плоскости треугольника,

ограниченной сторонами концентрационного треугольника показывают составы тройных систем А-В-С. Например на рис. 1 фигуративная точка К имеет трехкомпонентный состав АВС [6].

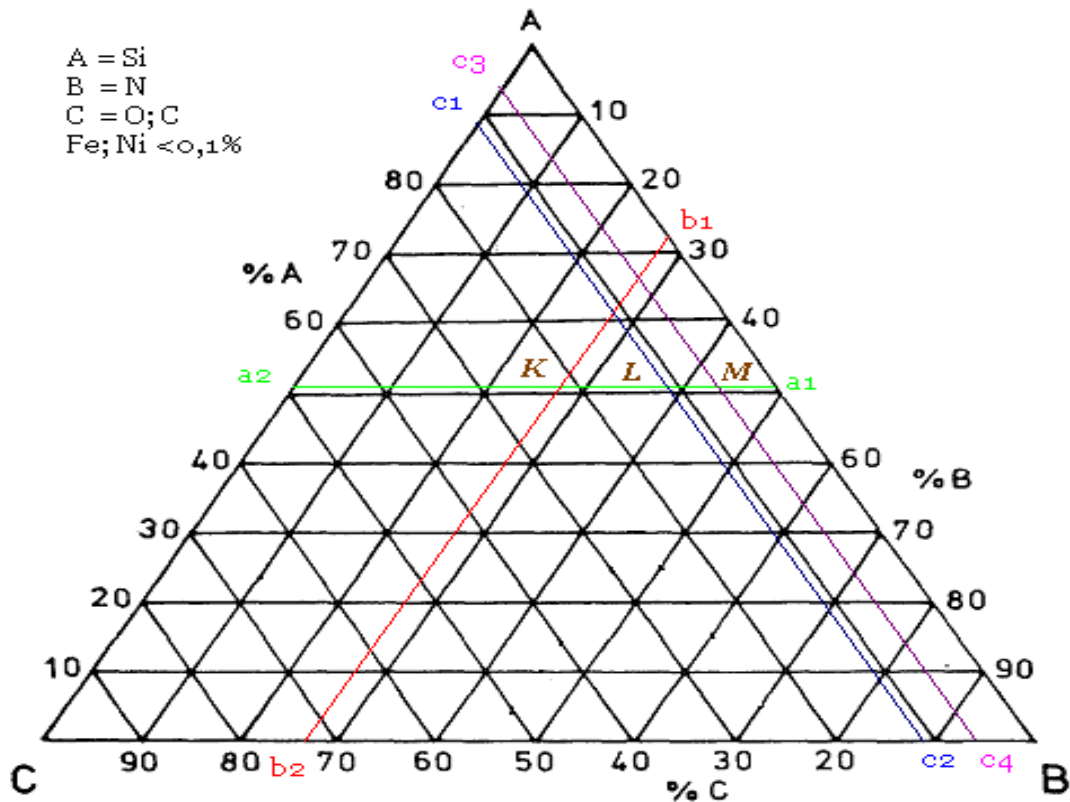
Используя все свойства равностороннего концентрационного треугольника можно с помощью построения через заданные концентрации компонентов построить фигуративную точку и через нее найти концентрации неизвестных компонентов и используя эти данные вычислить состав смеси на плоскости данного равностороннего треугольника, которая является фигуративная точка например точка К (рис.1). Для математического расчета используют следующие свойства концентрационного треугольника:

$$X_A = \frac{Ba_1}{AC} \times 100\% = \frac{Ca_2}{AC} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_B = \frac{Ab_1}{AB} \times 100\% = \frac{Cb_2}{BC} \times 100\% \quad (2)$$

$$X_C = \frac{Ac_1}{AC} \times 100\% = \frac{Bc_2}{BC} \times 100\% \quad (3)$$

$$X_C = \frac{Ac_3}{AC} \times 100\% = \frac{Bc_4}{BC} \times 100\% \quad (4)$$



Рис

Рис.1. Диаграмма фазового равновесия с двойными и тройными фазами

После обработке полученных данных из концентрационного треугольника по следующей формуле находят неизвестные концентрации компонентов:

$$C = 100\% - (A + B) \quad (5)$$

$$A = 100\% - (C + B) \quad (6)$$

$$B = 100\% - (A + C) \quad (7)$$

Если фигуративные точки многокомпонентной системы совпадут с вершинами концентрационного треугольника, то в них содержится одинаковая концентрация компонентов находящихся в вершинах концентрационного треугольника по обе стороны от вершины. Для построения концентрационного треугольника использовались данные полученные методом микрорентгеноспектрального анализа из таблице 1. (рис. 1.) [7] Изображен концентрационный треугольник композиционного керамического материала полученного методом реакционного спекания при $T=1220^{\circ}\text{C}$. Из данного концентрационного треугольника видно, что полученный композиционный керамический материал состоит минимум из двухкомпонентной системы.

Таблица 1.

Экспериментальные данные локального микрорентгеноспектрального анализа

Название спектра	C%	N%	O%	Al%	Si%	Fe%	Ni%
Спектр 1	5,69	46,14	8,48	0,38	38,84	0,04	0,43
Спектр 2	2,65	11,37	58,75	17,58	9,53	0,00	0,12
Спектр 3	4,03	29,09	18,54	15,21	32,87	0,00	0,26
Спектр 4	5,18	46,48	8,42	1,98	37,32	0,00	0,61
Спектр 5	8,21	0,00	0,74	0,00	90,84	0,08	0,13
Спектр 6	8,28	0,00	0,66	0,01	90,88	0,00	0,17
Спектр 7	8,62	0,00	1,07	0,00	90,27	0,00	0,04
Спектр 8	6,00	50,24	10,75	0,09	32,84	0,00	0,07
Спектр 9	4,26	51,20	6,05	0,44	37,81	0,01	0,22
Спектр 10	5,39	37,83	8,87	0,34	46,94	0,04	0,59

По известным концентрациям компонентов А, В и С (табл.1) проводим линии соответствующие сторонам концентрационного треугольника далее в точке пересечения этих линий, которые мы обозначали как a_1a_2 , b_1b_2 , c_1c_2 , c_3c_4 , получаем фигуративные точки К, L и М – соответственно. Используя математические формулы (5-7) для расчета концентраций неизвестных компонентов, мы из полученных концентрации фигуративных точек К, L и М которые рассчитали с помощью следующих математических формул (1-4), которые соответствуют следующим трехкомпонентным системам в виде уравнений 8-11:

$$K \begin{cases} X_A = Ca_2 = 51 \% (Si) \\ X_B = Ab_1 = 27 \% (N) \\ X_C = b_1a_1 = 22 \% (O) \end{cases} \quad (8)$$

$$L \begin{cases} X_A = Ba_1 = 51 \% (Si) \\ X_B = Cb_2 = 28 \% (N) \\ X_C = b_1a_1 = 21 \% (C) \end{cases} \quad (9)$$

$$M \begin{cases} X_A = Ca_2 = 51 \% (Si) \\ X_B = a_1c_2 = 38 \% (N) \\ X_C = Ac_1 = 11 \% (O) \end{cases} \quad (10)$$

$$M \begin{cases} X_A = Ca_2 = 51 \% (Si) \\ X_B = a_2c_3 = 42 \% (N) \\ X_C = Bc_4 = 7 \% (O) \end{cases} \quad (11)$$

Находим концентрации неизвестных компонентов с помощью полученных фигуративных точек К, L и М.

Полученные результаты концентраций трехкомпонентных систем из математических уравнений 8-11 мы используем их для расчета и нахождения химического фазового состава синтезируемых образцов и подставляем их в формулы 12 и 13:

$$m(X) = \frac{Ar(X) * n}{Mr} \quad (12)$$

$$\omega\%(X) = \frac{Ar(X) * n}{Mr} * 100\% \quad (13)$$

Потом немного упростив формулы 12 и 13, получаем формулу соотношения 13 концентрации к относительной атомной массе:

$$a : b : c = N(A) : N(B) : N(C) \quad (13)$$

Подставляя все полученные концентрации компонентов входящих в фигуративную точку К, L и М получаем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} K &= Si:N:O = 2:2:1 \\ L &= Si:N:O = 2:2:2 \\ M &= Si:N:O = 3:4:1 \\ M &= Si:N:O = 3:5:1 \end{aligned}$$

Данные соотношения соответствуют следующим фазовым системам: Si_3N_4 ; Si_2N_2O ; SiO_2 ; и SiC и оксида алюминия. Полученные математические расчеты трехкомпонентной систем методом концентрационного треугольника Розебома хорошо подтверждаются локально-микрорентгеноспектральным анализом элементов микроструктуры

реакционно-спеченых керамокомпозиционных материалов описанные в работе [7].

Заключение

Реакционно-синтезированный при $T=1220^{\circ}\text{C}$ керамокомпозиционный материал состоит в основном на 93% из матрицы нитрида кремния с включением оксида кремния, которая при определенных соотношениях переходит в оксинитрид кремния, а так же присутствует следующих фазы карбида кремния в виде примесь оксид алюминия (рис 1). Из равностороннего концентрационного треугольника следует, что соотношения компонента $X_A=a_1a_2$ независимо как бы не менялось соотношение входящих фаз по всему объему керамокомпозиционного опытного образца: от нитрида кремния через оксид кремния к оксинитриду кремния массовое соотношения атомов кремния во всех фазовых системах будет постоянна.

Список литературы

1. Н.К.Касмамытов, В.П.Макаров, К.А.Ласанху /Способ получения керамического композиционного материала из отходов кремниевого производства// Кыргызпатент KG№1766. –С1. - 28.08. 2015 г. Описание изобретения -4 стр
2. Ласанху К.А. Касмамытов Н.К., // Технология, структура и физико-химические свойства керамокомпозиционных материалов./ Украинская международная научно-техническая конференция «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», 11-12 октября 2011 г., УГХТУ Украина, г. Днепропетровск, пр. Гагарина 8. с 30-31
3. Ласанху К.А., Касмамытов Н.К. //Структура и физико-химические свойства нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов./ VIII Международная конференция «Перспективы технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Казахстан. г. Алмата, пр. Аль-Фараби 71, КазНУ им Аль-Фараби, 9-10 июня. 2011 г. с. 249-254.
4. Ласанху К.А., Касмамытов Н.К. /Устойчивость бескислородных керамических материалов в щёлочах// В сборнике: Инновационные технологии научного развития сборник статей Международной научно-практической конференции. 2016. С. 9-13.
5. Ласанху К.А., Касмамытов Н.К. /Устойчивость бескислородных керамических материалов в кислотах// Новая наука: Теоретический и практический взгляд. 2016. № 4-3 (75). С. 60-64.
6. Anthony R. West. / Solid state chemistry and its applications// M.world, 1988 – 558.

7. Н.К.Касмамытов, М.Ф.Имаев., К.А.Ласанху, В.П.Макаров, Н.Ю.Пархимович Локальный микро рентгеноспектральный анализ элементов микроструктуры реакционно-спеченых керамокомпозиционных материалов// Сб.трудов XI- Исык-Кульской Междунар.школы конф. по радиационной физике твёрдого тела SCORPh-2015.– Бишкек.- 2015. – С.150-159.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Н.Ж.Жеенбаев.	Стратегия развития института физико-технических проблем и материаловедения им. акад. Ж.Жеенбаева.....	3
Г.С. Денисов	История развития кристаллофизики в Кыргызстане.....	9
Р.О.Омор	Чувствительность, робастность и грубость динамических систем.....	15
Р.О. Омор, Н. Роман	Интеллектуальная собственность в условиях промышленной революции «Индустрия 4.0» и показатели инновационного индекса Кыргызской Республики.....	22
Ю.В. Ермолаев, И.В. Хромушин, Н.К. Касмамытов	Синтез и исследование структуры и физических свойств керамического $BaCeO_{33}$, допированных Nd, Sm, Gd.....	27
Л.О. Сатаев, Н.К. Касмамытов, Н.Ж. Кайрыев	Модель реакционного синтеза порошкового пористого кремния в атмосфере азота.....	43
Н. Кантай, Н.К. Касмамытов, А. Календеров	Влияние температуры обжига на формирование структуры и свойств высоковольтной фарфоровой керамики на базе местного сырья...	52
Ю.В. Ермолаев, И.О. Хромушин, Н.К. Касмамытов	Влияние катионного допирования -Nd, -Sm, -Gd И облучения протонами на структуру и свойства церата бария.....	64
К. Хайдаров	Краткая история развития физики твердого тела, исследования ионных кристаллов и сверхтвердых материалов в институте физики им. Ж. Ж. Жеенбаева НАН КР.....	75
Д.А. Исмаилов, Т.Э. Кулиш	Исследование влияния шумов на качество наложенных голограмм.....	83
К.Ш. Ашымканов, С.К. Рысбаева	Радиофизические характеристики атмосферы перевала Калмак-Ашу.....	88

Сыдык уулу Н	Разработка система и технологии для интерференционной литографии на пленках аморфного кремния.....	96
Н.Ж.Казыбекова, Н.Солтобекова, Райымкул кызы Н., К. Шаршеев	Кошулмалуу $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ монокристаллын нурлантууда Cr^{3+} иондорунун валенттүүлүгүнүн өзгөрүшү.....	101
Д.К. Мамытова, У.К. Мамытбеков, Т.М. Асаналиева	Выращивание чистых и легированных монокристаллов оксид бериллия.....	107
К.А. Ласанху	Нитридокремниевые фазы в керамических материалах.....	110

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ**Документы**

- Сопроводительное письмо на имя главного редактора журнала печатается на бланке учреждения, представляющего статью.
- Рецензия.

Составные части статьи и порядок их следования

1. Объем материала от 4 до 10 страниц набранного текста оформленного в текстовом редакторе Microsoft Word, файл в формате .doc или .docx (шрифт 14, Times New Roman, интервал 1). Поля: верхнее, нижнее-20мм, левое-2,5мм, правое-15мм. Графический материал должен быть четким, разрешение не менее 300 пикселей

2. В верхнем левом углу указывается универсальная десятичная классификация (УДК)

3. Следующий абзац – название статьи указывается по центру (шрифт 14 полужирный ЗАГЛАВНЫМИ БУКВАМИ);

4. Во втором ряду фамилия имя отчество автора(ов);

5. В третьем ряду указывается полное название учебного заведения (место работы или учебы), город и страна.

6. Дальше через строку - аннотация не менее 50 слов на языке статьи (на русском и английском языках); *ключевые слова от 3 до 5 слов и словосочетаний* (на русском и английском языках)

8. Дальше через строку идет изложение материала (шрифт 14);

- **Введение** (состояние проблемы, задачи исследования);

- **Основная часть** – название в текст не вносится. Основную часть рекомендуется разбивать на разделы с названиями, отражающими их содержание: постановка задачи, методы исследования, математическая модель, обсуждение результатов и т.д.

- **Заключение** (выводы).

9. После основного текста указывается список литературы (Список использованной литературы). Список литературы оформляется не по алфавиту, а по мере того, как она встречается в тексте статьи. Схема списка литературы:

Авторы (обычный шрифт) → **название статьи** (обычный шрифт) → **выходные данные** (город, издательство) → **цифровые данные** (год, страницы). (Острейковский В.А., Карманов Ф.И. Статистические методы обработки экспериментальных данных с использованием пакета MathCAD. М.: ИНФРА-М, 2015. 207 с.).

10. Рисунки и таблицы набираются шрифтом Times New Roman 12 с одинарным междустрочным интервалом. Рисунки, диаграммы и таблицы создаются с использованием черно-белой гаммы. Использование цвета и заливок не допускается! Все рисунки и таблицы должны иметь название.

11. Формулы следует набирать с помощью редактора формул Microsoft Equation и нумеровать в круглых скобках (2).

Отдельным файлом подаются сведения об авторе

контактный телефон: (Viber, WhatsApp, Telegram, Mail.Ru Агент)

e-mail: _____

12. Авторы и рецензенты несут полную ответственность за содержание, стиль и качество оформление статьи.