



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ ПРОБЛЕМ
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ,
НАНОФИЗИКИ И
ИНФОРМАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ

РЭНСИТ:

**РАДИОЭЛЕКТРОНИКА.
НАНОСИСТЕМЫ.
ИНФОРМАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ.**

2023, том 15, № 1

ОСНОВАН В 2009 г. - печатное издание
С 2014 г. - печатное и сетевое издание
ВЫХОДИТ ЧЕТЫРЕ РАЗА В ГОД
МОСКВА

Главный редактор

Грачёв В.И.
grachev@cplire.ru

Зам. гл. редактора

Макаров В.А., д.ф.-м.н., МГУ

Зам. гл. редактора

Губин С.П., д.х.н., ИОНХ РАН

Ответственный секретарь

Беляев Р.В., к.ф.-м.н., ИРЭ РАН
belyaev@cplire.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Андреев А.В., д.ф.-м.н., МГУ

Бушуев В.А., д.ф.-м.н., МГУ

Гуляев Ю.В., д.ф.-м.н., акад.РАН, ИРЭ

Дмитриев А.С., д.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Илюшин Я.А., д.ф.-м.н., МГУ

Козарь А.В., д.ф.-м.н., МГУ

Колесов В.В., к.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Корнилова А.А., к.ф.-м.н., МГУ

Окотруб А.В., д.ф.-м.н., ИНХ СО РАН

Орешко А.П., д.ф.-м.н., МГУ

Петров И.Б., д.ф.-м.н., ч.-к. РАН, МФТИ

Потапов А.А., д.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Русаков В.С., д.ф.-м.н., МГУ

Сипов А.С., д.ф.-м.н., акад.РАН, МИРЭА

Солдатов Е.С., д.ф.-м.н., МГУ

Фетисов Ю.К., д.ф.-м.н., МИРЭА

Черепенин В.А., д.ф.-м.н., ч.-к.РАН, ИРЭ

Верона Э., DrSci, Италия

Кавазое Е., DrSci, Япония

Кадыржанов К.К., DrSci, Казахстан

Личэн Цзяо, Ph.D., Китай

Мак Кен Питер Пауль, DrSci, США

Сангаа Дэлег, DrSci, Монголия

Скиртач А., DrSci, Бельгия

Энхтор Л., DrSci, Монголия

ISSN 2218-3000

Журнал зарегистрирован в Министерстве связи и
массовых коммуникаций Российской Федерации.
Свидетельство ПИ №ФС77-38976 от 02.03.2010 г.

Все права защищены. Никакая часть этого издания
не может быть воспроизведена в какой-либо форме
без письменного разрешения издателя.

©РАЕН 2023

АДРЕС РЕДАКЦИИ:

125009 МОСКВА, РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ,
ул. Моховая, 11, корп. 7, к. 218-219,
тел. +7 495 629 3368, факс 495 629 3678 Грачеву В.И.

Отпечатано в изд.-полиграфич. центре "МАСКА"
г. Москва 117303, ул. Малая Юношеская, 1/2.

СОДЕРЖАНИЕ

РАДИОЭЛЕКТРОНИКА

МАГНИТОИМПЕДАНС В ПЛАНАРНОЙ
МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ
АМОРФНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК:
МОДУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ
Бурдин Д.А., Чапин Д.В., Экономов Н.А., Zhou P., Qi Y., Zhang
T., Панина Л.В., Фетисов Ю.К. 3
 ГИБКИЙ ДАТЧИК ВЛАЖНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА
ОСНОВЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ

Сергеев В.А., Васин С.В., Ефимов М.С. 13

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЛАБОРАТОРИЙ
ИСПЫТАНИЯ И СЕРТИФИКАЦИИ АНТЕННЫХ
КОМПЛЕКСОВ В СОСТАВЕ ОБОРУДОВАНИЯ
ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННЫХ СИСТЕМ 5G NR
Афонин И.А., Головин В.В., Тыщук Ю.Н., Поляков А.А.,
Слезкин Г.В. 21

НАНОЭЛЕКТРОНИКА

КРЕМНИЕВЫЙ С ПОЛНОСТЬЮ ОХВАТЫВАЮЩИМ
ЗАТВОРОМ ПОЛЕВОЙ НАНОТРАНЗИСТОР С
НЕЛИНЕЙНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ РАБОЧЕЙ ОБЛАСТИ
Масальский Н.В. 33

НАНОСИСТЕМЫ

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ТИТАНА НА
ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА
ГРАФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПАНОЛЕ
Грошкова Ю.А., Буслаева Е.Ю., Краевский С.В., Губин С.П. .. 43
 ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ПОКРЫТИЯ
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА ТИТАНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ЗОЛЬ-
ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ
Исаев А.Е., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Михайлов И.Н.,
Васильков М.Ю. 51

ЦИФРОВЫЕ ДВОЙНИКИ В ТЕХНОЛОГИИ ГРАФЕНА
Шека Е.Ф. 59

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ЧАСТОТНО-ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА
СИГНАЛОВ ДЛЯ БОРЬБЫ С МНОГОЛУЧЕВОСТЬЮ В
ЛОКАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ МЕСТООПРЕДЕЛЕНИЯ
Серкин Ф.Б. 81

ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕКОВ СТРАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ОКОЛО ЛАМП НАКАЛИВАНИЯ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ
ЯЧЕЙКИ.
Жигалов В.А., Пархомов А.Г., Неволин В.К. 95

ХРОНИКА

ЧЕТВЕРТАЯ РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ "ГРАФЕН:
МОЛЕКУЛА И 2D КРИСТАЛЛ"
Окотруб А.В., Ворфоломеева А.А. 106

CONTENTS

RADIOELECTRONICS

MAGNETOIMPEDANCE IN A PLANAR MAGNETOELECTRIC HETEROSTRUCTURE AMORPHOUS FERROMAGNET-PIEZOELECTRIC: ELECTRIC FIELD MODULATION

Dmitri A. Burdin, Dmitri V. Chashin, Nikolai A. Ekonomov, Peng Zhou, Yajun Qi, Tianjin Zhang, Larissa V. Panina, Yuri K. Fetisov 3

FLEXIBLE HUMIDITY AND TEMPERATURE SENSOR BASED ON FILM STRUCTURES OF POLYMER NANOCOMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES

Vyacheslav A. Sergeev, Sergey V. Vasin, Mikhail S. Efimov 13

TRENDS IN DEVELOPMENT OF TEST AND CERTIFICATION LABORATORIES FOR ANTENNA SYSTEMS USED AS PART OF 5G NR TELECOMMUNICATION SYSTEM EQUIPMENT

Igor L. Afonin, Vladislav V. Golovin, Yuri N. Tyschuk, Alexander L. Polyakov, Gennagy V. Slyozkin 21

NANOELECTRONICS

SILICON FIELD NANOTRANSISTOR WITH A SURROUNDING GATE AND A NONLINEAR GEOMETRY OF THE WORKING AREA

Nikolae V. Masalsky 33

NANOSYSTEMS

PREPARATION OF TITANIUM OXIDE NANOPARTICLES ON THE SURFACE OF REDUCED GRAPHENE OXIDE IN SUPERCRITICAL ISOPROPANOL

Yulia A. Groshkova, Elena Yu. Buslaeva, Sergey V. Kraevskii, Sergey P. Gubin. 43

OBTAINING A THIN FILM COATING COMPOSITE MATERIAL BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND SILVER NANOPARTICLES BY THE SOL-GEL METHOD ON GLASS SUBSTRATES

Alexander E. Isaev, Igor D. Kosobudsky, Nikolay M. Ushakov, Ilia N. Mikhailov, Mikhail Yu. Vasilkov 51

DIGITAL TWINS IN GRAPHENE TECHNOLOGY

Elena F. Sheka 59

INFORMATION TECHNOLOGIES

FREQUENCY-POLARIZATION PROCESSING FOR MULTIPATH MITIGATION IN LOCAL POSITIONING SYSTEMS

Fedor A. Serkin 81

CONDENSED MATTER NUCLEAR PHYSICS

INVESTIGATION OF STRANGE RADIATION TRACKS NEAR INCANDESCENT LAMPS AND AN ELECTROLYTIC CELL

Vladislav A. Zhigalov, Alexander G. Parkhomov, Vladimir K. Nevolin 95

CHRONICLE

FOURTH RUSSIAN CONFERENCE "GRAPHENE: MOLECULE AND 2D CRYSTAL"

Alexander V. Okotrub, Anna A. Vorfolomeeva 106



RUSSIAN ACADEMY
OF NATURAL SCIENCES

DEPARTMENT OF
RADIOELECTRONICS,
NANOPHYSICS AND
INFORMATION TECHNOLOGIES
PROBLEMS

RENSIT:

**RADIOELECTRONICS,
NANOSYSTEMS,
INFORMATION
TECHNOLOGIES.**

2023, Vol. 15, no. 1

FOUNDED IN 2009

4 ISSUES PER YEAR

MOSCOW

Editor-in-Chief

VLADIMIR I. GRACHEV

grachev@cplire.ru

Deputy Chief Editor

Vladimir A. Makarov, DrSci, MSU

Deputy Chief Editor

Sergey P. Gubin, DrSci, IGIC RAS

Executive Secretary

Rostislav V. Belyaev, PhD, IRE RAS

belyaev@cplire.ru

EDITORIAL BOARD

Anatoly V. Andreev, DrSci, MSU

Vladimir A. Bushuev, DrSci, MSU

Vladimir A. Cherpenin, DrSci, c-mRAS, IRE

Alexander S. Dmitriev, DrSci, IRE

Yuri K. Fetisov, DrSci, MIREA

Yuri V. Gulyaev, DrSci, acad.RAS, IRE

Yaroslav A. Ilyushin, DrSci, MSU

Anatoly V. Kozar, DrSci, MSU

Vladimir V. Kolesov, PhD, IRE

Albina A. Kornilova, PhD, MSU

Alexander V. Okotrub, DrSci, SB RAS

Aleksey P. Oreshko, DrSci, MSU

Igor B. Petrov, DrSci, c-m RAS, MIPT

Alexander A. Potapov, DrSci, IRE

Vyacheslav S. Rusakov, DrSci, MSU

Alexander S. Sigov, DrSci, acad.RAS, MIREA

Valentine M. Silonov, DrSci, MSU

Eugeny S. Soldatov, DrSci, MSU

Lkhamsuren Enkhtor, DrSci (Mongolia)

Yoshiyuki Kawazoe, DrSci (Japan)

Kayrat K. Kadyrzhanov, DrSci (Kazakhstan)

Peter Paul Mac Kenn, DrSci (USA)

Jiao Licheng, Ph.D. (China)

Deleg Sangaa, DrSci (Mongolia)

Andre Skirtach, DrSci (Belgium)

Enrico Verona, DrSci (Italy)

ISSN 2414-1267

The journal on-line is registered by the Ministry of Telecom and Mass Communications of the Russian Federation. Certificate EL no. FS77-60275 on 19.12.2014

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced in any form or by any means without permission in writing from the publisher.

©RANS 2023

EDITORIAL BOARD ADDRESS

218-219 of, 7 b., 11, Mokhovaya str.,
125009 MOSCOW, RUSSIAN FEDERATION,
TEL. +7 495 629 3368

FAX +7 495 629 3678 FOR GRACHEV

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.003

Магнитоимпеданс в планарной магнитоэлектрической гетероструктуре аморфный ферромагнетик-пьезоэлектрик: модуляция электрическим полем

¹Бурдин Д.А., ¹Чашин Д.В., ¹Экономов Н.А., ²Zhou P., ²Qi Y., ²Zhang T., ³Панина Л.В., ¹Фетисов Ю.К.

¹МИРЭА-Российский технологический университет, <http://www.mirea.ru/>

Москва 119454, Российская Федерация

²Hubei University, <https://eng.hubu.edu.cn/>

Wuhan 430062, PR China

³Университет науки и технологий МИСиС, <https://misis.ru/>

Москва 119049, Российская Федерация

E-mail: burdin@mirea.ru; chashin@mirea.ru; ekonomov@list.ru; p_zhou@outlook.com; yajun_qi@hotmail.com; zhangtj@hubu.edu.cn; drlpanina@gmail.com; fetisov@mirea.ru

Поступила 04.01.2023, рецензирована 06.01.2023, принята 09.01.2023

Аннотация: Исследованы эффект гигантского магнитоимпеданса и обратный магнитоэлектрический эффект в планарной гетероструктуре, содержащей механически связанные слои аморфного ферромагнетика FeBSiC и пьезоэлектрического цирконата-титаната свинца. Магнитоимпеданс наблюдали в диапазоне частот 0.1-40 МГц и полях подмагничивания 0-300 Э, максимальная величина эффекта на частоте 10 МГц достигала 12%. Обратный магнитоэлектрический эффект наблюдали в магнитных полях 0-50 Э, максимальная величина эффекта на частоте акустического резонанса структуры 40 кГц составляла 1.45 Гс/(В/см). Обнаружена амплитудная модуляция магнитоимпеданса электрическим полем с частотой резонанса структуры с коэффициентом $\sim 1 \cdot 10^{-2}$. Модуляция возникает в результате комбинации пьезоэффекта и магнитострикции слоев структуры, приводящей к изменению поперечной магнитной проницаемости и толщины скин-слоя ферромагнетика.

Ключевые слова: магнитоимпеданс, композитная гетероструктура, ферромагнетик, пьезоэлектрик, магнитоэлектрический эффект

УДК 537.86

Благодарности: Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты № 20-07-00811 (эксперимент) и № 20-31-70001 (теоретический анализ). Часть измерений выполнена на оборудовании Объединенного центра коллективного пользования РТУ МИРЭА.

Для цитирования: Бурдин Д.А., Чашин Д.В., Экономов Н.А., Zhou P., Qi Y., Zhang T., Панина Л.В., Фетисов Ю.К. Магнитоимпеданс в планарной магнитоэлектрической гетероструктуре аморфный ферромагнетик-пьезоэлектрик: модуляция электрическим полем. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(1):3-12. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.003.

Magnetoimpedance in a Planar Magnetolectric Heterostructure Amorphous Ferromagnet–Piezoelectric: Electric Field Modulation

Dmitri A. Burdin, Dmitri V. Chashin, Nikolai A. Ekonomov, Yuri K. Fetisov

MIREA–Russian Technological University, <http://www.mirea.ru/>

Moscow 119454, Russian Federation

E-mail: burdin@mirea.ru; chashin@mirea.ru; ekonomov@list.ru; fetisov@mirea.ru

Peng Zhou, Yajun Qi, Tianjin Zhang

Hubei University, <https://eng.hubu.edu.cn/>

Wuhan 430062, PR China

E-mail: p_zhou@outlook.com, yajun_qi@hotmail.com, zhangtj@hubu.edu.cn

Larissa V. Panina

University of Science and Technologies MISIS, <https://misis.ru/>

Moscow 119049, Russian Federation

E-mail: drlpanina@gmail.com

Received January 04, 2023, peer-reviewed January 06, 2023, accepted January 09, 2023

Abstract: The magnetoimpedance effect and the converse magnetoelectric effect in a planar heterostructure consisting of mechanically bonded layers of amorphous ferromagnet FeBSiC and piezoelectric lead zirconate titanate are studied. Magnetoimpedance was observed in the frequency range of 0.1-40 MHz and bias dc magnetic field of 0-300 Oe; the maximum magnitude of the effect at a frequency of 10 MHz reached 12%. The converse magnetoelectric effect was observed in magnetic fields of 0-50 Oe; the maximum value of the effect at the structure acoustic resonance frequency of 40 kHz was 1.45 G/(V/cm). Amplitude modulation of the magnetoimpedance by an electric field at the resonance frequency of the structure with a coefficient of $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ is found. Modulation occurs as a result of a combination of the piezoelectricity and magnetostriction of the layers, which leads to a change in the transverse magnetic permeability and the thickness of the skin-layer of the ferromagnet.

Keywords: magnetoimpedance, composite heterostructure, ferromagnet, piezoelectric, magnetoelectric effect

UDC 537.86

Acknowledgments: The work was supported by Russian Fund for Fundamental Research, grants 20-07-00811 (experiment) and 20-31-70001 (theoretical analysis). Some measurements were carried out on the equipment of the Joint Center for Common Use of RTU MIREA.

For citation: Dmitri A. Burdin, Dmitri V. Chashin, Nikolai A. Ekonomov, Peng Zhou, Yajun Qi, Tianjin Zhang, Larissa V. Panina, Yuri K. Fetisov. Magnetoimpedance in a Planar Magnetoelectric Heterostructure Amorphous Ferromagnet–Piezoelectric: Electric Field Modulation. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(1):3-12e. DOI: 1027725/rensit.2023.15.003.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (4)
2. ГЕТЕРОСТРУКТУРА И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ (5)
3. МАГНИТОИМПЕДАНС В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ (6)
4. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ (7)
 - 4.1. ОБРАТНЫЙ МЭ ЭФФЕКТ (7)
 - 4.2. МОДУЛЯЦИЯ ИМПЕДАНСА (8)
5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ (9)
6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (11)

ЛИТЕРАТУРА (11)

1. ВВЕДЕНИЕ

Эффект магнитоимпеданса (МИ) в магнитных проводниках интенсивно изучают в последние десятилетия в связи с перспективами его использования для создания датчиков магнитных полей [1].

Эффект проявляется в изменении импеданса образца под действием постоянного магнитного поля и возникает из-за изменения магнитной проницаемости и толщины скин-слоя в проводнике [2,3]. В аморфных ферромагнетиках на основе железа и кобальта изменение импеданса в магнитном поле достигает сотен процентов, сильно зависит от состава и геометрии образцов и внешних воздействий [4]. В магнитострикционных материалах к изменению импеданса приводит также деформация образца (stress-impedance effect) [5], вызывающая изменение намагниченности M и магнитной проницаемости μ материала [6].

Представляет интерес исследовать возможность управления МИ с помощью динамических деформаций. Для этого можно использовать композитные гетероструктуры,

содержащие механически связанные ферромагнитные (ФМ) и пьезоэлектрические (ПЭ) слои. В таких гетероструктурах наблюдаются магнитоэлектрические (МЭ) эффекты, возникающие в результате комбинации пьезоэлектричества в ПЭ слое и магнитострикции ФМ слоя, приводящие к изменению намагниченности M или электрической поляризации P структуры под действием магнитного H и электрического E полей [7,8].

К настоящему времени опубликовано несколько статей, посвященных исследованию МИ в композитных гетероструктурах. В кольцевом резонаторе со слоями из керамики цирконата-титаната свинца (PZT) и Терфенола на частоте акустического резонанса 70 кГц наблюдали изменение емкостной составляющей импеданса на 225% под действием магнитного поля 800 мТл [9]. В структуре аморфный ферромагнетик Metglas-PZT на частоте резонанса 60 кГц обнаружено изменение индуктивной и емкостной составляющих импеданса до 450% в магнитном поле 100 Э [10]. В [11] исследован МИ в структурах Metglas-PZT и Терфенол-PZT и показано, что величина МИ существенно зависит от магнитной и диэлектрической проницаемостей, магнитострикции и модулей Юнга слоев структур. В структуре Metglas-PZT зарегистрировали изменение импеданса в 600% , что на порядок больше, чем в структуре Терфенол-PZT.

В данной работе мы исследовали магнитоимпеданс в планарной гетероструктуре Metglas-PZT и впервые продемонстрировали возможность управления магнитоимпедансом с помощью электрического поля, приложенного к пьезослою структуры

Первая часть статьи содержит описание исследуемой структуры и методик измерений.

Во второй части приведены измеренные характеристики МИ в структуре. Третья часть посвящена исследованию влиянию электрического поля на характеристики структуры. В последней части обсуждаются полученные результаты. В заключении суммированы основные выводы работы.

2. ГЕТЕРОСТРУКТУРА И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Исследуемая гетероструктура и блок-схема измерительной установки схематически изображены на **Рис. 1**. Структура содержала ферромагнитный (ФМ) и пьезоэлектрический (ПЭ) слои. ФМ слой изготовлен из ленты аморфного ферромагнетика FeBSiC (Metglas 2605SA1, Metglas Inc., USA), имел размеры 23×1.7 мм, толщину 25 $\mu\text{м}$, намагниченность насыщения $M_s = 1.56$ Тл, начальную магнитную проницаемость $\mu \sim 10^5$, магнитострикцию насыщения $\lambda_s = 25 \cdot 10^{-6}$ и удельную проводимость $\sigma \approx 8.3 \cdot 10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{см}^{-1}$. ПЭ слой изготовлен из пьезокерамики цирконата-титаната свинца состава $\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (PZT-43) (АО «НИИ Элапа», Москва, Россия), имел размеры $81.3 \times 12 \times 3$ мм, пьезомодули $d_{33} = 280$ пм/В и $d_{31} = -125$ пм/В и диэлектрическую

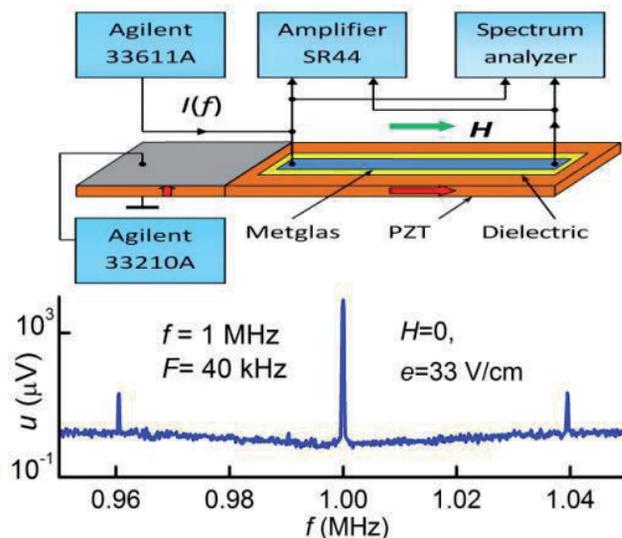


Рис. 1. Гетероструктура Metglas-PZT и блок-схема измерительной установки. Стрелки указывают направление электрического и магнитного полей.

проницаемость $\epsilon = 1400$. Часть PZT-пластины длиной 40 мм с Ag-электродами на поверхности была поляризована по нормали к плоскости, а свободная часть – в плоскости пластины. Полоска Metglas наклеена на свободную часть PZT-пластины с помощью цианоакрилатного клея. Слой клея толщиной ~ 10 $\mu\text{м}$ эффективно передавал деформации через границу раздела и обеспечивал электрическую изоляцию проводящей полоски Metglas от PZT-пластины. Структуру помещали между полюсами электромагнита в постоянное магнитное поле $H = 0-400$ Э, приложенное вдоль ее длинной оси. Магнитное поле измеряли гауссметром LakeShore модель 421 с точностью 0.1 Э.

При исследовании магнитоимпеданса через полоску Metglas пропускали переменный ток $I\cos(2\pi ft)$ с амплитудой $I = 20-200$ мА и частотой в диапазоне $f = 0.1-40$ МГц от генератора сигналов произвольной формы Agilent 33210А. С помощью синхронного детектора SR850 измеряли падение напряжения u между концами ФМ-полоски. По измеренным значениям напряжения u и тока I определяли импеданс полоски Metglas $Z = u/I$, затем рассчитывали величину магнитоимпеданса MI при поле H как

$$MI(H) = \frac{Z(H) - Z(H_s)}{Z(H_s)} 100\%, \quad (1)$$

где $Z(H)$ – импеданс ФМ полоски при поле H , $Z(H_s)$ – импеданс в поле насыщения H_s . Спектр частот напряжения на полоске Metglas измеряли с помощью анализатора спектра Siglent SSA3021X.

При исследовании влияния электрического поля на характеристики структуры к электродам PZT слоя от второго генератора Agilent 33210А прикладывали переменное напряжение $U\cos(2\pi Ft)$ с амплитудой до $U = 10$ В и частотой $F = 10$ Гц-100 кГц. Это напряжение создавало в пьезоэлектрике переменное поле с

амплитудой до $e = 33$ В/см. Изменение намагниченности структуры измеряли с помощью намотанной на структуру катушки диаметром 30 мм, содержащей $N = 270$ витков провода. Все измерения проводили при комнатной температуре.

3. МАГНИТОИМПЕДАНС В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ

На первом этапе были исследованы характеристики МИ в структуре без электрического поля. В отсутствие магнитного поля $H = 0$ при токе через ФМ полосок $I = 20$ мА с частотой $f = 10$ МГц падение напряжения на полоске составляло $u = 137$ мВ и величина импеданса $Z(0) = 0.683$ Ω , а при поле насыщения $H_s \approx 400$ Э импеданс равнялся $Z(H_s) = 0.61$ Ω .

На Рис. 2 приведены измеренные зависимости магнитоимпеданса MI полоски Metglas от магнитного поля H при разных частотах тока f с амплитудой $I = 20$ мА. Видно, что ширина области магнитных полей магнитоимпеданса сильно зависит от частоты тока. При поле насыщения $H_s \approx 350$ Э, величина импеданса равнялась $Z(H_s) \approx 0.61$ Ω и магнитоимпеданс достигал максимального значения $\sim 12\%$. При частотах тока ниже 20 МГц на графике виден центральный пик при $H = 0$. При более высоких частотах близи нулевого поля появляется провал, который

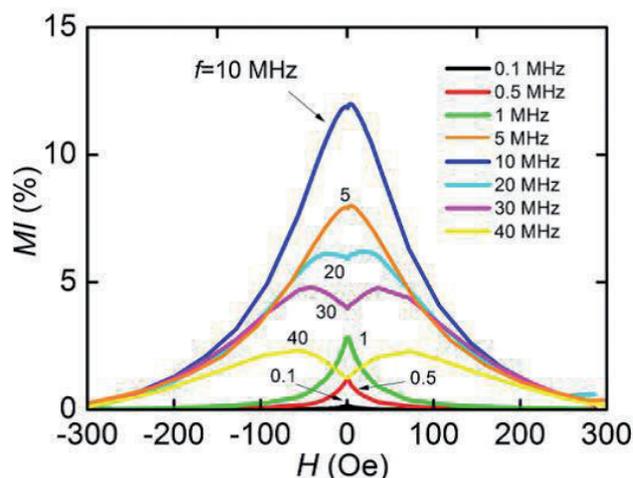


Рис. 2. Зависимость величины MI в структуре Metglas-PZT от магнитного поля H на различных частотах f .

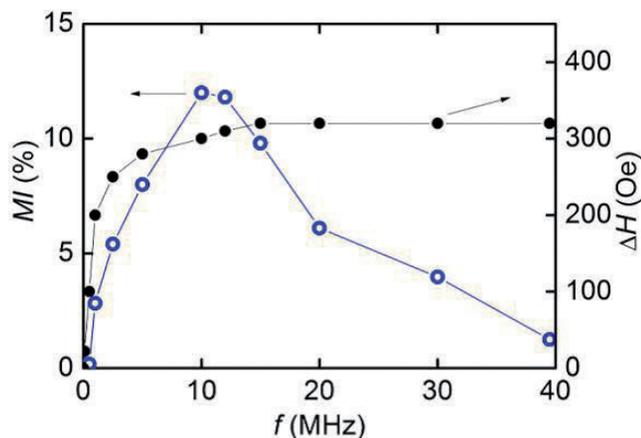


Рис. 3. Зависимость величины MI при $H = 0$ и ширины ΔH области магнитных полей магнитоимпеданса в структуре *Metglas-PZT* от частоты тока f с амплитудой 20 мА.

увеличивается с ростом частоты. При всех частотах гистерезис на полевых зависимостях импеданса отсутствовал.

На **Рис. 3** приведены зависимости величины магнитоимпеданса MI при $H = 0$ и ширины области магнитных полей существования магнитоимпеданса ΔH от частоты тока f , построенные с использованием данных Рис. 2. В области низких частот MI мал из-за слабого скин-эффекта, также малы поле насыщения и ΔH . Для частот выше 1 МГц, ΔH увеличивается от 100 до ~ 330 Э с ростом f . Для частот выше 10 МГц величина MI при нулевом поле падает из-за изменения вида полевой зависимости MI . Формы зависимостей $MI(H)$ и $MI(f)$, показанные на Рис. 2 и 3, и максимальная величина $MI \approx 12\%$ в полоске Метгласа согласуются с данными других исследований магнитоимпеданса в аморфных ферромагнетиках [1,12].

4. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ

На втором этапе исследовали влияние переменного электрического поля $e \cos(2\pi Ft)$, приложенного к PZT слою, на характеристики структуры. Электрическое поле приводит к модуляции намагниченности структуры

(обратный МЭ эффект) [12], и к модуляции магнитоимпеданса структуры.

4.1. ОБРАТНЫЙ МЭ ЭФФЕКТ

На **Рис. 4** показана зависимость напряжения v с катушки от частоты F электрического поля с амплитудой $e = 33$ В/см. Пик напряжения вблизи частоты $F_0 = 40.15$ кГц с амплитудой $v_1 = 13.8$ мВ и добротностью $Q \approx 48$ соответствует, как будет показано ниже, возбуждению продольных акустических колебаний структуры.

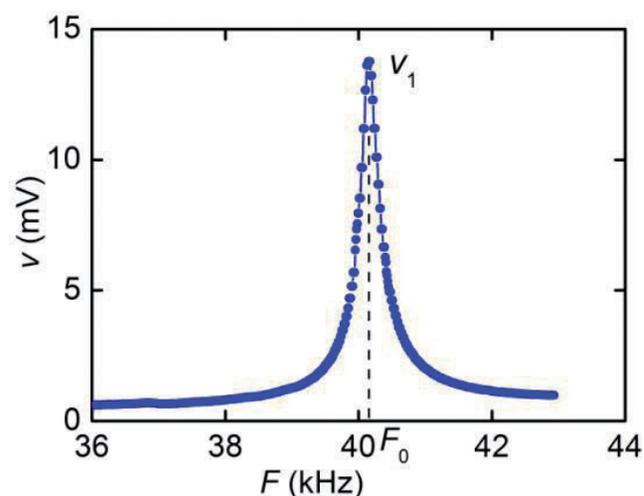


Рис. 4. Зависимость напряжения с катушки v от частоты электрического поля F при обратном МЭ эффекте в *Metglas-PZT* структуре при $H \approx 4.2$ Э и $e = 33$ В/см.

На **Рис. 5** показана зависимость напряжения v_1 с катушки от магнитного поля H . Видно, что с ростом H напряжение

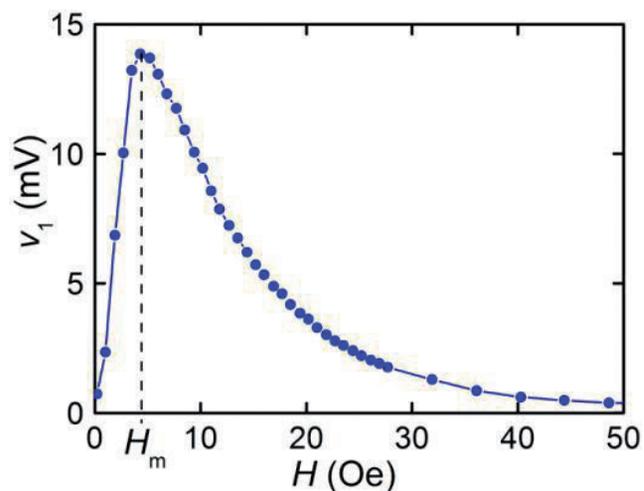


Рис. 5. Зависимость напряжения с катушки v_1 от магнитного поля H при обратном МЭ эффекте в *Metglas-PZT* структуре при $e = 33$ В/см.

вначале линейно растет, достигает максимума при поле $H_m \approx 4.2$ Э, а затем спадает до нуля по мере насыщения ФМ-слоя структуры. Поле H_m соответствует полю, при котором имеет место максимум пьезомагнитного коэффициента $\lambda^{(1)}(H) = \partial\lambda/\partial H|_{IP}$, где $\lambda(H)$ – зависимость магнитострикции слоя Metglas от магнитного поля H . Как видно из Рис. 5, обратный МЭ эффект в описанной структуре наблюдается в области магнитных полей шириной ~ 50 Э.

4.2 Модуляция импеданса

Модуляцию магнитоимпеданса структуры под действием переменного электрического поля регистрировали по спектрам частот напряжения на полоске Metglas. В качестве примера на Рис. 6 приведены спектры напряжения при частоте тока $f = 1$ МГц, амплитуде тока 20 мА и $H = 0$. Видно, что в отсутствие электрического поля ($e = 0$), спектр напряжения содержит только одну составляющую с частотой 1 МГц, равной частоте тока. Гармоническое поле с амплитудой $e = 33$ В/см и частотой $F = 39.5$ кГц вызывает появление в спектре напряжения боковых составляющих амплитудой u_s с комбинационными частотами $f \pm F$. Амплитуды боковых составляющих на ~ 10 дБ превышают уровень шума.

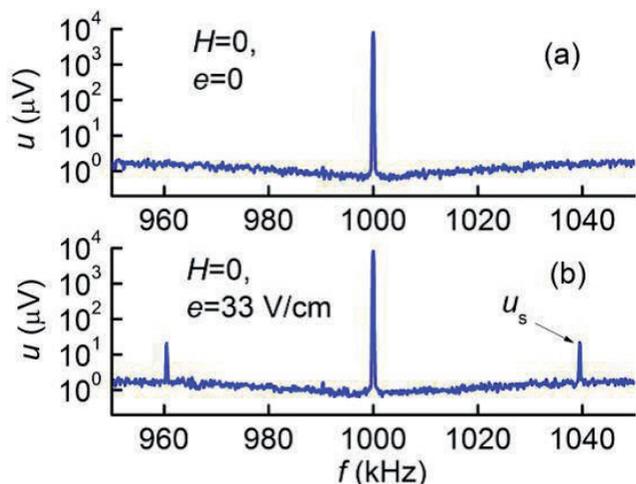


Рис. 6. Спектр частот МЭ напряжения: (а) в отсутствие электрического поля, (б) при приложении к PZT-слою поля $e = 33$ В/см с частотой $F = 39.5$ кГц.

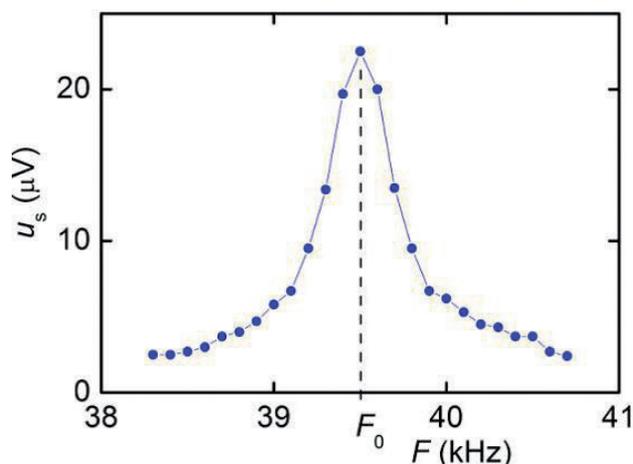


Рис. 7. Зависимость амплитуды боковой составляющей u_s спектра МЭ напряжения от частоты электрического поля F при $e = 33$ В/см и $H = 0$.

На Рис. 7 показана зависимость амплитуды боковых составляющих u_s от частоты F электрического поля. Амплитуда достигает максимума $u_s \approx 22$ мВ на частоте резонанса структуры F_0 , линия имеет добротность $Q \approx 116$. Амплитуда боковых составляющих u_s линейно росла с увеличением амплитуды поля e и монотонно падала с ростом H .

На Рис. 8 в логарифмическом масштабе показана зависимость амплитуды u_s боковых составляющих от поля H на частоте резонанса при $f = 1$ МГц, $I = 20$ мА и $e = 33$ В/см. Для сравнения на том же графике приведена полевая зависимость магнитоимпеданса $MI(H)$. Видно, что кривые

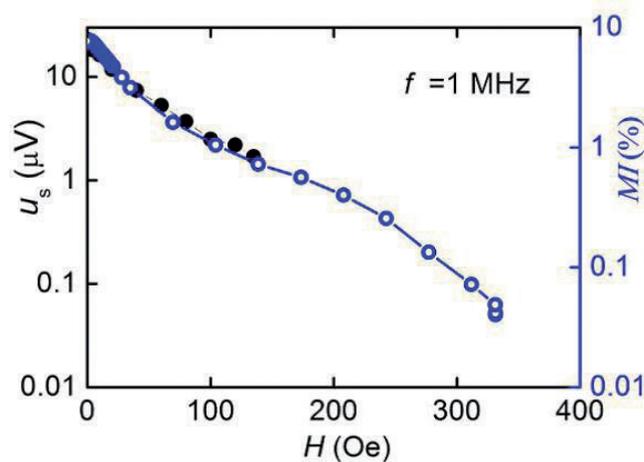


Рис. 8. Зависимость амплитуды u_s боковой составляющей спектра МЭ напряжения и величины магнитоимпеданса MI от поля H на частоте резонанса F_0 .

накладываются друг на друга. Гармоники с комбинационными частотами в спектре сигнала с $f = 1$ МГц наблюдали в области полей от нуля до ~ 135 Э, а в спектре сигнала с $f = 10$ МГц – в области полей от нуля до ~ 330 Э.

Описанные выше измерения были проведены также на структуре с ФМ слоем из аморфного ферромагнетика без магнитострикции, $\lambda_s < 1 \cdot 10^{-6}$. В такой структуре наблюдали магнитоимпеданс, но МЭ эффект и модуляция МИ электрическим полем отсутствовали.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим более подробно механизмы возникновения обратного МЭ эффекта и модуляции импеданса электрическим полем в описанной структуре.

Обратный МЭ эффект в структуре возникает благодаря комбинации обратного пьезоэффекта в PZT слое и обратной магнитострикции (эффект Виллари) в полоске Metglas из-за механической связи слоев [7]. Переменное поле e создает переменную деформацию PZT слоя, эта деформация передается полоске Metglas, что приводит к модуляции ее намагниченности M и магнитной проницаемости.

Сначала оценим резонансную частоту структуры (Рис. 4), используя формулу для частот продольных колебаний свободного стержня [14]

$$F_n = \frac{n}{2b} \sqrt{\frac{Y}{\rho}}, \quad (2)$$

где b – длина структуры, Y – модуль Юнга, ρ – плотность, $n = 1, 2, \dots$ – номер моды. Поскольку толщина и масса полоски Metglas и электродов много меньше толщины и массы PZT пластины, то их вклад при оценке не учитываем. Используя известные параметры PZT ($Y = 7.7 \cdot 10^{10}$ Н/м², $\rho = 7.5 \cdot 10^3$ кг/м³), для пластины длиной $b = 81.3$ мм получаем частоту $F_n \approx n \cdot 19.7$ кГц. Таким образом,

частота второй моды ($n = 2$) планарных колебаний структуры 39.4 кГц хорошо совпадает с измеренной частотой резонанса. При этом полоска Metglas расположена в области наибольших деформаций на поверхности PZT пластины.

Теперь оценим МЭ коэффициент для обратного эффекта. Для этого сначала найдем амплитуду изменения индукции поля δB в полоске Metglas на частоте резонанса. Применяя закон электромагнитной индукции Фарадея, получаем

$$\delta B = \frac{\nu}{SN2\pi F_0}, \quad (3)$$

где ν – амплитуда напряжения с катушки, S и N – площадь поперечного сечения и число витков катушки. В качестве S следует брать поперечное сечение полоски Metglas, поскольку из-за большой относительной магнитной проницаемости $\mu \sim 10^3$, поле сконцентрировано в ферромагнетике. Подставляя напряжение $\nu = 13.8$ мВ и параметры структуры, получаем изменение поля $\delta B \approx 48$ Гс. Такое изменение B дает МЭ коэффициент $\alpha_B = \delta B/e \approx 1.45$ Гс/(В/см), который согласуется по порядку величины с коэффициентами для структур FeGa-PZT [15] и Metglas-PZT [16]. Относительную деформацию полоски Metglas на частоте резонанса под действием приложенного к структуре электрического поля $e = 33$ В/см можно оценить как $T \approx Qd_{31}e \approx 2 \cdot 10^{-5}$.

Импеданс ферромагнитной полоски толщиной d зависит от поперечной магнитной проницаемости (по отношению к направлению тока) как [3]

$$Z = R_{ac} \frac{kd}{2} \cot \frac{kd}{2}, \quad k = \frac{(1+j)}{\delta}. \quad (4)$$

В (4) толщина скин-слоя дается выражением

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\sigma \omega \mu_0 \mu_t}}, \quad (5)$$

где σ – проводимость, μ_0 – проницаемость вакуума, μ_t – относительная поперечная магнитная проницаемость ферромагнетика,

которая зависит от поля H и поля анизотропии. Поперечная проницаемость определяет магнитный поток, созданный полем h , которое генерирует ток, протекающий по ФМ полоске. Величина μ_r , входящая в (4), отличается от проницаемости $\mu(H) = \partial V / \partial H|_{HP}$, которая получается дифференцированием кривой намагничивания $V(H)$. Поперечная проницаемость μ_T зависит от поля смещения H , поля анизотропии H_K и размеров ФМ полоски [17,18]. В случае одноосной анизотропии, поперечная проницаемость μ_t на частотах, значительно меньших частоты ферромагнитного резонанса, имеет вид (M_s и H даны в СГС системе) [19]:

$$\mu_t \approx 1 + \frac{4\pi M_s}{H \cos \theta + H_K \cos 2(\alpha - \theta)}, \quad (6)$$

где M_s – намагниченность насыщения, α – угол между осью анизотропии и током, θ – угол между статической намагниченностью и током. Если $\alpha \approx 0$, $\theta \approx 0$, величина μ_t максимальна в нулевом поле и уменьшается как $1/H$. Это объясняет зависимость импеданса от магнитного поля в области низких частот. С уменьшением μ_t скин-эффект становится слабее и изменения импеданса становятся незначительными в области больших полей. Это объясняет сужение графика зависимости $MI(H)$ с падением частоты тока f (см. Рис.3). В области высоких частот, когда вклад скин-эффекта существенен, в импеданс вносят вклад в основном области вблизи поверхности проводника. Ось анизотропии может отклоняться от продольного направления. В этом случае проницаемость имеет минимум вблизи нулевых полей, что и наблюдали в поведении импеданса на частотах выше 20 МГц. В МГц диапазоне величина МИ отношения составляла несколько % при $H \approx 300$ Ое.

Приложение переменного поля e к PZT слою приводит к модуляции магнитоимпеданса. Причина возникновения модуляции магнитоимпеданса напряжением

следующая. Как показано в [20], деформация ФМ слоя гетероструктуры ведет к появлению дополнительного поля анизотропии H_{mc} магнитострикционной природы, направленного поперек полоски и перпендикулярно полю H . Предполагая, что изменение поперечной проницаемости из-за поля анизотропии H_{mc} малы, полную проницаемость можно записать в виде (при $\alpha \approx 0$, $\theta \approx 0$)

$$\tilde{\mu}_t = \mu_t \left(1 + \frac{H_{mc}}{H + H_K} \right). \quad (7)$$

Таким образом, поле H_{mc} изменяет переменную компоненту намагниченности (и магнитной индукции) в поперечном направлении.

Приложение переменного поля e к PZT слою приводит к модуляции магнитоимпеданса. Показанный на Рис. 6 спектр частот имеет вид, типичный для сигнала с амплитудной модуляцией

$$u(t) = u_s [(1 + m \cos(2\pi Ft)) \cdot \cos(2\pi ft)]. \quad (8)$$

Здесь m – коэффициент модуляции, который связан с амплитудой центральной и боковой составляющих спектра как $m = 2u_1/u_0$. Используя данные Рис. 6b и 7, получаем $m \approx 1 \cdot 10^{-2}$. Одинаковый вид полевых зависимостей амплитуды комбинационной гармоники спектра частот MI напряжения u_s и магнитоимпеданса $MI(H)$ на Рис.6 подтверждает такое объяснение эффекта.

Следует отметить различие в полевых зависимостях обратного МЭ эффекта и МИ эффекта. МЭ-эффект в рассматриваемой структуре наблюдался в диапазоне магнитных полей $\sim 0-50$ Э. В полях выше 50 Э намагниченность и магнитострикция Метгласа выходят на насыщение, а магнитная проницаемость по отношению к этому полю стремится к нулю. С другой стороны, МИ-эффект наблюдался в более широком диапазоне полей $\sim 0-330$ Э, поскольку импеданс зависит от поперечной магнитной

проницаемости (по току), которая описывает изменение намагниченности за счет поля h , создаваемого током. Приложение магнитного поля H , перпендикулярного h , увеличивает магнитную жесткость, поэтому поперечная магнитная проницаемость изменяется как $1/H$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе исследован магнитоимпеданс в планарной гетероструктуре, содержащей механически связанные слои аморфного ферромагнетика FeBSiC и пьезоэлектрического PZT. Магнитоимпеданс наблюдали в диапазоне частот 0.1-40 МГц и полях подмагничивания 0-300 Э, максимальная величина эффекта на частоте 10 МГц достигала 12%. Показано, что приложенное к пьезослою переменное электрическое поле с частотой, равной частоте акустического резонанса структуры, приводит к модуляции магнитной индукции в ферромагнетике (обратный МЭ эффект) и модуляции магнитоимпеданса. Коэффициент преобразования полей составлял 1.45 Гс/(В/см), коэффициент модуляции импеданса достигал $1 \cdot 10^{-2}$. Модуляция возникает в результате комбинации пьезоэффекта и магнитострикции слоев структуры, приводящей к изменению магнитной проницаемости и толщины скин-слоя ферромагнетика. Обнаруженный эффект может быть использован для управления параметрами датчиков магнитных полей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knobel M, Pirota KR. Giant magnetoimpedance: concepts and recent progress. *J. Mag. Magn. Mater.*, 2002, 242-245 (part I):33-40, doi:10.1016/s0304-8853(01)01180-5.
2. Panina LV, Mohri K. Magneto-impedance effect in amorphous wires. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65:1189-1191, doi: 10.1063/1.112104.
3. Panina LV, Mohri K, Uchiyama T, Noda M. Giant magneto-impedance in Co-rich amorphous wires and films. *IEEE Trans Magn.*, 1995, 31:1249-1260, doi: 10.1109/20.364815.
4. PhanMH, PengHX. Giant magnetoimpedance materials: fundamentals and applications, *Progress in Materials Science*, 2008, 53:323-420, doi: 10.1016/j.pmatsci.2007.05.003.
5. Shen LP, Uchiyama T, Mohri K, Kita E, Bushida K. Sensitive Stress-Impedance Micro Sensor Using Amorphous Magnetostrictive Wire. *IEEE Trans. Magn.*, 1997, 33:3355-3357, doi: 10.1109/20.617942.
6. Gazda P, Nowicki M, Szewczyk R. Comparison of stress-impedance effect in amorphous ribbons with positive and negative magnetostriction. *Materials*, 2019, 12:275, doi: 10.3390/ma12020275.
7. Nan CW, Bichurin MI, Dong S, Viehland D, Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status and future directions. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103:031101, doi: 10.1063/1.2836410.
8. Chashin DV, Fetisov YK, Tafintseva EV, Srinivasan G. Magnetolectric effects in layered samples of lead zirconium titanate and nickel films. *Solid State Com.*, 2008, 148:55, doi: 10.1016/j.ssc.2008.07.015.
9. Wang W, Wang Z, Luo X, Tao J, Zhang N, Xu X, Zhou L. Capacitive type magnetoimpedance effect in piezoelectric-magnetostrictive composite resonator. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 107:172904, doi: 10.1063/1.4934821.
10. Leung CM, Zhuang X, Xu J, Li J, Zhang J, Srinivasan G, Viehland D. Enhanced tunability of magneto-impedance and magneto-capacitance in annealed Metglas/PZT magnetoelectric composites. *AIP Advances*, 2018, 8:055803, doi: 10.1063/1.5006203.
11. Chen L, Wang Y, Luo T, Zou Y, Wan Z. The Study of Magnetoimpedance Effect for Magnetolectric Laminate Composites with Different Magnetostrictive Layers. *Materials*, 2021, 14:6397, doi: 10.3390/ma14216397.
12. Amalou F, Gijs MAM. Giant magnetoimpedance in trilayer structures of patterned magnetic amorphous ribbons.

- Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81:1654, doi: 10.1063/1.1499769.
13. Hayes P, Schell V, Salzer S, Burdin D, Yarar E, Piorra A, Knochel R, Fetisov YK, Quqnda E. Electrically modulated magnetoelectric AlN/FeCoSiB film composites for DC magnetic field sensing. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018, 51:354002, doi: 10.1088/1361-6463/aad456.
14. Timoshenko S. *Vibration Problems in Engineering*. D.Van Nostrand Company Inc., Toronto, 1955, p. 310.
15. Fetisov YK, Kamentsev KE, Chashin DV, Fetisov LY, Srinivasan G. Converse magnetoelectric effects in a galphenol and lead zirconate titanate bilayer. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105:123918, doi: 10.1063/1.3152953.
16. Fetisov LY, Chashin DV, Burdin DA, Saveliev DV, Ekonomov NA, Srinivasan G, Fetisov YK. Nonlinear converse magnetoelectric effects in a ferromagnetic-piezoelectric bilayer. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 113(21):212903, doi: 10.1063/1.5054584.
17. Coisson M, Tiberto P, Vinai F, Tyagi PV, Modak SS, Kane SN. Penetration depth and magnetic permeability calculations on GMI effect and comparison with measurements on CoFeB alloys. *J. Magn. Mag. Mater.*, 2008, 320: 510-514, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.07.010.
18. Franco CS, Ribas GP, Bruno AC. Influence of the anisotropy axis direction and ribbon geometry on the giant magnetoimpedance of Metglas®2705M. *Sensors and Actuators A Physical*, 2006, 132(1):85-89, doi: 10.1016/j.sna.2006.04.047.
19. Makhnovskiy DP, Panina LV, Mapps DJ. Field-dependent surface impedance tensor in amorphous wires with two types of magnetic anisotropy: helical and circumferential. *Phys. Rev.*, 2001, B.63:144424.
20. Yan Y, Geng LD, Zhang L, Gollapudi S, Song HC, Dong S, Sanghadasa M, Ngo K, Priya S. Correlation between tunability and anisotropy in magnetoelectric voltage tunable inductor (VTI). *Scientific Reports*, 2017, 7(1):16008.
- Бурдин Дмитрий Алексеевич**
к.ф.-м.н.
МИРЭА-Российский технологический университет
Москва 119454, Россия
E-mail: burdin@mirea.ru
- Чашин Дмитрий Владимирович**
к.т.н.
МИРЭА-Российский технологический университет
Москва 119454, Россия
E-mail: chashin@mirea.ru
- Экономов Николай Андреевич**
к.ф.-м.н.
МИРЭА-Российский технологический университет
Москва 119454, Россия
E-mail: economov@list.ru
- Zhou P.**
PhD, prof.
Hubei University
Wuhan 430062, PR China
E-mail: p_zhou@outlook.com
- Qi Y.**
PhD, prof.
Hubei University
Wuhan 430062, PR China
E-mail: yajun_qi@hotmail.com
- Zhang T.**
PhD, prof.
Hubei University
Wuhan 430062, PR China
E-mail: zhangtj@hubu.edu.cn
- Панина Лариса Владимировна**
д.ф.-м.н., проф.
Университет науки и технологий МИСиС
Москва 119049, Россия
E-mail: drlpanina@gmail.com
- Фетисов Юрий Константинович**
д.ф.-м.н., проф.
МИРЭА-Российский технологический университет
Москва 119454, Россия
E-mail: fetisov@mirea.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.013

Гибкий датчик влажности и температуры на основе пленочных структур полимерных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками

¹Сергеев В.А., ¹Васин С.В., ²Ефимов М.С.

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Ульяновский филиал, <http://www.ulireran.ru/>

Ульяновск 432071, Российская Федерация

²Ульяновский государственный технический университет, <https://www.ulstu.ru/>

Ульяновск 432027, Российская Федерация

E-mail: sva@ulstu.ru, vs0902@mail.ru, efimovmix@mail.ru

Поступила 15.11.2022, рецензирована 22.11.2022, принята 29.11.2022

Аннотация: Представлен краткий обзор датчиков влажности и температуры на основе пленочных структур нанокомпозитных материалов. Рассмотрены возможности и перспективы сорбционно-импедансных датчиков влажности и резистивных датчиков температуры на основе полимерных нанокомпозитов с углеродными наполнителями. Приведены результаты исследований зависимостей электропроводности нанокомпозитных пленок на основе поливинилового спирта с магниточувствительными многостенными углеродными нанотрубками от влажности и температуры. Предложена структура и электрическая схема гибкого двухпараметрического датчика влажности и температуры в виде двух последовательно соединенных нанокомпозитных пленочных резисторов, размещенных на гибкой силиконовой подложке, один из которых защищен влагонепроницаемым покрытием. Обсуждаются вопросы калибровки датчика.

Ключевые слова: гибкий датчик, полимерные нанокомпозиты, пленочные структуры, углеродные нанотрубки

УДК 539.23

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания УФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, тема "Купер".

Для цитирования: Сергеев В.А., Васин С.В., Ефимов М.С. Гибкий датчик влажности и температуры на основе пленочных структур полимерных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(1):13-20. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.013.

Flexible Humidity and Temperature Sensor Based on Film Structures of Polymer Nanocomposites with Carbon Nanotubes

Vyacheslav A. Sergeev, Sergey V. Vasin

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Ulyanovsk branch, <http://www.ulireran.ru/>
Ulyanovsk 432071, Russian Federation

E-mail: sva@ulstu.ru, vs0902@mail.ru

Mikhail S. Efimov

Ulyanovsk State Technical University, <https://www.ulstu.ru/>

Ulyanovsk 432027, Russian Federation

E-mail: efimovmix@mail.ru

Received 15 November 2022, peer-reviewed 22 November 2022, accepted 29 November 2022

Abstract: A brief review of humidity and temperature sensors based on film structures of nanocomposite materials is presented. The possibilities and prospects of sorption-impedance humidity sensors and resistive temperature sensors based on polymer nanocomposites with carbon

fillers are considered. The studies results of the electrical conductivity dependences of nanocomposite films based on polyvinyl alcohol with magnetically sensitive multi-walled carbon nanotubes on humidity and temperature are presented. The structure and electrical circuit of a flexible two-parameter humidity and temperature sensor are proposed, in the form of two series-connected nanocomposite film resistors placed on a flexible silicone substrate, one of which is protected by a moisture-proof coating. Issues of sensor calibration are discussed.

Keywords: flexible sensor, polymer nanocomposites, film structures, carbon nanotubes

UDC 539.23

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of Kotelnikov UFIRE of RAS state task, theme "Cooper".

For citation: Vyacheslav A. Sergeev, Sergey V. Vasin, Mikhail S. Efimov. Flexible humidity and temperature sensor based on film structures of polymer nanocomposites with carbon nanotubes. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(1):13-20e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.013.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (14)
2. ДАТЧИКИ ВЛАЖНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ (14)
3. ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С УНТ ОТ ВЛАЖНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ (15)
4. ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ГИБКИЙ ДАТЧИК ВЛАЖНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ (17)
5. ВЫВОДЫ (19)

ЛИТЕРАТУРА (19)

1. ВВЕДЕНИЕ

Определение температуры и влажности газовых сред, жидкостей, твердых и сыпучих тел – актуальная задача практически для всех сфер промышленности, хозяйственной и научной деятельности, различного типа производств. Все методы определения влажностных показателей делятся на прямые и косвенные. Прямой способ подразумевает непосредственное отделение сухого вещества в исследуемом материале от влаги. Принцип косвенных методов заключается в измерении физических величин, имеющих функциональную связь с влажностью вещества или материала [1,2]. Необходимость контролировать и регулировать содержание влаги в различных веществах способствовало разработке и развитию компактных датчиков влаги. Современные сенсорные датчики помимо высокой точности, чувствительности и скорости операций должны иметь широкий рабочий диапазон и стабильность показаний.

Для многих приложений в робототехнике, медицине, зоотехнике и др. требуется размещать датчик на неплоских поверхностях, на поверхности объектов, изменяющих свою форму, с обеспечением плотного контакта и без разрушения чувствительного элемента. При этом, как правило, необходимо одновременно измерять и влажность и температуру контролируемой среды или объекта. В настоящей работе показана возможность создания и предложена конструкция и электрическая схема гибкого двухпараметрического датчика влажности и температуры на основе полимерных нанокompозитных пленок с различными проводящими наполнителями, включая углеродные нанотрубки (УНТ).

2. ДАТЧИКИ ВЛАЖНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Для определения незначительных концентраций влаги применяются датчики сорбционного типа. Главный функциональный элемент таких датчиков – сорбционный слой, который способен поглощать пары воды. Часто в роли такого слоя выступает полимерная пленка или материал на основе высокопористых неорганических оксидов. Наиболее простым и распространенным типом датчиков влажности являются датчики сорбционно-импедансного типа. Преимуществом этих датчиков являются: высокая чувствительность; простота изготовления; компактность. Работа такого датчика основывается на зависимости

комплексного сопротивления сорбционного слоя от объема поглощенной им влаги. Постоянная времени датчика имеет значение: для датчика относительной влажности – 1-2 с; для датчика микровлажности – от 10 до 180 с. Путем термической обработки влажностного датчика удается снизить погрешность измерения до 2% [1].

Характеристики сорбционно-импедансных датчиков влажности зависят от сорбционного материала. В роли сорбционного слоя ранее использовали гигроскопичные соли: хлорид лития, фторид бериллия и др. Таким датчикам свойственны низкая стабильность, малая чувствительность и большая погрешность. В последнее время активно разрабатываются импедансные датчики с полимерными сорбентами на основе оксидов металлов, оксида графена, электропроводящих полимеров, полимеров с фуллереном и т.д., в том числе в тонкопленочном исполнении [2].

В [3] предложена конструкция тонкопленочного датчика влажности резистивного типа, в виде электропроводящих дорожек оксида графена на гибкой полимерной пленке, формируемых с помощью полупроводникового лазера из нанесенной на подложку и высушенной водной суспензии оксида графена, с выводами на основе токопроводящей пасты. Проводимость оксида графена с ростом уровня относительной влажности RH от 30 до 70% возрастает почти в 3 раза. При прогонке RH в обратном направлении наблюдается явление слабого гистерезиса проводимости. Такой тонкопленочный датчик не позволяет осуществлять одновременное измерение влажности и температуры и, как показано, проявляет явление слабого гистерезиса проводимости.

Для работы в широком диапазоне изменения влажности и температуры в [4,5] предложен датчик влажности, содержащий стеклянную подложку, на которую нанесена двухслойная мультиграфеновая пленка заданной формы и размеров, на краях которой размещены электрические контакты. Жесткая стеклянная подложка не позволяет размещать датчик на деформируемых поверхностях, датчик не

может одновременно измерять влажность и температуру.

Для измерения температуры различных сред и объектов также активно разрабатываются гибкие датчики температуры различных видов: гибкие термосопротивления, гибкие термопары, гибкие термисторы, гибкие термохромные элементы и др. [6]. В качестве чувствительных материалов в таких датчиках широко применяют проводящие полимерные наноконкомпозиты, на основе полимеров с проводящими углеродными наноматериалами (углеродное волокно, графен, фуллерены, пористый углерод, УНТ), а также металлические наночастицы. Электрическое сопротивление таких композитов критически зависит от объемной доли проводящего наполнителя.

Наноконкомпозитные термосопротивления имеют положительный температурный коэффициент, поскольку с повышением температуры проводящие цепочки из проводящих наполнителей разрушаются. Кроме того, объемное расширение полимерной матрицы приводит к уменьшению объемной доли проводящих наночастиц, что также приводит к увеличению электрического сопротивления проводящих композитов.

В [7] предложен проводящий композит для гибких термисторов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления на основе полимера ПММА, используемого в качестве связующего с добавлением многостенных УНТ (МУНТ). Эти датчики имеют высокие температурные коэффициенты, достигающие $0.0013^{\circ}\text{C}^{-1}$ при $30-42^{\circ}\text{C}$.

3. ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С УНТ ОТ ВЛАЖНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Исследованию зависимостей электропроводности полимерных наноконкомпозитов с одностенными УНТ и МУНТ от влажности и температуры посвящено большое число статей [8].

На основе многочисленных исследований установлено [9], что зависимость электропроводности полимерных

нанокompозитов с УНТ от температуры в диапазоне температур примерно от -150°C до температуры T_g стеклования полимера (для поливинилового спирта, например, $T_g = 85^{\circ}\text{C}$, для ППМА – 105°C) описывается формулой:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_2}\right), \quad (1)$$

где A , T_1 и T_2 – некоторые параметры, определяемые свойствами полимера и УНТ.

Зависимость электропроводности или сопротивления полимерных нанокompозитных пленок от влажности имеет более сложный характер и не описывается единой формулой; эта зависимость объясняется абсорбционным механизмом и в значительной степени определяется структурой нанокompозита. Вместе с тем эта зависимость при фиксированной температуре имеет регулярный характер и воспроизводится с высокой точностью при повторных измерениях.

Одним из наиболее перспективных материалов органической электроники из-за высокой химической и термической стабильности и возможности получения пленок на его основе из водных растворов является PEDOT:PSS или поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат [10-12]. В качестве примера на **Рис. 1** приведены зависимости сопротивления пленки чистого PEDOT:PSS и пленки МУНТ/PEDOT:PSS от температуры при различном содержании МУНТ, а на **Рис. 2** зависимости нормализованного изменения сопротивления от относительной влажности пленки МУНТ/PEDOT:PSS с разным содержанием МУНТ при 50°C и 70°C [12].

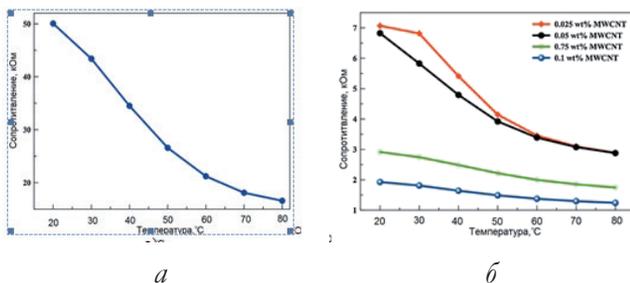


Рис. 1. Зависимости сопротивления пленки чистого PEDOT:PSS (а) и пленки МУНТ/PEDOT:PSS от температуры при различном содержании MWCNT (б) [12].

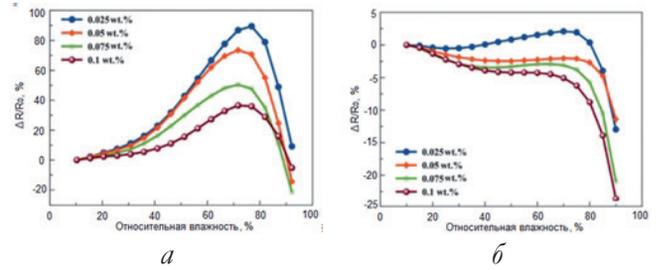


Рис. 2. Нормализованное изменение сопротивления в зависимости от относительной влажности пленки МУНТ/PEDOT:PSS в зависимости от содержания МУНТ при 50°C (а), при 70°C (б).

Особенностью представленных характеристик является немонотонный характер зависимости приращения сопротивления пленок от влажности.

В наших работах [13,14] на основе МУНТ, синтезированных методом MOCVD на экспериментальной установке УЛГТУ, были получены декорированные наночастицами Fe_3O_4 магниточувствительные МУНТ (М-МУНТ). На основе таких М-МУНТ и поливинилового спирта (ПВС) в качестве матрицы получены нанокompозитные полимерные пленки. Методика изготовления пленок подробно описана в [13].

Для измерения проводимости пленок образцы пленок размером 1×1 см приклеивались на стеклянную подложку, а на их рабочую поверхность наносились два прямоугольных медных контакта на расстоянии 0.5 мм друг

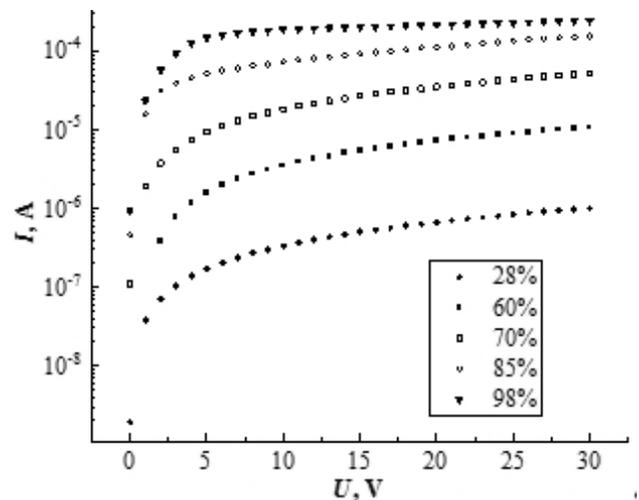


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики пленки ПВС с концентрацией МУНТ 5% при разных значениях относительной влажности (RH) воздуха и комнатной температуре.

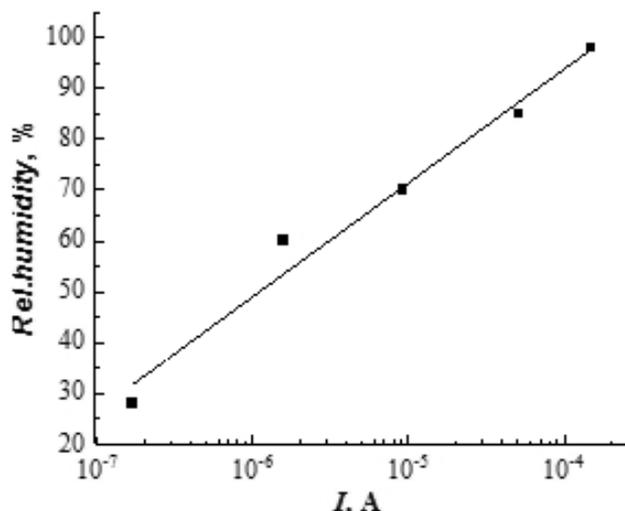


Рис. 4. Зависимость тока через пленку ПВС с концентрацией МУНТ 5% при напряжении 5 В от влажности; точки — эксперимент, линия — аппроксимация линейной функцией.

от друга. Для получения воздуха с заданной влажностью использовался набор колб с водно-глицериновым раствором определенной концентрации по ГОСТ 29244-91 (ИСО 483-88) [15].

На **Рис. 3** и **Рис. 4** приведены вольт-амперные характеристики одного из образцов пленки ПВС/М-МУНТ при различной относительной влажности воздуха.

Вольт-амперные характеристики другого образца пленки ПВС/М-МУНТ при относительной влажности (RH) воздуха 56% и различной температуре приведены на **Рис. 5**.

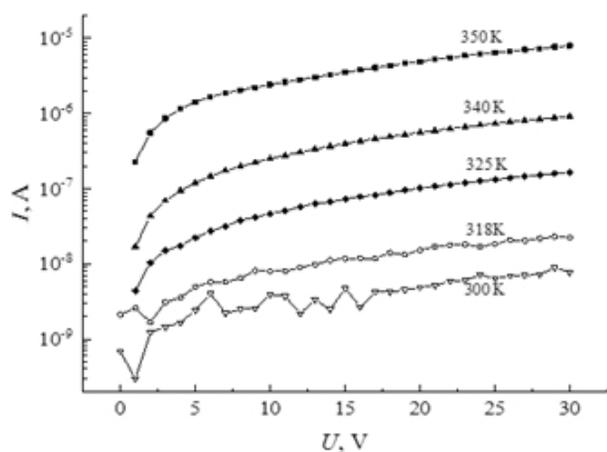


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики наноконкомпозитных пленок ПВС/М-МУНТ при относительной влажности воздуха 56% и различной температуре.

Как видно из представленных графиков, сопротивление пленок ПВС/М-МУНТ существенно (на несколько порядков) больше, чем у пленок МУНТ/PEDOT:PSS, но характер его температурных зависимостей совпадает: с ростом температуры сопротивление пленок обоих типов монотонно уменьшается. При этом, в отличие от пленок МУНТ/PEDOT:PSS, у пленок ПВС/М-МУНТ наблюдаются практически линейная зависимость логарифма тока при постоянном напряжении (то есть монотонно спадающая экспоненциальная зависимость сопротивления) от относительной влажности.

4. ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ГИБКИЙ ДАТЧИК ВЛАЖНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

На основе проведенного анализа зависимостей сопротивления полимерных наноконкомпозитных пленок от влажности и температуры для обеспечения возможности одновременного измерения температуры и влажности в [16] предложена структура гибкого двухпараметрического датчика температуры и влажности (**Рис. 6**).

Датчик включает подложку 1, например, из силиконового эластомера, обладающего высокой эластичностью и стойкостью к действию воды, растворов солей и кислот. На поверхности подложки расположены два полимерных пленочных резистора 2 и 3 в виде двух полимерных пленок с УНТ, выполненных в виде прямоугольных полосок. Два края полосок электрически соединены тонкой металлической контактной площадкой 4, а на других краях полосок созданы две отдельные металлические контактные площадки 5 и 6. Полоски с

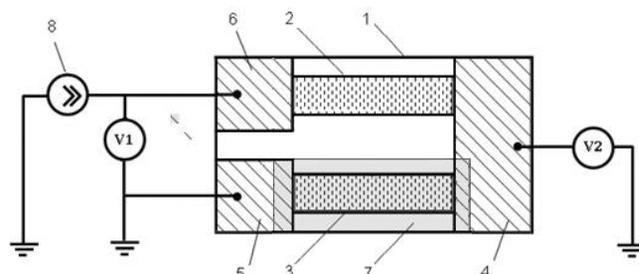


Рис. 6. Структура гибкого двухпараметрического датчика температуры и влажности.

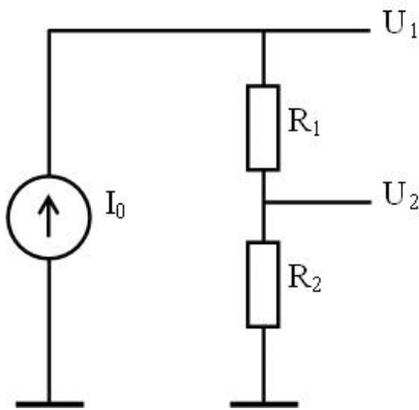


Рис. 7. Схема электрическая включения датчика.

контактами образуют электрическую цепь из двух последовательно соединенных резисторов 2 и 3 (Рис. 7). При этом резистор 3 покрыт в атмосфере сухого воздуха влагонепроницаемым защитным материалом 7, например, лаком или компаундом. К металлическим контактным площадкам 4-6 контактной или ультразвуковой сваркой присоединены гибкие изолированные проводники.

При работе датчика электрическая цепь подключена к источнику тока 8. Падение напряжений U_1 и U_2 раздельно на каждом пленочном резисторе измеряется вольтметрами (на Рис. 6 V_1 и V_2) или аналого-цифровым преобразователем микроконтроллера.

На электрической схеме (Рис. 7) сопротивление R_1 соответствует незащищенному пленочному резистору 2, а сопротивление R_2 соответствует пленочному резистору 3, покрытому защитным материалом, его электрическое сопротивление зависит только от температуры и не зависит от влажности. Соответственно, сопротивление R_2 пленочного резистора 3, покрытого защитным материалом, будет зависеть только от температуры, и эту зависимость можно записать в виде

$$R_2(T) = R_{20}(T_0, 0) \exp\left(\frac{T_1}{T + T_2}\right), \quad (2)$$

где $R_{20}(T_0, 0)$ – значение сопротивления пленочного резистора 3 при некоторой заданной температуре T_0 калибровки датчика (например, при комнатной температуре $T_0 = 20^\circ\text{C}$) и нулевой влажности; параметры T_1 и T_2 определяются при предварительной калибровке датчика путем дополнительного измерения $R_2(T)$ еще при двух

известных значениях температуры калибровки T_{K1} и T_{K2} и решения полученной системы уравнений.

Зависимость электрического сопротивления R_1 пленочного резистора 2 от температуры T и относительной влажности Ψ окружающего воздуха запишем в общем виде:

$$R_1 = R_{10}(T_0, 0)F(T, \Psi), \quad (3)$$

где $R_{10}(T_0, 0)$ – значение сопротивления пленочного резистора 2 при температуре T_0 и нулевой влажности; а функция $F(T, \Psi)$ определяется при предварительной калибровке датчика в рабочем диапазоне измеряемых величин и задается либо в виде формулы, либо в виде таблицы.

При размещении датчика на контролируемом объекте и(или) в контролируемой среде с неизвестной температурой T_x и влажностью Ψ_x и при пропускании через пленочные резисторы тока I_0 по результатам измерения падения напряжений $U_{1\text{meas.}}$ и $U_{2\text{meas.}}$ можно определить (рассчитать) значения искомых величин. Напряжение $U_{2\text{meas.}}$ на резисторе R_2 , зависимое только от измеряемой температуры T_x , согласно (2) будет равно

$$U_{2\text{meas.}} = I_0 R_{20}(T_0, 0) \exp\left(\frac{T_2}{T + T_2}\right), \quad (4)$$

а на резисторе R_1 , зависимое и от температуры, и от влажности, соответственно будет равно

$$U_{1\text{meas.}} = I_0 R_{10}(T_0, 0)F(T_x, \Psi_x). \quad (5)$$

Из (2) получаем выражение для определения значения T_x

$$T_x = T_1 [\ln(U_{2\text{meas.}}/I_0 R_{20})]^{-1} - T_2. \quad (6)$$

При известном значении T_x значение Ψ_x находится из решения (расчетным путем или из таблицы) уравнения

$$F(T_x, \Psi_x) = \frac{I_0 R_{10}(T_0, 0)}{U_{1\text{meas.}}} \quad (7)$$

Таким образом, измеряемые параметры датчика: падение напряжения U_1 на пленочном резисторе R_1 и U_2 на пленочном резисторе R_2 , позволяют осуществить одновременное определение текущей температуры объекта, с которым совмещен, нанесен, приклеен гибкий пленочный датчик, и определение влажности окружающей объект среды.

5. ВЫВОДЫ

На основе проведенного анализа известных зависимостей сопротивления полимерных нанокompозитных пленок от влажности и температуры для обеспечения возможности одновременного измерения температуры и влажности предложена структура гибкого двухпараметрического датчика температуры и влажности. Конструкция гибкого датчика позволяет использовать его на неровных и деформируемых поверхностях без разрушения чувствительного элемента и потери работоспособности. Датчик характеризуется простотой изготовления с применением доступных материалов, технологических приемов и оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Датчики влажности: <https://www.eksis.ru/materials/articles/relative-humidity-sensors.php> (дата обращения 11.11.2022).
2. Муллагалиев ИН, Сафаргалин ИН, Салихов РБ. Химические датчики на основе тонких полимерных пленок. *Электротехнические и информационные комплексы и системы*, 2017, 13(3):86-91.
3. Винокуров ПВ, Филиппов ИМ, Алексеев АИ, Капитонов АН, Смагулова СА. Способ изготовления тонкопленочного датчика влажности. *Патент 2682259 РФ G01N 27/00*. Заявл. 2018120326 01.06.2018, опубл. 18.03.2019. Бюл. № 8.
4. Федоров ВН, Попов ВИ, Смагулова СА. Устройство датчика влажности. *Патент 160838 РФ G01N 27/04*. Заявл. 2014145451, 13.11.2014. Опубл. 10.04.2016. Бюл. № 10.
5. Ruping Liu, Liang He, Meijuan Cao, Zhicheng Sun, Ruiqi Zhu and Ye Li. Flexible Temperature Sensors. REVIEW article. *Front. Chem.*, 2021, 9:539678, doi: 10.3389/fchem.2021.539678.
6. Wu L, Qian WJ and Peng J. Screen-printed Flexible Temperature Sensor Based on FG/CNT/PDMS Composite with Constant TCR. *Mater. Elect.*, 2019, 30(10):9593-9601.
7. Yao Yao, Xiangdong Chen, Huihui Guo, Zuquan Wu, Xiaoyu Li. Humidity sensing behaviors of graphene oxide-silicon bi-layer flexible structure. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2012, 161:1053-1058.
8. Kanoun O, Ramalingame R, Al-Hamry A, Bouhamed A, Bautista-Quijano JR and Rejandran D. Potential of carbonaceous materials for the realization of high performance sensors. *Proc. 17th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD)*, 2020, pp. 1-6; doi: 10.1109/SSD49366.2020.9364173.
9. Елецкий АВ, Книжник АА, Потапкин БВ, Кенни ХМ. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки. *УФН*, 2015, 185(3):225-270; doi: 10.3367/UFNr.0185.201503a.0225.
10. Решетилов АН, Китова АЕ, Тарасов СЕ, Плеханова ЮВ, Быков АГ, Сандраморти АК, Кузнецова ИЕ, Колесов ВВ, Готовцев ПМ. Высокпроводящий полимер ПЭДОТ:ПСС – применение в биомедицинских и биоэлектрохимических системах. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2020, 12(4):471-482. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.471.
11. Ненашев ГВ, Истомина МС, Щербаков ИП, Швидченко АВ, Петров ВН, Алешин АН. Композитные пленки на основе углеродных квантовых точек в матрице проводящего полимера PEDOT:PSS. *Физика твердого тела*, 2021, 63(8):1183-1188; doi: 10.21883/FIT.2021.08.51176.090.
12. Benchirouf A, Palaniyappan S, Ramalingame R, Raghunandan P, Jagemann T, Müller Chr, Hietschold M, Kanoun O. Electrical properties of multi-walled carbon nanotubes/PEDOT:PSS nanocomposites thin films under temperature and humidity effects. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2016, 224:344-350.
13. Vasin SV, Nizametdinov AM, Sergeev VA, and Efimov MS. Structure and electrical conductivity of polyvinyl alcohol films with multi-walled carbon nanotubes cured in a magnetic field. *RENSIT: Radioelektronika. Nanosistemy. Informacionnye Tehnologii*, 2021, 13(4):457-462e. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.457.
14. Vasin SV, Efimov MS, Nizametdinov AM and Sergeev VA. Influence of the magnetic field on the formation and properties of

- polyvinyl alcohol – multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 2103(1):012108, doi: 10.1088/1742-6596/2103/1/012108.
15. ГОСТ 29244-91 (ИСО 483-88) Пластмассы. Небольшие контейнеры для кондиционирования и испытания с использованием водных растворов для поддержания постоянного значения относительной влажности. М., Росстандарт, 1992.
16. Сергеев В.А., Васин С.В., Ефимов М.С. Двухпараметрический гибкий датчик влажности и температуры. *Патент 214243 РФ G01N 27/04*. Заявл. 2022117039, 23.06.2022. Опубл. 18.10.2022. Бюлл. № 29.
- Сергеев Вячеслав Андреевич**
д.т.н., профессор, член-корр. РАЕН
УФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
Ульяновск 432071, Россия
sva@ulstu.ru
- Васин Сергей Владимирович**
к.ф.-м.н.
УФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
Ульяновск 432071, Россия
vs0902@mail.ru
- Ефимов Михаил Сергеевич**
аспирант
Ульяновский гос. техн. университет
Ульяновск 432071, Россия
efimovmix@mail.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.021

Тенденции развития лабораторий испытания и сертификации антенных комплексов в составе оборудования телекоммуникационных систем 5G NR

Афонин И.Л., Головин В.В., Тыщук Ю.Н., Поляков А.А., Слезкин Г.В.

Севастопольский государственный университет, <http://www.sevsu.ru/>

Севастополь 299053, Российская Федерация

E-mail: ilafonin@mail.sevsu.ru, vgolovin@mail.sevsu.ru, yntysbcbuk@mail.sevsu.ru, alpolyakov@mail.sevsu.ru, gvslezkin@mail.sevsu.ru

Поступила 19.12.2022, рецензирована 26.12.2022, принята 10.01.2023

Представлена действительным членом РАЕН А.А. Потаповым

Аннотация. Представлен анализ международных организаций, занимающихся измерением характеристик излучения антенных систем в их ближней зоне излучения. Из всего многообразия таких организаций выделялись те, которые специализируются на тестировании характеристик антенных систем базовых станций и терминалов, отвечающих стандартам телекоммуникационных систем 5G NR. Проведен анализ поддерживаемых действующими измерительными лабораториями стандартов, их передовых образцов измерительных комплексов. Представлен анализ уровня развития российских специализированных измерительных лабораторий, выполняющих тестирование и сертификацию оборудования мобильных сетей 5G NR. Рассмотрено их техническое оснащение и возможности проведения измерений характеристик антенных комплексов телекоммуникационных систем 5G NR.

Ключевые слова: измерения в ближней зоне, измерения характеристик излучения антенн, сертификация антенн, сканер ближнего поля

УДК 656.61.052:621.396

Для цитирования: Афонин И.Л., Головин В.В., Тыщук Ю.Н., Поляков А.А., Слезкин Г.В. Тенденции развития лабораторий испытания и сертификации антенных комплексов в составе оборудования телекоммуникационных систем 5G NR. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(1):21-32. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.021.

Trends in Development of Test and Certification Laboratories for Antenna Systems Used as Part of 5G NR Telecommunication System Equipment

Igor L. Afonin, Vladislav V. Golovin, Yuri N. Tyschuk, Alexander L. Polyakov, Gennagy V. Slyozkin

Sevastopol State University, <http://www.sevsu.ru/>

Sevastopol 299053, Russian Federation

E-mail: ilafonin@mail.sevsu.ru, vgolovin@mail.sevsu.ru, yntysbcbuk@mail.sevsu.ru, alpolyakov@mail.sevsu.ru, gvslezkin@mail.sevsu.ru

Received December 19, 2022, peer-reviewed December 26, 2022, accepted January 10, 2023

Abstract. An analysis of international organizations involved in measuring the radiation characteristics of antenna systems in their near radiation zone is presented. Out of the great variety of such organizations we selected only those that specialize in testing of antenna system parameters for base stations and terminals that meet 5G NR telecommunication system standards. We have reviewed standards adopted by these testing laboratories and their cutting-edge samples of the testing systems. We have also analyzed the level of development of Russian specialized testing

laboratories that perform testing and certification of 5G NR mobile network equipment. We have reviewed their equipment and capabilities for testing the parameters antenna systems being part of 5G NR telecommunication systems.

Keywords: near-field testing, measurements of antenna radiation patterns, certification of antennas, near-field scanner

UDC 656.61.052:621.396

For citation: Igor L. Afonin, Vladislav V. Golovin, Yuri N. Tyschuk, Alexander L. Polyakov, Gennagy V. Slyozkin. Trends in Development of Test and Certification Laboratories for Antenna Systems Used as Part of 5G NR Telecommunication System Equipment. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(1):21-32e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.021.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (22)

- ### 2. МИРОВЫЕ ОРГАНИЗАЦИИ, ЗАНИМАЮЩИЕСЯ ИЗМЕРЕНИЕМ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ АНТЕННЫХ СИСТЕМ (23)
- ### 3. РОССИЙСКИЕ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЕ ЛАБОРАТОРИИ, АККРЕДИТОВАННЫЕ В ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ АНТЕННЫХ СИСТЕМ (29)

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (30)

ЛИТЕРАТУРА (31)

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных систем и средств беспроводной радиосвязи неразрывно связано с совершенствованием и модернизацией соответствующих антенн. Антенны являются не только так называемыми преобразователями волновых полей в традиционном понимании, то есть устройствами, осуществляющими излучение и/или приём радиоволн, но и устройствами, осуществляющими формирование радиоканала при помощи своей поляризационной, пространственной, частотной избирательности. Применение таких антенн в современных системах беспроводной связи позволило придать этим системам новые потребительские качества.

Измерение внешних характеристик интеллектуальных антенн со сложными алгоритмами управления характеристиками их поля излучения с применением безэховых камер часто вызывает сложности обеспечения измерительного расстояния в дальней зоне излучения таких антенн. В связи с этим, в том числе согласно рекомендациям 3GPP TR 37.941 [1], измерения характеристик антенн в свободном пространстве осуществляется в ближней зоне излучения этих антенных систем. Методология подобных измерений широко развита и включает в себя:

- коллиматорный метод, предполагающий использование компактного антенного испытательного полигона (CA_{TR} – compact antenna test range), который представляет собой коллимирующую установку [2], формирующую почти плоские волновые фронты на очень коротком расстоянии (обычно 10–20 м); для этого часто используется двухзеркальная [3] или трехзеркальная фокусирующая система [4];
- измерение в ближней зоне (NF – near field) с помощью сканера, когда зонд, расположенный рядом с тестируемой антенной (AUT – antenna under test), перемещается по поверхности сканирования, которая может быть:
 - плоской, при этом может выполняться планарно-прямоугольное сканирование [5], планарно-спиральное сканирование [6] или биполярное сканирование [7];
 - цилиндрической [8];
 - сферической [9].

На сегодняшний день для всех видов сканирования развиты методы сокращения количества требуемых данных NF и времени измерения [10,11].

Современные лаборатории по тестированию и сертификации интеллектуальных антенных систем базовых станций и абонентских терминалов систем мобильной связи 5G применяют в своей работе теоретически проработанные методологии проведения измерений NF и документацию, регламентирующую перечень и порядок проведения подобных измерений NF.

Предоставляемое этими лабораториями метрологическое обеспечение систем связи 5G является стратегически важным элементом формирования сегмента рынка

специализированного телекоммуникационного оборудования в условиях возрастающей конкуренции и доминирования крупных телекоммуникационных корпораций.

Поэтому крайне актуальной является задача анализа опыта ведущих международных испытательных лабораторий, в том числе в области измерений интеллектуальных антенных систем с использованием измерений NF и степени участия отечественных испытательных лабораторий в этом направлении.

2. МИРОВЫЕ ОРГАНИЗАЦИИ, ЗАНИМАЮЩИЕСЯ ИЗМЕРЕНИЕМ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ АНТЕННЫХ СИСТЕМ

Ведущие мировые организации, занимающиеся измерением характеристик антенных систем, в том числе интеллектуальных антенн телекоммуникационных систем нового поколения, представленные, в основном, по данным Global Certification Forum (GCF) [12], приведены в **Таблице 1**.

Компания 7Layers [13] — признанная испытательная организация GCF (GCF RTO), выполняющая тестирование беспроводных сетей для служб Интернета вещей и интеллектуальных устройств со встроенным беспроводным подключением. Тестирование характеристик антенн подразделяется по следующим категориям:

- сертификация: Wi-Fi Alliance, GCF, Кибербезопасность США IoT, AT&T, Vodafone, Telekom, Verizon;
- технологии: 3G, 4G, 5G, A-GPS, WLAN, блютуз;
- тест OTA (Over-The-Air – бесконтактное измерение) учитывает весь путь прохождения сигнала и предполагает измерение внешних характеристик антенны. На характеристики антенны, помимо прочего, влияют различные требования к продукту, области применения, размер корпуса, материалы, ширина полосы пропускания, частоты и т.д. Тесты OTA проводятся на всех этапах жизненного цикла продукта: этап исследований и разработок, утверждения или сертификации.

Компания Bureau Veritas [15] проводит тесты Mobile OTA Performance для характеристик излучения, определенные США (Cellular Telephone Industries Association – Ассоциация производителей сотовой телефонной связи) для беспроводных устройств для проверки их

Таблица 1

Ведущие мировые организации, занимающиеся измерением характеристик антенных комплексов для телекоммуникационных систем 5G

№	Наименование организации	Местонахождения, страна
1	7 Layers [13]	Ратинген, Германия Ирвин, США Пекин, КНР
2	Absolute Validation [14]	Фарнборо, Великобритания
3	Bureau Veritas [15]	Таоюань, Тайвань; Сувон, Корея
4	SETECOM [16]	Эссен, Германия; Аньян, Корея; Милпитас, США; Сан-Диего, Калифорния, США
5	СТТЛ (Китайская лаборатория телекоммуникационных технологий) [17]	Пекин, КНР
6	Тестирование и сертификация DEKRA [18]	Малага, Испания; Нью-Тайбэй, Тайвань; Херндон, Вирджиния, США
7	Intel Mobile Communications [19]	Соединенные Штаты Америки
8	Intertek [20]	Лексингтон, США; Тайбэй, Тайвань
9	KTL (Корейская испытательная лаборатория) [21]	Сеул, Корея
10	PCTEST Engineering Laboratory Inc. [22]	Колумбия, Мэриленд, США; Сан-Хосе, Калифорния, США
11	Qualcomm [23]	Сан-Диего, Калифорния, США
12	SGS Wireless [24]	Нью-Тайбэй, Тайвань; Гунпо, Корея; Сан-Диего, Калифорния, США
13	Шанхайские коммуникационные технологии Taijie Communication [25]	Шанхай, Китай
14	Sporton International Inc. [26]	Уезд Таоюань, Тайвань
15	TEOCO. Лаборатории AIRCOM [27]	США
16	Verkotan [28]	Оулу, Финляндия

трехмерной «Излучаемой РЧ мощности» и «Работоспособности приемника». Его основные элементы теста включают две категории: TRP (Total radiated power – общая излучаемая мощность) и TIS (Total isotropic sensitivity – общая изотропная чувствительность).

Тестирование производительности MIMO OTA фокусируется на проверке пропускной способности устройств беспроводной связи по нисходящему каналу в различной канальной среде. Специализация проводимых измерений:

- мобильное оборудование для сетей 2G/2.5G/3G/3.5G/4G/5G;
- сверхширокополосное оборудование;
- Zigbee, Z-Wave, LoRa, Sigfox;

- системы широкополосных линий электропередач;
- фемтосоты, базовые станции;
- оборудование Wi-Fi (IEEE 802.11a/b/g/n/ac/ax WLAN);
- оборудование Bluetooth;
- RFID;
- SRD (устройство ближнего действия);
- беспроводное оборудование с частотами до 60 ГГц;
- беспроводная зарядка;
- автомобильные датчики с частотами до 77 ГГц;
- mmWave оборудование.

Компания SETECOM [16] занимается ОТА тестированием производительности и надежности беспроводных устройств, их антенн и других компонентов.

Возможности безэховой камеры ОТА в Кремниевой долине: 5G FR1 и FR2 мм волна; агрегация несущих, включая комбинации с 5CA и NR; CAT M1; NB IoT; Wi-Fi; блютуз; MIMO; частоты GSM/UMTS/LTE.

Возможности камеры ОТА в Германии включают:

- специальные испытания антенн: детали луча радара, например, для радарных устройств 79 ГГц;
- поддержка частотного диапазона до 500 ГГц;
- активные 3D-тесты с симуляторами базовых станций для мобильных телефонов;
- пассивное тестирование антенны (например, согласование, эффективность, трехмерная диаграмма направленности, круговая поляризация);
- план тестирования СТИА для сертификации SISO OTA Performance v3.9.
- Компания SETECOM производит и поставляет беспроводную испытательную систему WTS-80 (Рис. 1), которая позволяет оптимизировать паразитные излучения вашего устройства, а также измерять характеристики антенн.

Беспроводная испытательная система WTS-80 подходит для широкого спектра испытаний в диапазоне частот от 300 МГц до 13 ГГц. Разработанная и изготовленная в Германии, оснащена запатентованной технологией: шестью широкополосными антеннами с круговой поляризацией. Они позволяют измерять шесть основных направлений излучения, не перемещая прибор, что особенно упрощает выполнение теста.



Рис. 1. Беспроводная испытательная система WTS-80.

Экранированный ящик шириной 75 см очень узкий. Это позволяет удобно настроить беспроводную тестовую систему WTS-80 в желаемой тестовой среде. Кроме того, подключение к источнику питания на 230 В с фильтром обеспечивает максимальную совместимость.

По запросу существует возможность поставить систему с РЧ реле коммутации. Что позволяет использовать, например, фильтр верхних частот и специальный предусилитель для измерений GSM и LTE. Возможна также дополнительная адаптация программного обеспечения — для максимальной масштабируемости в соответствии с требованиями тестов.

SETECOM была одной из первых лабораторий в мире, способных тестировать ОТА-характеристики продуктов с использованием 5CA, самой высокой пятидиапазонной комбинации. Агрегирование несущих LTE позволяет операторам одновременно использовать несколько каналов спектра ниже 6 ГГц для передачи данных между базовыми станциями и мобильным устройством 5G. До пяти компонентных несущих можно объединить для передачи агрегированной полосы пропускания до 100 МГц. Две агрегированные компонентные несущие называются 2CA, три компонентных несущих — 3CA и так далее.

В августе 2020 года испытательная лаборатория SETECOM в Эссене (Германия) стала первой лабораторией в Европе, аккредитованной для тестирования устройств 5G. Таким образом, немецкий орган по аккредитации (DAkkS) подтвердил, что лаборатория официально уполномочена проводить тесты 5G для телекоммуникационных устройств. Лаборатории

СЕТЕСОМ аккредитованы по следующим стандартам:

- 5GS; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE – user equipment). Часть 1: Общая тестовая среда (ETSI TS 138 508-1 V15.4.0 (2019-07));
 - 5GS; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE). Часть 2: Проформа общего заявления о соответствии реализации (ICS) (ETSI TS 138 508-2 V15.4.0 (2019-07));
 - 5GS; Специальные функции тестирования на соответствие для пользовательского оборудования (UE) (ETSI TS 138 509 V15.4.0 (2019-07));
 - NR; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE). Радиопередача и прием; Часть 1: автономная работа в диапазоне 1, 1.92-5.0 ГГц (ETSI TS 138 521-1 V15.3.0 (2019-07));
 - NR; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE). Радиопередача и прием; Часть 2: автономная работа в диапазоне 2, 26.5-28.35 ГГц (ETSI TS 138 521-2 V15.3.0 (2019-07));
 - NR; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE). Радиопередача и прием; Часть 3: Взаимодействие в Диапазоне 1 и Диапазоне 2 с другими радиостанциями (ETSI TS 138 521-3 V15.3.0 (2019-07));
 - NR; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE). Радиопередача и прием; Часть 4: Требования к производительности (ETSI TS 138 521-4 V15.1.0 (2019-07));
 - NR; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE). Применимость тестовых примеров радиопередачи, радиоприема и управления радиоресурсами (ETSI TS 138 522 V15.3.0 (2019-07));
 - 5GS; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE). Часть 1: Протокол (ETSI TS 138 523-1 V15.4.0 (2019-07));
 - 5GS; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE). Часть 2: Применимость тестовых случаев протокола (ETSI TS 138 523-2 V15.4.0 (2019-07));
 - 5GS; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE). Часть 3: Наборы тестов протокола (ETSI TS 138 523-3 V15.5.0 (2019-10));
 - NR; Спецификация соответствия пользовательского оборудования (UE); Управление радиоресурсами (RRM) (ETSI TS 138 533 V15.1.0 (2019-07)).
- Также лаборатории СЕТЕСОМ выполняют тестирования в соответствии с стандартами FCC:
- FCC PART 22, 24 и 27 для устройств GSM/WCDMA/LTE;
 - FCC PART 15.247 для Bluetooth/WLAN 802.11 b/g/n (2,4 ГГц);
 - FCC PART 15.407 для WLAN 802.11 a/n/ac (5 ГГц);
 - FCC PART 15.245 (диапазон 902–928 МГц, диапазоны ISM);
 - FCC PART 15.225 для RFID (13,56 МГц);
 - FCC PART 25 для устройств спутниковой связи;
 - Тесты DFS для оборудования, работающего в диапазонах частот 5,25–5,35 ГГц и 5,47–5,725 ГГц. (FCC PART 15, подраздел E);
 - Тесты SAR в соответствии с требованиями FCC.
- Китайская лаборатория телекоммуникационных технологий CCTL [17] имеет лабораторию Taier с богатым опытом и сильной технической базой в области международных и внутренних сертификационных испытаний антенн. Пекинская лаборатория имеет 5 полных безэховых камер, 2 реверберационные комнаты и 1 небольшую передвижную полную безэховую камеру. Имеет несколько наборов полных систем тестирования OTA и позиционирования, включая 5 комплектов тестовых систем OTA с полным покрытием, 3 комплекта тестовых систем MIMO-OTA (охватывающих все решения), 3 комплекта систем позиционирования A-GPS OTA, 2 набора тестовых систем на производительность радио A-GNSS, 2 набора тестовых систем Beidou, 2 набора тестовых систем WLAN OTA и т.д. Область тестирования и сертификации охватывает полнофункциональные терминалы или системное оборудование, включая GSM/GPRS/EDGE, CDMA 1X, cdma2000 (EVDO), WCDMA, TD-SCDMA, LTE и WLAN 802.11abgn и т.д. Имеет большое испытательное поле в Баодине.
- Американская компания Intel Mobile Communications участвует в более чем 300 группах по стандартизации по всему миру, занимая

ведущие позиции в различных рабочих группах в ITU-R, 3GPP и IEEE, среди прочих. Корпорация Intel предоставляет собственные исследования, эталоны и аналитические материалы, чтобы полностью реализовать потенциал 5G [19].

Корейская испытательная лаборатория KTL [21] проводит тесты на пригодность (RF, OTA, RSE, Audio, (U) SIM/SAT, MMS, NFC и т. д.). Тесты выполняются для устройств мобильной связи, которые поддерживают GSM/WCDMA/LTE и т.д. в соответствии с необходимыми стандартами 3GPP от GCF (Европа) и PTCRB (Северная Америка). Объекты тестирования: портативные устройства и устройства мобильной связи (смарт-устройство, USB-ключ, модуль и т.д.), устройства с поддержкой GSM, WCDMA, LTE (контакт для пробного диапазона).

Проводится внутренняя и международная сертификация и аттестационные испытания для различных устройств беспроводной связи.

Компания PCTEST Engineering Laboratory Inc. [22] проводит сертификационные испытания на соответствие отраслевым стандартам, стандартам операторов и/или CTIA/PTCRB/GCF.

Доступные услуги по тестированию включают:

- План тестирования CTIA на производительность беспроводных устройств в беспроводном режиме;
- План тестирования CTIA для MIMO нисходящего канала 2×2 и разнесения передачи по воздуху;
- План тестирования CTIA/Wi-Fi Alliance для оценки радиочастотных характеристик мобильных конвергентных устройств Wi-Fi;
- Планы испытаний для конкретных операторов;
- Инженерная оценка.

Для MIMO используется безэховая камера с несколькими зондами и эмуляторами каналов, имитирующими реалистичную среду пространственного распространения, устройства с несколькими антеннами тестируются в эфире путем оценки отношения сигнал-помеха нисходящей линии связи, SIR (Signal-to-interference ratio – медианное отношение сигнал-интерференция), необходимого для достижения различных показателей пропускной способности. Результаты усредняются по нескольким азимутальным ориентациям для

оценки характеристик пространственного мультиплексирования устройства в нескольких положениях пользователя.

Корпорация Qualcomm [23] работала над основными изменениями в мобильной индустрии с 2G до 5G: разработка новых парадигм совместного использования спектра 5G; обширные мобильные испытания и инновации в диапазоне миллиметровых волн.

В сотрудничестве с Ericsson и группой ведущих операторов мобильных сетей, включая AT&T, NTT DOCOMO, Orange, SK Telecom, Sprint, Telstra, T-Mobile US, Verizon и Vodafone, корпорация Qualcomm анонсировала соединение с возможностью взаимодействия с различными поставщиками, совместимое с Non-Standalone (NSA) 5G New Radio (NR) глобального стандарта 3GPP.

В ноябре 2020 г. DISH Network Corporation и Qualcomm Technologies, Inc. объявили о своем сотрудничестве по тестированию открытых и виртуализированных решений RAN 5G, содержащих новые платформы Qualcomm® 5G RAN.

Qualcomm разработала полностью интегрированный антенный модуль mmWave с расширенным диапазоном, разработанный для оборудования фиксированного беспроводного доступа 5G в помещении заказчика.

Организация SGS Wireless [24] — крупная компания по инспектированию, проверке, тестированию и сертификации мобильных телефонов, планшетов, устройств IoT/M2M, телематических устройств, микросхем и модулей, охватывающих 2G/3G/4G/5G, член автомобильной ассоциации 5G (5GAA).

Имея центры компетенции для своего подразделения беспроводной связи в Северной Америке, Азии и Европе, SGS имеет обширный портфель сертификатов и аккредитаций. Сюда входят лаборатории по всему миру, аккредитованные по стандарту ISO 17025 и предлагающие услуги тестирования для технологий сотовой связи (2G/3G/4G/5G), IoT, V2X и LPWA, в дополнение к GCF, PTCRB, CTIA, Bluetooth SIG, Wi-Fi Alliance, NFC, WPC, USB и Global Platform.

Шанхайская компания Taijie Communication [25] в своих испытательных лабораториях OTA применяет решение ETS для полного

соответствия требованиям СТА OTA к тестированию, включая: GSM/CDMA/WCDMA/TDSCDMA/LTE (включая FDD/TDD и 2CC/3CC и т.д.), WIFI/AGPS/AGLONASS и т.д. Тестовые направления:

- СТА OTA Test Plan;
- CWG RF Test Plan;
- GSM/CDMA/WCDMA/TDSCDMA/LTE-FDD/TDD/2CA/3CA/Wi-Fi.

Taijie Communication имеет 3-метровую полную/половинную безэховую камеру, лабораторию по тестированию проводимости/излучения, лабораторию по тестированию на невосприимчивость и т. д., охватывающую все основные стандарты ЭМС.

Корпорация Sporton International [26] имеет следующий опыт работы в области испытаний антенного оборудования [29]:

- в 2010 г. корейская лаборатория получила квалификацию СТА / WiFi Alliance WiFi OTA;
- в 2011 г. получена аккредитация LTE PTCRB;
- в 2012 г. лаборатории в Шэньчжэне и Южной Корее получили аккредитацию LTE PTCRB;
- в 2014 году создана третья лаборатория MIMO OTA;
- в 2014 г. получена квалификация тестирования AT&T MIMO OTA и AT&T Wearable OTA;
- в 2015 г. создана четвертая лаборатория MIMO OTA;
- в 2015 г. получил квалификация тестирования производительности China Mobile OTA.

Известна компания TEOCO (США) [27], структурным подразделением которой является AIRCOM — экспертный центр 5G, который предоставляет полный набор возможностей тестирования как в лаборатории, так и в полевых условиях. Лаборатория AIRCOM, полностью аккредитованная AT&T, T-Mobile и Verizon.

Современные испытательные платформы, инструменты и системы AIRCOM охватывают зоны тестирования FR1 и FR2 как для автономных, так и для нестандартных устройств 5G. Лаборатория предоставляет полный спектр тестирования во всем жизненном цикле для модулей, модемов и носимых устройств интернета вещей с возможностью сертификации протоколов, радиочастот, производительности данных и рыночных ключевых показателей эффективности.

Технологическое партнерство с лидерами отрасли, такими как Spirent, Qualcomm, L&T Technical Services и Wireless Metrics, позволяет предоставлять OTA-тестирование, сертификацию и поддержку для разработки продуктов 5G, услуг по тестированию R&D, а также инструментов и обучения 5G.

В 2014 г. AIRCOM расширил возможности тестирования своей лаборатории за счет приобретения дополнительных систем тестирования от Rohde&Schwarz. В сочетании с обширной поддержкой Rohde&Schwarz на соответствие стандартам и поддержкой тестовых примеров для операторов, службы определения местоположения (LBS) R&S TS-LBS и системы тестирования производительности R&S CMW-PQA позволяют TEOCO поддерживать новые отраслевые требования и требования к тестированию операторов для беспроводных технологий следующего поколения, включая агрегацию несущих, IMS, VoLTE, RCS, E911 через IMS, LTE A-GNSS, LTE OTDOA и LTE eCID.

Известна компания Verkotan [28], которая является испытательной лабораторией, аккредитованной по стандартам ISO 17025 и ISO 9001, с более чем 20-летним опытом разработки передовых систем тестирования производительности беспроводной связи, внедрения новых методов тестирования и предоставления многочисленных результатов проверки для 3GPP. Лаборатория предоставляет широкий спектр гибких услуг по проверке SAR, OTA и индивидуальных испытаний для производителей беспроводных устройств.

Служба тестирования активной антенны 5G NR (AA TaaS) для базовой станции (gNB) предоставляет услуги тестирования активной антенны FR1 в соответствии с 3GPP TS38.141-2, излучаемой мощностью передачи 6.2 и чувствительностью OTA 7.2 для базовых станций и вспомогательного оборудования.

Лаборатория имеет два независимых метода тестирования для проверки излучаемой мощности передачи EIRP (3GPP 38.141-2 6.2) и EIS чувствительности OTA (3GPP 38.141-2 7.2). Эти два метода тестирования представляют собой систему тестирования активной антенны ближнего и дальнего поля и услугу тестирования активной антенны с синтезом плоских волн с использованием R&S PWC. Предоставляя услуги

по тестированию активных антенн, лаборатория поддерживает клиентов на этапе разработки продукции и в утверждении типа.

Метод тестирования №1. Уникальная услуга Verkotan по тестированию активных антенн из ближнего и дальнего поля (FF – far field) доступна для всего диапазона частот FR1 благодаря настройке рупорной антенны с широкой полосой пропускания. Частота тестирования от NF до FF составляет от 600 МГц до 6 ГГц. Он масштабируется для разных размеров gNB и имеет настраиваемую систему точного позиционирования. Тестирование проводится в рамках области аккредитации для 3GPP TS38.141-2, 6.2 EIRP и 7.2 EIS.

Метод тестирования № 2. Служба тестирования активной антенны с синтезом плоских волн Verkotan с использованием R&S PWC доступна для полос частот 2.3–3.8 ГГц, охватывающих наиболее важные диапазоны FR1 5G. Существует индивидуальная система точного позиционирования, и возможно тестировать размеры gNB до одного метра. Испытательные услуги выполняются в рамках области аккредитации для 38.141-2, 6.2 EIRP и 7.2 EIS.

Компания Verkotan предоставляет все необходимые услуги OTA-тестирования и анализа с учетом потребностей клиента. Помогает полностью выполнить требования OTA, заявленные поставщиком беспроводной связи. OTA-тестирование измеряет излучаемые радиочастотные характеристики устройства. Это одна из самых сложных областей разработки беспроводных устройств.

Возможности тестирования в лаборатории охватывают тестирование широкого спектра радиосистем. TRP и TIS (Total isotropic sensitivity – общая изотропная чувствительность) могут быть измерены в соответствии с отраслевыми стандартами. Наши современные лаборатории поддерживают тестирование вплоть до 5G. Вот список радиосистем, поддерживаемых в лабораториях Verkotan: 5G Bands, GSM Bands, UMTS Bands, LTE Bands, LTE CAT NB1, LTE CAT M1, CDMA bands, TD-SCDMA Bands, Gps, Passive Antenna Testing, Glonass, Beidou, FM radio, Wlan, Bluetooth.

Лаборатория предлагает предварительные измерения на соответствия MIMO OTA в соответствии с последними спецификациями

3GPP. MIMO OTA Testing измеряет изменения в пропускной способности данных и мощности сигнала устройства, когда оно перемещается дальше от ближайшей базовой станции. Высокая точность измерений MIMO OTA на этапе исследований и разработок продукта помогает избежать очень дорогостоящих затрат на модификацию продукта на заключительном этапе разработки продукта. Также есть возможность измерений MIMO OTA для устройств, которые поддерживают MIMO 4x2 и MIMO 4x4.

Verkotan имеет одну аккредитованную высококачественную безэховую камеру для тестирования OTA и антенн для целей тестирования SISO и MIMO. БЭК может использоваться для измерений 3GPP и SISO и предварительных измерений MIMO. В этой камере возможно создать радиосреду в соответствии с потребностями клиента и протестировать устройство повторяемым и надежным способом. Камера также используется для разработки решений для тестовых систем 5G и может использоваться для тестирования GNSS, WLAN и IoT. Габаритные размеры: 6x5,8x2,2 м. MIMO диапазон частот: 600 МГц — 6 ГГц.

Verkotan внедрила 6-осевой робот — промышленный робот с цифровыми режимами движения. Робот позволяет измерять трехмерные ДН антенн радиомодулей базовых станций и терминалов для систем 5G. Частота тестирования FR1 и FR2 составляет от 400 МГц до 53 ГГц. Тестирование проводится в безэховой камере с использованием методик преобразования прямого поля в дальней зоне и из ближнего в дальнее.

Оцениваемые параметры антенн обобщенно включают: коэффициент усиления; ширина луча; угол между двумя азимутальными максимумами диаграммы направленности антенны; кросс-поляризационная развязка; точность наклона луча; коэффициент защитного действия; подавление первого верхнего бокового лепестка; КПД.

Услуги по измерению антенн:

- измерение диаграмм направленности антенн (3D и 2D диаграммы);
- измерение КПД антенн;
- измерение абсолютного усиления;
- измерение КСВН и согласования антенн;

- измерение корреляции ММО антенн (ЕСС, Envelope Correlation Coefficient – коэффициент корреляции огибающей);
- измерение поляризации антенн (линейная, правосторонняя круговая, левосторонняя круговая и другие);
- измерение диаграммообразования антенн.

Для тестирования базовых станций ММО 5G в диапазоне FR1 Verkotan использует конвертер плоских волн R&S PWC200.

3. РОССИЙСКИЕ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЕ ЛАБОРАТОРИИ, АККРЕДИТОВАННЫЕ В ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ АНТЕННЫХ СИСТЕМ

Российская компания ООО «Испытательный технический центр микроприборов» [30] имеет аккредитацию на право проведения испытаний ЭКБ отечественного и иностранного производства в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 и ЭС РД 005-2016 (аттестат об аккредитации № С 01.061.0071-2019). Компания имеет собственную безэховую экранированную камеру ETS-Lindgren AMS-8500. Российское ПАО «Радиофизика» [31] занимается тестированием антенных устройств, в том числе активных фазированных антенных решеток (АФАР) и зеркальных антенн в диапазонах от 1 ГГц до 110 ГГц. Измерения в крупногабаритной безэховой камере (БЭК) проводятся как в дальней зоне, так и в промежуточной зоне (зоне Френеля), а также в ближней зоне (планарное сканирование) с последующей обработкой результатов.

Выполняемые ПАО «Радиофизика» работы:

- настройка и калибровка АФАР;
- измерения амплитудных и фазовых диаграмм направленности антенн различных типов, в том числе АФАР;
- измерения поляризационных характеристик антенн;
- измерения коэффициента усиления;
- измерения величины эффективной изотропно излучаемой мощности (ЭИИМ) активных антенн;
- измерения угловых точностей и других параметров АФАР при сканировании;
- проверка компонентов АФАР на помехозащищенность и электромагнитную совместимость (см. раздел по ЭМС);

- диагностика отказов элементов АФАР;
- измерения характеристик обратного рассеяния сложных радиосистем.

На предприятии построены семь БЭК, в том числе БЭК с линейными размерами 80×32×24 м. Все БЭК имеют экранировку и оснащены фильтрами для введения силовых и коммуникационных кабелей. Экранировка выполнена по II классу ГОСТ Р 50414 и составляет не менее 60 дБ в диапазоне от 30 МГц до 40 ГГц. БЭК оснащены автоматизированными измерительными стендами, укомплектованными оборудованием от производителей Agilent (Keysight) Technologies, Rohde&Schwarz, National Instruments, SATIMO, ORBIT-FR, MI-Technologies, Frankonia. Автоматизированные измерительные стенды оснащены трёхкоординатными поворотными устройствами грузоподъёмностью до 2000 кг с точностью позиционирования измеряемых изделий порядка 1 угловой минуты.

Крупноапертурные ФАР, имеющие большие габариты и массу, в условиях БЭК тестируются в ближней зоне с помощью автоматизированного измерительно-вычислительного комплекса на основе планарного Т-сканера с размером рабочей зоны 9×6 м (Рис. 2).

В ПАО «Радиофизика» разработан метод измерений антенных характеристик в промежуточной зоне (зоне Френеля). Имеется сертификат на соответствующее специализированное программное обеспечение для измерений характеристик антенн в зоне Френеля.

ПАО «Радиофизика» обладает опытом калибровки многоэлементных (до нескольких тысяч каналов) антенн. Калибровка ФАР и

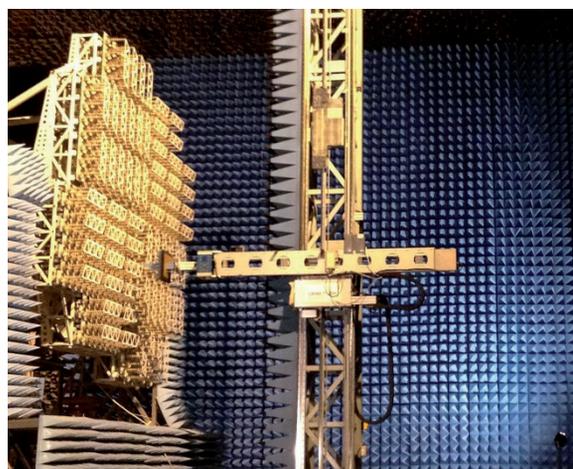


Рис. 2. Т-сканер с размером рабочей зоны 9×6 м.

АФАР проводится как по удаленному источнику сигнала, так и с использованием Т-сканера путём измерения сигнала в ближнем поле. Имеется опыт разработки встроенных систем калибровки и контроля, а также калибровки «в поле» для возимых и стационарных ФАР. Имеется специализированное программное обеспечение по калибровке ФАР и АФАР.

Стеновая база предприятия дает возможность калибровки самых разных ФАР (в том числе и больших размеров) в различных режимах. Специфических дополнительных требований к конструкции ФАР при этом обычно не предъявляется. ФАР калибруется «как есть». При этом нет необходимости осуществлять включение и выключение питания каналов антенной решетки. Имеется возможность перехода к измерению без демонтажа антенны и переноса на другой стенд. Это открывает возможности гибкой настройки и отладки ФАР.

Научно-исследовательским отделением метрологии радиотехнических и электромагнитных измерений (НИО-1), структурным подразделением ФГКП «ВНИИФТРИ» [32], разработан аппаратно-программный комплекс для тестирования в ближней зоне излучения антенных решёток (ММО, активные, цифровые, гибридные) из состава систем связи 5G. Отличительными особенностями аппаратно-программного комплекса являются:

- возможность измерений объемных характеристик направленности и энергетических характеристик невзаимных (активных) антенн;
- возможность измерений на штатных широкополосных сигналах с цифровой модуляцией, имеющих ширину полосы до 1 ГГц;
- гибкое специализированное программное обеспечение, адаптируемое под различные объекты испытаний;
- измерения проводятся с соблюдением условий дальней зоны и свободного пространства (коэффициент безэховости менее минус 50 дБ);
- достоверность измерений, основанных на применении оборудования эталонного класса. Характеристики БЭК ФГУП «ВНИИФТРИ»:
- диапазон частот: от 0,5 до 50 ГГц;
- ширина полосы анализа: до 1 ГГц;

- максимальная длина трассы: 24 м;
- погрешность измерений ЭИИМ: ± 1 дБ;
- коэффициент безэховости: не более -20 дБ.

В ходе испытаний проводятся измерения объемных амплитудных диаграмм направленности, эквивалентной изотропно-излучаемой мощности, спектральных характеристик формируемых сигналов, параметров помехоустойчивости аппаратуры, включая стойкость к воздействию радиопомех со сложными видами сигналов, имитирующих работу РЛС.

Особенностью проводимых измерений является отсутствие у испытуемых изделий радиочастотных интерфейсов. Кроме того, современные системы, как правило, функционируют с использованием импульсных и модулированных широкополосных сигналов. В случае систем связи 5G внутри импульса может присутствовать информационное заполнение, отличающееся от импульса к импульсу. Поскольку используемое для измерений приёмное устройство не имеет связи с источником сигналов в ММО-решётке, то и текущие параметры сигналов остаются неизвестными, а сами регистрируемые сигналы не имеют опорного значения. Эти особенности учтены при разработке измерительного комплекса ФГУП «ВНИИФТРИ», которым в течение 2018 года проведены испытания антенных решёток производства фирм Nokia, Huawei, Ericsson, выполненных по технологии ММО.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен обзор известных международных и российских испытательных лабораторий, аккредитованных в области измерений интеллектуальных антенных систем, представлено краткое описание их опыта.

Ряд лабораторий проводят измерения не только в ближней зоне или в зоне Френеля с последующей обработкой результатов, что оправдано с точки зрения стоимости подобных камер, но также и в крупногабаритных безэховых камерах в дальней зоне поля.

Измерения по полю позволяют учесть весь путь прохождения сигнала и характеристики антенны, на которые влияют различные требования к продукту, области применения, размер корпуса, материалы, ширина полосы пропускания, частоты и т. д. Испытания ОТА проводятся на всех этапах жизненного цикла

продукта: этап исследований и разработок, утверждения типа или сертификации.

Для испытаний антенн ММО используются БЭК с несколькими зондами и эмуляторами каналов, имитирующими реалистичную среду пространственного распространения, устройства с несколькими антеннами тестируются в эфире путем оценки SIR нисходящей линии связи, необходимого для достижения различных показателей пропускной способности.

Некоторые лаборатории проводят свои собственные исследования в области испытаний (например, Intel Mobile Communications, Intel, Qualcomm и т.д.). Многие лаборатории участвуют в различных рабочих группах в ITU-R, 3GPP и IEEE, а также объединяют свои усилия по тестированию открытых и виртуализированных решений RAN 5G.

Сегодня ведущие мировые телекоммуникационные организации имеют достаточное метрологическое обеспечение для разработки и производства оборудования базовых станций и терминалов систем мобильной связи 5G NR, которые включают в себя различные интеллектуальные антенны, обладающие очень высокими техническими характеристиками и достаточно сложными алгоритмами работы.

В России последние десять лет ряд специализированных измерительных организаций активно осваивают область измерений по полю характеристик интеллектуальных антенных комплексов систем мобильной связи 5G NR. Укрепляется сотрудничество российских испытательных лабораторий с организациями стандартизации и производителями антенного оборудования современных систем связи.

Важно отметить, что у российских испытательно-измерительных лабораторий накоплен огромный научно-технический потенциал, позволяющий разрабатывать, испытывать и производить телекоммуникационное оборудование любой технической сложности, в том числе для систем 5G/6G NR.

ЛИТЕРАТУРА

1. 3GPP TR 37.941 V16.2.0 (2020-12). 3rd Generation Partnership Project; Technical Specification Group Radio Access Network; Radio Frequency (RF) conformance testing background for radiated Base Station (BS) requirements (Release 16).

[Online] Available: https://www.etsi.org/deliver/etsi_tr/137900_137999/137941/16.01.00_60/tr_137941v160100p.pdf, access data 09.10.2022.

2. Johnson R. Some design parameters for point-source compact ranges. *IEEE Trans Antennas Propag.*, 1986, 34(6):845-847.
3. Kildal PS. Synthesis of multireflector antennas by kinematic and dynamic ray tracing. *IEEE Trans Antennas Propag.*, 1990, 38:1587-1599.
4. Chen ZN, Liu D, Nakano H, Zwick T. *Handbook of Antenna Technologies*. Springer Science&Business Media Singapore, 2016, 3470 p.
5. Kerns D. *Plane-wave scattering-matrix theory of antennas and antenna-antenna interactions*. Washington, U.S. Government Printing Office, 1981, 192 p.
6. Qureshi MA, Schmidt CH, Eibert TF. Adaptive rectangular spiral acquisition technique for planar near-field antenna measurements. *7th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP)*, 2013:6.
7. D'Agostino Francesco, Gennarelli C, Riccio G, Savarese C. Data reduction in the NF-FF transformation with bi-polar scanning. *Microwave Opt. Technol. Lett.*, 2003, 36(1):32-36.
8. D'Agostino Francesco, Ferrera F, Gennarelli C, Gennarelli G. On the Direct Non-Redundant Near-Field-to-Far-Field Transformation in a Cylindrical Scanning Geometry. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 2012, 54(1):130-138.
9. Bucci OM, D'Agostino Francesco, Gennarelli C, Riccio G., Savarese C. Near-field sampling representation over a sphere from a nonredundant number of data. *Asia-Pacific Microwave Conference*, 2000:4.
10. Bucci OM, D'Elia G, Migliore VD. Near-field far-field transformation in time domain from optimal plane-polar samples. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 1998, 46(7):1084-1088.
11. D'Agostino Francesco, Ferrera F, Gennarelli C, Guerriero R. An Effective NF-FF Transformation Technique With Planar Spiral Scanning Tailored For Quasi-Planar Antennas. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2008, 56(9):2981-2987.
12. Global Certification Forum (GCF) Ltd. [Online] Available: <https://www.globalcertificationforum.org/services/ace/tpace.html>, access data 21.09.2022.
13. Layers. [Online] Available: <https://www.7layers.com/en/gcf-associate-manufacturers-benefit-from-7layers/>, access data 21.09.2022.
14. Absolute Validation. [Online] Available: <http://www.absolutevalidation.com/>, access data 21.09.2022.

15. Bureau Veritas. Testing & Certification - RF. [Online] Available: <https://ee.bureauveritas.com.tw/BVInternet/Service/Testing/6;mainIDX=6>, access data 21.09.2022.
16. CETECOM. [Online] Available: <https://www.cetecom.com/en/testing/cellular-testing/>, access data 21.09.2022.
17. China Telecommunications Technology Laboratory. CTTL. [Online] Available: <http://www.chinattl.com/>, access data 21.09.2022.
18. DEKRA. [Online] Available: <http://wireless.dekra-product-safety.com/>, access data 21.09.2022.
19. Intel 5G Standards and Spectrum/Intel Mobile Communication. [Online] Available: <https://www.intel.com/content/www/us/en/wireless-network/5g-technology/standards-and-spectrum.html?wapkw=Intel%205G%20Standards>, access data 21.09.2022.
20. Intertek. EMC Testing – Electromagnetic Compatibility. [Online] Available: <https://www.intertek.com/emc/>, access data 21.09.2022.
21. Korean Testing Laboratory. KTL. [Online] Available: <https://www.ktl.re.kr/eng/main.do/>, access data 21.09.2022.
22. PCTEST Engineering Laboratory Inc. [Online] Available: <https://www.pctest.com/over-the-air-ota-testing/>, access data 08.09.2022.
23. Qualcomm. The R&D engine fueling the 5G industry. [Online] Available: <https://www.qualcomm.com/research/5g/>, access data 21.09.2022.
24. SGS Wireless. [Online] Available: <https://www.sgs.com/>, access data 21.09.2022.
25. Tejet. Shanghai Communication Technology Co., Ltd. [Online] Available: <http://www.tejet.com.cn/html/2007213142292.html>, access data 21.09.2022.
26. Sporton International Inc. [Online] Available: <http://www.sporton.com.tw/index.aspx?version=G>, access data 21.09.2022.
27. TEOCO's AIRCOM Device Test Lab Strengthens Carrier Aggregation and LBS Testing Services With Rohde&Schwarz Equipment [Online] Available: <https://www.prnewswire.com/news-releases/teocos-aircom-device-test-lab-strengthens-carrier-aggregation-and-lbs-testing-services-with-rohde--schwarz-equipment-274454921.html>, access data 05.10.2022.
28. 5G NR Active Antenna Test Service (AA TaaS) for Base Station/Verkotan. [Online] Available: <https://verkotan.com/services/5g-wireless-testing/>, access data 02.20.2022.
29. Sporton International Inc. Mobile Device Certification Service/Sporton International. [Online] Available: <https://www.sporton.com.tw/page.aspx?uid=184>, access data 21.09.2022.
30. ИТЦ МП. Измерение параметров антенных систем [Online] Available: http://itcmp.ru/service/test_antenn, access data 08.09.2022.
31. Направления деятельности ПАО «Радиофизика». [Online] Available: <https://radiofizika.ru/services/testing-for-electromagnetic-compatibility/>, access data 19.09.2022.
32. VNIIFTRI. Research department of metrology of radio engineering and electromagnetic measurements (NIO-1) [Online] Available: <https://www.vniiftri.ru/en/about/departments/nauchno-issledovatel'skoe-otdelenie-metrologii-radiotekhnicheskikh-i-e-lektromagnitny-kh-izmerenii-n/>, access data 02.10.2022.

Афонин Игорь Леонидович

д.т.н., профессор

Севастопольский государственный университет
33, ул. Университетская, Севастополь 299053, Россия
E-mail: ilafonin@mail.sevsu.ru

Головин Владислав Викторович

к.т.н., доцент

Севастопольский государственный университет
33, ул. Университетская, Севастополь 299053, Россия
E-mail: vvgolovin@mail.sevsu.ru

Тыщук Юрий Николаевич

доцент

Севастопольский государственный университет
33, ул. Университетская, Севастополь 299053, Россия
E-mail: yntyshchuk@mail.sevsu.ru

Поляков Александр Леонидович

к.т.н., доцент

Севастопольский государственный университет
33, ул. Университетская, Севастополь 299053, Россия
E-mail: alpolyakov@mail.sevsu.ru

Слезкин Геннадий Витальевич

ассистент

Севастопольский государственный университет
33, ул. Университетская, Севастополь 299053, Россия
E-mail: gvslezkin@mail.sevsu.ru

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.033

Кремниевый с полностью охватывающим затвором полевой нанотранзистор с нелинейной геометрией рабочей области

Масальский Н.В.

Научно-исследовательский институт системных исследований РАН, <http://www.niisi.ru/>

Москва 117218, Российская Федерация

E-mail: volkov@niisi.ras.ru

Поступила 20.03.2023, рецензирована 24.03.2021, принята 28.03.2023

Представлена действительным членом РАЕН В.В. Колесовым

Аннотация: Обсуждается кремниевый КМОП нанотранзистор с цилиндрической геометрией с полностью охватывающим затвором с нелинейной геометрией рабочей области. При помощи математического моделирования, использующего программную среду приборного технологического моделирования TCAD, на основе разработанных TCAD моделей n- и p-типов нанотранзисторов выполнены численные исследования прототипов с параболической рабочей областью. Для прототипов n- и p-типов с оптимизированным отношением радиусов, которое составляет 0.76, разработана модель инвертора. При управляющих напряжениях 0.6 В и частоте 25 ГГц модель предсказывает максимальную задержку переключения 1.0 пс, предельный уровень активной мощности 0.22 мкВт, статической 72 пВт. Численно проанализированы электрофизические характеристики прототипа n-типа с диэлектрическими стеками подзатворного окисла $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$. Результаты моделирования показывают, что использование стеков с высоким k оказывает заметное влияние на ключевые транзисторные характеристики. Таким образом, параболическая нанотранзисторная архитектура с оптимизированным отношением радиусов в перспективе может стать заменой цилиндрической структуры для высокоскоростных низковольтных приложений.

Ключевые слова: кремневая нанотранзисторная архитектура, полностью охватывающий затвор, параболический профиль рабочей области, моделирование

УДК 621.382.323

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН «Проведение фундаментальных научных исследований (47 ГП)» по теме № FNEF-2022-0022 "Математическое обеспечение и инструментальные средства для моделирования, проектирования и разработки элементов сложных технических систем, программных комплексов и телекоммуникационных сетей в различных проблемно-ориентированных областях".

Для цитирования: Масальский Н.В. Кремниевый с полностью охватывающим затвором полевой нанотранзистор с нелинейной геометрией рабочей области. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(1):33-42. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.033.

Silicon field nanotransistor with a surrounding gate and a nonlinear geometry of the working area

Nikolae V. Masalsky

Research Institute of System Researches of RAS, <http://www.niisi.ru/>

Moscow 117218, Russian Federation

E-mail: volkov@niisi.ras.ru

Received March 20, 2023, peer-reviewed March 24, 2021, accepted March 28, 2023

Abstract: A silicon CMOS nanotransistor with a cylindrical geometry with a fully enclosing gate with a non-linear geometry of the working area is discussed. Numerical studies of prototypes with a parabolic working area were performed using mathematical modeling using the software

environment for instrumental technological modeling TCAD, based on the models of n- and p-type nanotransistors developed by TCAD. An inverter model has been developed for n- and p-type prototypes with an optimized radius ratio of 0.76. At control voltages of 0.6 V and a frequency of 25 GHz, the model predicts a maximum switching delay of 1.0 ps, an active power limit of 0.22 μ W, and a static power of 72 pW. The electrophysical characteristics of the n-type prototype with dielectric stacks of gate oxide $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ are analyzed numerically. The simulation results show that the use of high k stacks has a noticeable effect on key transistor characteristics. Thus, a parabolic nanotransistor architecture with an optimized radius ratio can potentially become a replacement for a cylindrical structure for high-speed low-voltage applications.

Keywords: silicon nanotransistor architecture, surrounding gate, parabolic profile of the working area, simulation

UDC 621.382.323

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task of the Federal State Institution Federal Research Center NIISI RAS "Conducting fundamental scientific research (47 GP)" on topic No. FNEF-2022-0022 "Mathematical support and tools for modeling, designing and developing elements of complex technical systems, software systems and telecommunication networks in various problem-oriented areas".

For citation: Nikolae V. Masalsky. Silicon field nanotransistor with a surrounding gate and a nonlinear geometry of the working area. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(1):33-42e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.033.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (34)
2. СТРУКТУРА ПРОТОТИПА ТРАНЗИСТОРА (35)
3. МОДЕЛЬ ПРОТОТИПА И НАСТРОЙКА МОДЕЛИРОВАНИЯ (36)
4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ (37)
5. СИНТЕЗ ИНВЕРТОРА (38)
6. ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ С ВЫСОКИМ k (39)
7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (40)

ЛИТЕРАТУРА (41)

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные методы проектирования и технологические процессы обладают уникальными возможностями для производства трехмерных элементов интегральных схем. Использование этих возможностей сделало транзисторное семейство с окружающим затвором - gate-all-around (GAA) приоритетным для современного технологического развития наноэлектроники [1,2]. Однако, отрицательными свойствами таких транзисторов являются большой подпороговый ток и высокая крутизна подпороговой характеристики [2,4-6]. Это является результатом масштабирования,

направленного на повышение быстродействия нанотранзисторных СБИС. В настоящей работе на основе подхода, связанного с изменением геометрии рабочей области транзистора [7-9] для преодоления последствий масштабирования, разработан новый член семейства GAA и исследованы его электрофизические характеристики.

В настоящей работе разработана цилиндрическая архитектура КМОП нанотранзистора с полностью охватывающим затвором и рабочей областью в виде усеченного параболоида, где со стороны стока радиус рабочей области меньше, чем ее радиус со стороны истока. В такой конфигурации реализуется частичная экранировка стока. Это снижает влияние горячих носителей, что приводит к повышению тока стока транзистора [10,11], а также усложняет диффузию носителей в подпороговом режиме. В такой архитектуре появляется возможность более эффективного подавлением коротко-канальных эффектов (ККЭ), снижение ёмкости, что обуславливает предпосылки для повышения быстродействия и снижение уровня рассеиваемой мощности [11-14].

Численно исследуются потенциальные возможности применения прототипов кремниевых цилиндрических с полностью охватывающим затвором суб 25 нм КМОП транзисторов с рабочей областью в виде усеченного параболоида для низковольтных цифровых приложений [3,11,15,16]. Исследования выполняются при помощи приборно-технологического моделирования TCAD [17]. На основе разработанной в рамках настоящей работы TCAD модели кремниевого цилиндрического с полностью охватывающим затвором КМОП нанотранзистора с рабочей областью в виде усеченного параболоида анализируются электрофизические характеристики транзисторных структур *n*- и *p*-типов с низким уровнем управляющих напряжений, получены оценки их работоспособности, на их основе синтезирован высокочастотный низковольтный инвертор и проведено исследование влияния диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью на электрофизические характеристики рассматриваемой транзисторной структуры.

2. СТРУКТУРА ПРОТОТИПА ТРАНЗИСТОРА

На Рис. 1 показан 3D эскиз архитектуры кремниевого цилиндрического с полностью охватывающим затвором КМОП нанотранзистора с рабочей областью в виде усеченного параболоида. Она включает исток (поз. 1), сток (поз. 2) и рабочую область (поз. 3), где L_g – длина рабочей области по оси симметрии вдоль оси z . Кремниевая сердцевина рабочей области полностью охвачена пленкой оксида кремния (поз. 4) толщиной t_{ox} и поликремниевым затвором толщиной t_g (не показан на рисунке).

При выборе геометрических параметров необходимо учитывать следующее. При масштабировании цилиндрических транзисторных структур только снижение радиуса рабочей области (R) приводит к снижению тока транзистора [12]. Для подавления ККЭ в цилиндрической архитектуре должно выполняться связывающее геометрические параметры условие: $L_g \leq 12.2 \sqrt{R t_{ox}}$ [12,18]. Выполнение этого

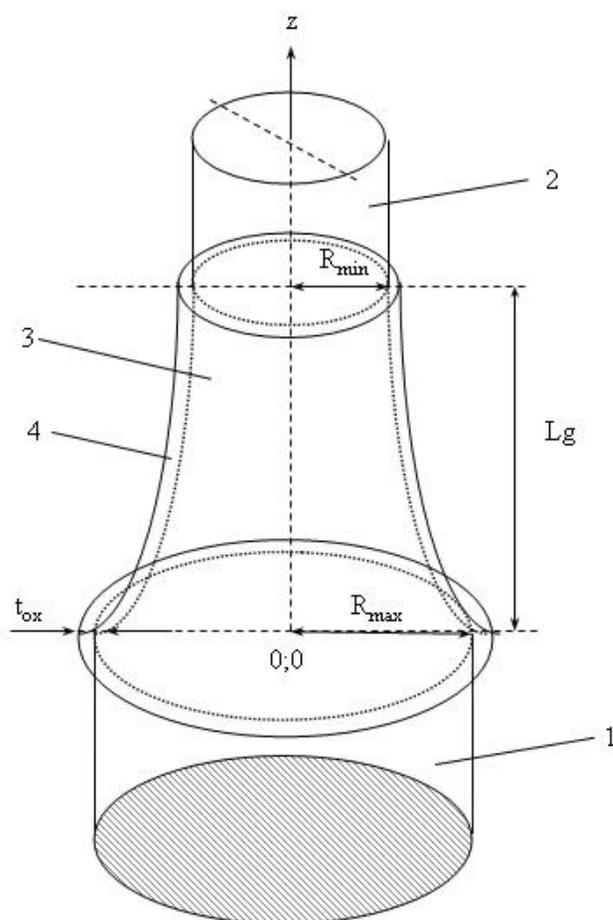


Рис 1. Структурная схема кремниевого цилиндрического с полностью охватывающим затвором КМОП нанотранзистора с параболической рабочей областью, где 1 - исток, 2 - сток, 3 - рабочая область, 4 – подзатворный диэлектрик с толщиной t_{ox} , L_g – длина рабочей области, R_{max} – радиус рабочей области со стороны истока, R_{min} – радиус рабочей области со стороны стока.

условия определило разработку конструкции цилиндрического с полностью охватывающим затвором КМОП нанотранзистора с рабочей областью в виде усеченного параболоида. В данном случае со стороны истока для большого радиуса (или R_{max}) не выполняется условие подавления ККЭ, а со стороны стока для маленького радиуса (R_{min}) оно выполняется. При этом зависимость изменения радиуса можно записать в следующем виде:

$$R(z) = R_{min} + \frac{\Delta R}{L_g^2} (L_g - z)^2 \text{ и } \Delta R \ll L_g,$$

где $\Delta R = R_{max} - R_{min}$.

Задача расчета электрофизических характеристик анализируемой транзисторной структуры решается для минимально возможных L_g , R_{max} , R_{min} и t_{ox} из диапазона

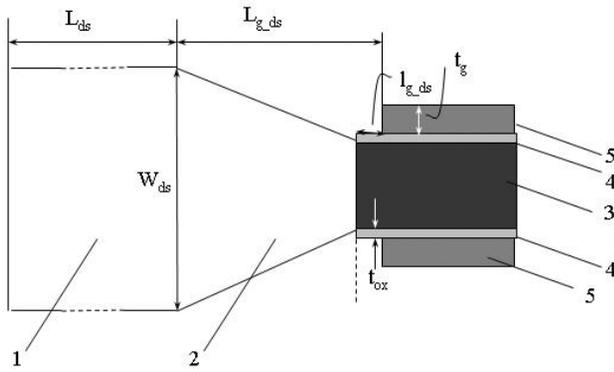


Рис. 2. Структурная схема узла сток(исток)-затвор, где 1 – сток(исток), 2 – конический переход, 3 – кремниевая сердцевина рабочей области, 4 – подзатворный диэлектрик, 5 – поликремниевый затвор, L_{ds} , W_{ds} – продольный и поперечный размер стока (истока), соответственно, L_{g-ds} , l_{g-ds} – максимальное и минимальное расстояние между затвором и стоком(истоком), соответственно, t_{ox} – толщина подзатворного диэлектрика, t_g – толщина затвора.

значений близких к границе миниатюризации [1,14-16].

Для минимизации емкостной связи затвор-исток и затвор-сток переход между ними выполнен в виде усеченного конуса [9] (см. **Рис. 2**).

В данном случае зазор между затвором и истоком (стоком) будет увеличиваться линейно вдоль оси x . Отношение L_{g-ds}/l_{g-ds} , где L_{g-ds} и l_{g-ds} – максимальное и минимальное расстояние между затвором и стоком(истоком), является граничным условием для уровня емкостной связи [13,14].

3. МОДЕЛЬ ПРОТОТИПА И НАСТРОЙКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

При выборе топологических параметров прототипов транзистора необходимо учитывать, что при масштабировании критически скажется снижение общего числа носителей, участвующих в процессе переноса. Прямое увеличение диаметра активной области ограничено из-за того, что снижается эффективность подавления ККЭ [19]. Увеличение уровня легирования истока и стока ограничено и экспоненциальным ростом прямого туннельного тока между ними и снижением напряжения пробоя [10,20].

Для кремниевого цилиндрического с полностью охватывающим затвором КМОП нанотранзистора с рабочей областью в виде

усеченного параболоида разработана TCAD модель. Рассматривался "вертикальный" (см. Рис. 1) вариант конструкции транзисторов с учетом поверхностной рекомбинации носителей заряда по механизму Шокли-Рида-Холла, высокой деградации полевой подвижности [21]. В наших расчетах отношение радиусов R_{min}/R_{max} варьировалось в диапазоне 0.6-1, где максимальное значение R_{min}/R_{max} соответствует общепринятой цилиндрической конфигурации ГАА транзистора. Значение параметра L_g фиксировано. Эффект плавающей базы компенсирован выбором диапазона изменения радиуса кремниевой сердцевины рабочей области [19]. Толщина t_{ox} установлена так, чтобы исключить влияние постоянного туннельного тока затвора. Исходя из технологических требований для толщины t_g и поперечного размера высоколегированного стока/истока W_{ds} , минимизируется значение параметра L_{g-ds} . Оно находится из следующих условий: 1) $L_{g-ds} > (t_g + t_{ox})$; 2) $L_{g-ds}/l_{g-ds} > 15$; 3) $l_{g-ds} > 1.0$ нм, выполнение которых обеспечивает очень слабую емкостную нагрузку [13,14], что является хорошей компенсацией паразитных емкостей данного узла, влияющих на электрофизические характеристики транзистора. При моделировании температура решетки фиксирована.

В ходе численных экспериментов были проанализированы прототипы с различным отношением R_{min}/R_{max} . Основные модельные параметры прототипов приведены в **Таблице 1**.

В Табл. 1 обозначения не определенные выше имеют следующие значение. L_{ds} , N_{ds} – продольный размер и концентрация легирования истока и стока, соответственно, v_{SRH} и t_{SRH} – скорость поверхностной рекомбинации

Таблица 1
Основные параметры прототипов

Параметр	Значение	Параметр	Значение
L_g , нм	22	N_A , см ⁻³	1.5x10 ¹⁵
R_{max} , нм	5	L_{ds} , нм	50
R_{min} , нм	3-5	W_{ds} , нм	50
t_{ox} , нм	1.5	N_{ds} , см ⁻³	5x10 ¹⁹
t_g , нм	15	v_{SRH} , см/сек	3x10 ⁵
L_{s-ds} , нм	22	t_{SRH} , мкс	10
l_{g-ds} , нм	1.0	T, К	300

и время жизни неосновных носителей заряда по механизму Шокли-Рид-Холла, соответственно.

Для моделирования анализируемой транзисторной архитектуры использовался модуль структурного проектирования SDE пакета ISE TCAD [17]. При этом геометрические границы областей задавались строго, без моделирования технологических процессов. Расчёт электрофизических параметров прототипов выполняется численными методами по узлам сетки с оптимизированным шагом. В областях стока и истока с постоянным радиусом шаг сетки увеличен. В областях с изменяемым радиусом, где протекают основные физические процессы переноса носителей заряда, шаг сетки уменьшается. Точные размеры минимального и максимального шага сетки, а также закон перехода между ними подбираются эмпирически.

В качестве оптимизатора расчётной сетки использовался программный модуль SNMesh. Основой для численного моделирования электрофизических параметров прототипов является решение системы уравнений в частных производных, описывающей статическое и динамическое поведение носителей в нанотранзисторной структуре под действием управляющих напряжений на затворе и стоке [22]. Данная система уравнений решается с помощью программного модуля SDevice методом сеток с использованием алгоритма Ньютона при изменяемых граничных условиях, а также с учётом соответствующих моделей физических процессов, происходящих в активных областях.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование электрофизических характеристик прототипов кремниевого КМОП нанотранзистора с цилиндрической геометрией, полностью охватывающим затвором и параболической рабочей областью проводилось в диапазоне управляющих напряжений от 0 до 0.6 В.

На Рис. 3 приведены значения максимального тока прототипов *n*-типа, экстрагированные из результатов расчетов вольт-амперных характеристик (ВАХ) при разных значениях R_{min}/R_{max} в диапазоне 0.6-1. Следует отметить,

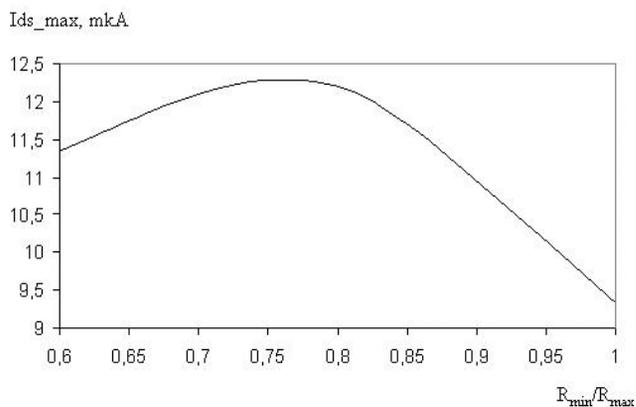


Рис. 3. Зависимость максимального тока прототипов (I_{ds_max}) при $U_{ds} = U_{gs} = 0.6$ В от R_{min}/R_{max} .

что анализируемые прототипы функционируют в обычном (нормальном) режиме в соответствии с классическими представлениями [2]. Во всех случаях ток стока прототипа *n*-типа примерно в 2 раза выше, чем ток стока прототипа *p*-типа.

Из Рис. 3 видно, что параболическая конструкция в большом диапазоне R_{min}/R_{max} характеризуется большим током стока по сравнению с цилиндрической. Увеличение тока стока связано с более равномерным распределением носителей в сечении рабочей области, которое возникает из-за ее сужения у стока. В данном случае создаются наиболее благоприятные условия для транспорта носителей. Во-первых, минимальное количество горячих носителей. Во-вторых, высокий ускоряющий потенциал. Совокупность этих факторов определяет максимально эффективный перенос носителей к стоку [3,5,7]. В экспериментах максимальный ток составляет 12.3 мкА при $R_{min}/R_{max} = 0.76$. По сравнению с цилиндрической рабочей областью ($R_{min}/R_{max} = 1$) максимальный ток стока примерно на 3 мкА выше, или на 24%. При уменьшении значения R_{min}/R_{max} снижается толщина кремния у стока, что отрицательно влияет на подвижность носителей и следовательно, на проводимость устройства. При больших значениях R_{min}/R_{max} (> 0.8) ток стока уменьшается из-за снижения эффективности экранировки стока. Отметим, что из результатов моделирования следует, что максимум проводимости также соответствует отношению $R_{min}/R_{max} = 0.76$, очевидно, из-за наилучших условий транспорта носителей.

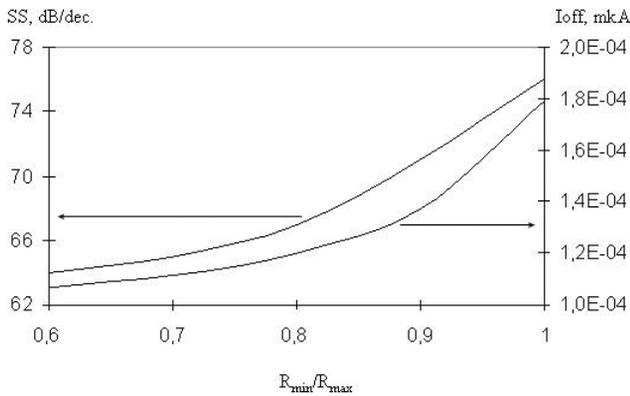


Рис. 4. Зависимость тока I_{off} и подпорогового наклона SS от R_{min}/R_{max} при $U_{ds} = 0.6$ В.

Поэтому, оптимизированный прототип будет иметь наибольший коэффициент усиления.

Для низковольтных высокоскоростных приложений исследованы следующие параметры: ток I_{off} , подпороговый наклон (SS), отношение токов I_{on}/I_{off} . Они имеют принципиальное значение для оценки применимости конкретной транзисторной структуры в высокоэффективных цифровых схемах. Так ток I_{off} уменьшает ток включения, что влияет на быстродействие транзистора и микросхемы в целом, и определяет уровень энергетического бюджета и помехозащищенности схемы [3,15,16]. Параметр SS является важным для обеспечения требуемых статических и динамических характеристик нанотранзисторов. На **Рис. 4** для прототипа n -типа приведены экстрагированные значения параметров I_{off} и SS .

Из Рис. 4, где приведены результаты моделирования, можно сделать вывод, что

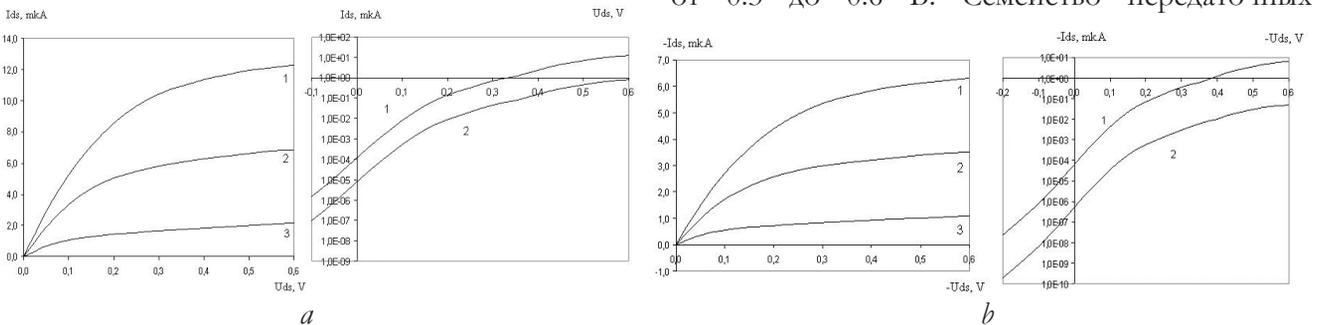


Рис. 5. ВАХ прототипов с оптимизированным отношением R_{min}/R_{max} , где а) прототип n -типа, левый рисунок $I_{ds}(U_{ds})$ при 1- $U_{gs} = 0.6$ В, 2- $U_{gs} = 0.4$ В, $U_{gs} = 0.2$ В, правый рисунок $I_{ds}(U_{gs})$ 1- $U_{ds} = 0.05$ В, 2- $U_{ds} = 0.6$ В; б) прототип p -типа, левый рисунок $I_{ds}(U_{ds})$ при 1- $U_{gs} = -0.6$ В, 2- $U_{gs} = -0.4$ В, $U_{gs} = -0.2$ В, правый рисунок $I_{ds}(U_{gs})$ 1- $U_{ds} = -0.05$ В, 2- $U_{ds} = -0.6$ В

параболические прототипы обеспечивают меньший ток утечки по сравнению с цилиндрической конструкцией. Для оптимизированной транзисторной структуры $R_{min}/R_{max} = 0.76, SS = 66.8$ мВ/дес. С повышением отношения R_{min}/R_{max} наблюдается неуклонный рост SS , что указывает на усиление влияния ККЭ и ограничивает диапазон возможных значений параметра R_{min}/R_{max} . При разработке современных электронных устройств важно учитывать соотношение токов I_{on}/I_{off} [15]. Для оптимизированной транзисторной структуры это отношение токов составляет 5 порядков.

На **Рис. 5** приведены ВАХ $I_{ds}(U_{ds})$ и $I_{ds}(U_{gs})$ для транзисторных структур n - и p -типов, оптимизированных отношением радиусов.

Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что рассматриваемая транзисторная структура потенциально может быть использована для высокоскоростных цифровых приложений.

5. СИНТЕЗ ИНВЕРТОРА

При помощи программы TCAD с использованием разработанных в настоящей работе моделей исследуемых транзисторных структур n - и p -типов проводимости, промоделировано распространение высокочастотного логического сигнала через инвертор на прототипах с оптимизированной топологией. Эскиз размещения транзисторов, входящих в состав инвертора, представлен в [22].

Для данного инвертора смоделирована передаточная характеристика для различных значений напряжения питания U_{dd} в диапазоне от 0.3 до 0.6 В. Семейство передаточных

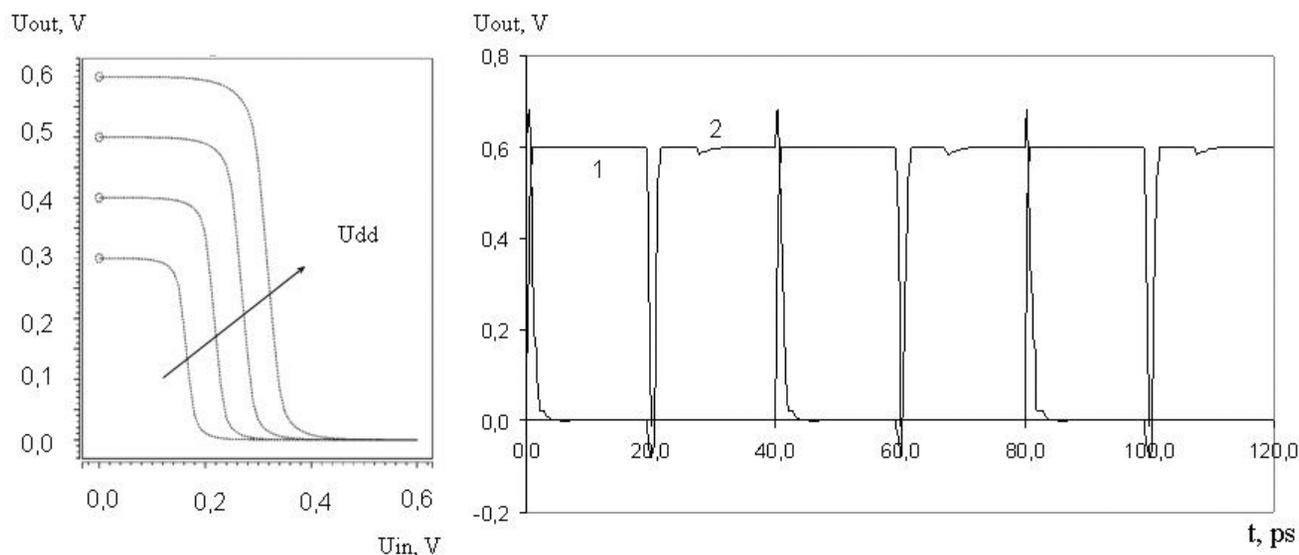


Рис. 6. Характеристики инвертора, где левый рисунок - семейство передаточных характеристик при изменении U_{dd} от 0.3 до 0.6 В, правый рисунок - динамическая характеристика инвертора при $U_{dd}=0.6$ В, где 1 – тактовый (входной) сигнал, 2 – отклик инвертора.

характеристик $U_{out}(U_{in})$ представлено на **Рис. 6**, где напряжение U_{in} соответствует U_{gs} .

Результаты моделирования показывают, что работоспособность всех устройств сохраняется в широком диапазоне U_{dd} . Что примечательно и в области низких приложенных напряжений (менее 0.6 В), они функционируют близко к идеальному инвертору с высоким коэффициентом усиления по напряжению [3,16].

Динамические характеристики каждого прототипа в режиме большого высокочастотного сигнала рассчитывались для ненагруженного устройства для входного сигнала с амплитудой 0.6 В и тактовой частотой 25 ГГц. Результаты моделирования переключения инвертора при $U_{dd} = 0.6$ В представлены на Рис. 6. Следует отметить, что вентиль практически без искажений передает импульсную последовательность. Экстраполированные значения задержки и мощности (активной и статической) приведены в **Таблице 2**.

Полученные данные подтверждают, что рассматриваемая транзисторная структура

потенциально может быть использована для высокоскоростных цифровых приложений.

6. ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ С ВЫСОКИМ k

Диэлектрические материалы затвора кремниевого полевого транзистора сыграли значительную роль в разработке современных наноразмерных электронных устройств с высокими эксплуатационными характеристиками [19,23-24]. В данном случае рассматривают диэлектрики с высокой проницаемостью (*high-k*) в совокупности с интерфейсным слоем, роль которого играет пленка оксида кремния SiO_2 . Такая конструкция называется диэлектрическим стеклом. Интерфейсные слои создаются намеренно для того, чтобы пассивировать поверхность, предотвратить диффузию или повысить адгезию. Это связано с лучшим качеством интерфейса Si-SiO₂, который образуется в процессе изготовления. Материалы с высоким k являются более подходящими, чем традиционный оксид кремния SiO_2 , из-за меньшей требуемой толщины пленки подзатворного диэлектрика. Это приводит к снижению пороговое напряжения и улучшению подпороговой характеристики полевого транзистора [16,19,24]. Поэтому исследовать изменение электрофизических

Таблица 2

Характеристики инвертора

Параметры		
τ_{in}/τ_{out} , пс	P , мкВт	$P_{стат}$, пВт
1.0/0.45	0.22	72

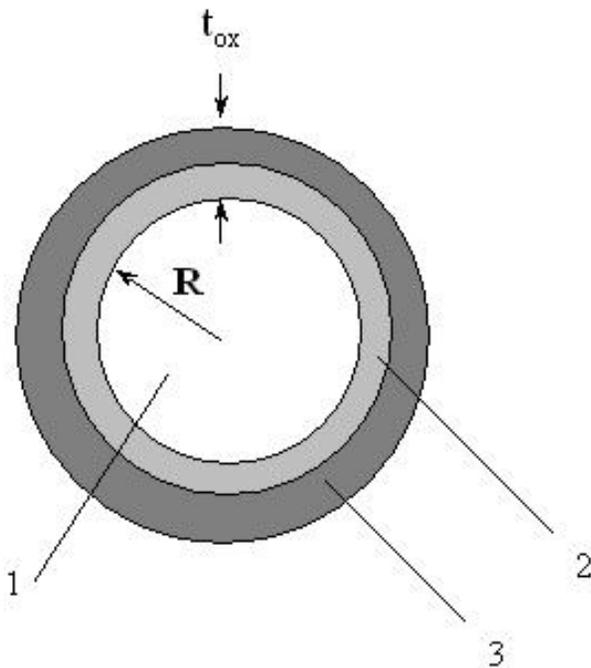


Рис. 7. Эскиз ортогонального сечения рабочей области, где 1 – кремниевая сердцевина рабочей области, 2 – пленка оксида кремния, 3 – пленка диэлектрика с высоким k .

характеристик транзистора с переходом на стековый подзатворный диэлектрик является актуальной задачей.

На **Рис. 7** показано поперечное сечение рабочей области. Ее кремниевая сердцевина (поз. 1) полностью охвачена пленкой оксида кремния толщиной 0.5 нм (поз. 2), и поверх ее окружает пленка диэлектрика с высоким k толщиной 1 нм (поз. 3).

Представленная выше TCAD модель была расширена для моделирования транзисторных электрофизических характеристик с учетом стековой конструкции подзатворного диэлектрика. Следует отметить, что интерфейсные слои могут несколько уменьшать ёмкость слоя *high-k* диэлектрика [25]. Вне зависимости от того, какой интерфейсный слой был сформирован, общая электрическая ёмкость стека будет меньше, чем ёмкость *high-k* плёнки самой по себе.

Таблица 3

Основные параметры прототипов

стек	I_{ds_max} , мкА	SS, мВ/дес	I_{off} , мкА	I_{on}/I_{off}
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	13.9	64.5	3,5x10-05	4.0x10+05
SiO ₂ -HfO ₂	15.2	63.6	1,2x10-05	1.3x10+06

Для прототипа *n*-типа с оптимизированной транзисторной структурой с двумя разными стеками (диоксид гафния HfO₂ ($k = 25$) и оксид алюминия Al₂O₃ ($k = 9.3$) – верхняя пленка стека) в **Таблице 3** приведены извлеченные из результатов моделирования значения I_{ds_ma} , I_{off} , SS и I_{on}/I_{off} .

Согласно этим и полученным выше данным, по мере увеличения стековой диэлектрической проницаемости ток стока увеличивается, а подпороговый наклон уменьшается. Поэтому кремниевый полевой транзистор с полностью охватывающим затвором со стеклом SiO₂-HfO₂ представляется наиболее интересным для цифровых приложений [3,15,16]. Это свойство обусловлено самой высокой электростатической управляемостью рабочей области затвором, который полностью управляет всеми носителями, находящимися в рабочей области, и обеспечивает их акцентированный перенос от истока к стоку.

Однако, физическая и химическая природа происхождения механизмов деградации в диэлектрическом стеке остаётся неясной. Среди всех дефектов кристаллической решётки, наибольшую роль, скорее всего, играют междоузельные атомы кислорода и положительно заряженные кислородные вакансии, которые потенциально могут оказывать разное (в пределе – разнополярное) влияние на процесс переноса носителей в рабочей области [26-28].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и исследована конструкция кремниевого цилиндрического КМОП нанотранзистора с полностью охватывающим затвором и продольным параболическим профилем рабочей области. Для компенсации коротко-канального эффекта со стороны истока для большого диаметра рабочей области не выполняется условие подавления ККЭ, а со стороны стока для маленького диаметра оно выполняется. Разработаны TCAD модели транзисторных прототипов *n*- и *p*-типов с длиной рабочей области 22 нм, с фиксированным большим радиусом 5 нм и изменяемым малым радиусом от 3 нм. В диапазоне управляющих напряжений

0...0.6 В численно исследовано поведение тока стока, подпорогового наклона и тока утечки в зависимости от значения отношения радиусов. Из полученных результатов следует, что параболическая геометрия с отношением радиусов 0.76 обеспечивает самый высокий ток стока 12.3 мА, демонстрирует максимальное соотношение $I_{on}/I_{off} \sim 10^5$ и значение крутизны подпороговой характеристики 66.8 дБ/дес.

На основе прототипов *n*- и *p*-типов синтезирован базовый логический элемент – инвертор. Численно исследованы его статические и динамические характеристики. При управляющих напряжениях 0.6 В и частоте 25 ГГц модель инвертора предсказывает максимальную задержку переключения 1.0 пс, предельный уровень активной мощности 0.22 мкВт и статической мощности 72 пВт.

Численно проанализированы электрофизические характеристики прототипа *n*-типа с диэлектрическими стеками SiO₂-Al₂O₃ и SiO₂-HfO₂. Результаты численного моделирования показывают, что использование стеков с высоким *k* оказывает заметное влияние на ключевые характеристики транзистора по сравнению с оксидом кремния. Это можно связать с тем, что влияние затвора на характеристики транзисторной структуры, особенно в подпороговой области, уменьшается, что может быть частично компенсировано использованием диэлектриков с высоким *k*.

Полученные результаты позволяют отнести транзисторную структуру с параболической геометрией рабочей области к высоко конкурентным в транзисторном семействе gate-all-around.

ЛИТЕРАТУРА

1. Theis TN, Wong H-SP. The end of Moore’s law: a new beginning for information technology. *Comput. Sci. Eng.*, 2017, 19:41-50.
2. Sahay S, Kumar MJ. Comprehensive analysis of gate-induced drain leakage in emerging FET architectures: Nanotube FETs versus nanowire FETs. *IEEE Access*, 2017, 5:18918-18926.
3. Brajesh Kumar Kaushik (ed.). *Nanoelectronics: Devices, Circuits and Systems*. Elsevier, 2018, 405 p.
4. Chiang T-K. A new quasi-3-D compact threshold voltage model for Pi-gate MOSFETs

with the interface trapped charges. *IEEE Trans. Nanotechnology*, 2015, 14(3):555-560.

5. Gao H-W, Wang Y-H, Chiang T-K. A quasi-3-D scaling length model for trapezoidal FinFET and its application to subthreshold behavior analysis. *IEEE Trans. Nanotechnology*, 2017, 16(2):281-289.
6. Masal’skii NV. Modeling the CMOS characteristics of a completely depleted surrounding-gate nanotransistor and an unevenly doped working region. *Russian Microelectronics*, 2019, 48(6):394-401.
7. Karthigai Pandian M, Balamurugan NB. Analytical threshold voltage modeling of surrounding gate silicon nanowire transistors with different geometries. *J Electric Eng Technol.*, 2014, 9(6):742-751.
8. Shan C, Wang Y, Bao MT. A charge-plasma-based transistor with induced graded channel for enhanced analog performance. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2016, 63(6):2275-2281.
9. Memisevic E, Svensson J, Lind E, Wernersson L. Vertical nanowire TFETs with channel diameter down to 10 nm and point SMIN of 35 mV/decade. *IEEE Electron Device Letters*, 2018, 39(5):1089-1091.
10. Lundstrom M, Guo J. *Nanoscale transistors: Device Physics, Modeling and Simulation*. New York, Springer, 2006, 219 p.
11. Colinge JP. *FinFETs and other multi-gate transistor*. New York, Springer-Verlag, 2008, 340 p.
12. Auth CP, Plummer JD. Scaling theory for cylindrical, fully-depleted, surrounding-gate MOSFETs. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1997, 18(2):74-76.
13. Yoon JS, Jeong EY, Baek CK, Kim YR, Hong JH, Lee JS, Baek RH, Jeong YH. Junction design strategy for Si bulk FinFETs for system-on-chip applications down to the 7-nm node. *IEEE Trans. Electron Dev. Letters*, 2015, 36(10):994-996.
14. Majzoub S, Taouil M, Hamdioui S. System-level sub-20 nm planar and FinFET CMOS delay modeling for supply and threshold voltage scaling under process variation. *J. of Low Power Electron.*, 2019, 15(1):1-10.
15. International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) Interconnect, 2020 Edition. [Online] Available: <https://irds.ieee.org/editions/2020>.

16. Tomar G, Barwari A. *Fundamental of electronic devices and circuits*. NY, Springer, 2019, 246 p.
17. *TCAD Sentaurus*; Synopsys Inc.: Mountain View, CA, USA, 2017.
18. Young KK. Analysis of conduction in fully depleted SOI MOSFETs. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1989, 36(3):504-506.
19. Ferain I, Colinge CA, Colinge J. Multigate transistors as the future of classical metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *Nature*, 2011, 479:310-316.
20. Sahay S, Kumar MJ. Insight into lateral band-to-band-tunneling in nanowire junctionless FETs. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2016, 63(10):4138-4142.
21. Sze SM. *Physics of Semiconductor Device*. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons Inc., 1981, 868 p.
22. Masalsky NV. Simulation of the characteristics of low-voltage gates on combined cylindrical surrounding gate field-effect nanotransistors. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information technologies*, 2021, 13(4):449-456. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.449.
23. Karbalaee M, Dideban D. A novel silicon on insulator MOSFET with an embedded heat pass path and source side channel doping. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 90:53-67.
24. Anvarifard MK, Orouji AA. Proper electrostatic modulation of electric field in a reliable nano-SOI with a developed channel. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2018, 65:1653-1657.
25. Perevalov TV, Gritsenko VA. Application and electronic structure of high-permittivity dielectrics. *Phys Usp.*, 2010, 53:561-575.
26. Foster AS, Lopez Gebo F, Shluger AL, Nieminen RM. Vacancy and interstitial defects in hafnia. *Phys. Rev. B*, 2002, 65:174117-1-174117-13.
27. Kang AY, Lenahan PM, Conley JF. Electron spin resonance observation of trapped electron centers in atomic-layer-deposited hafnium oxide on Si. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(16):3407-3409.
28. Khan F, Cartier E, Kothandaraman Ch, Scott JC, Woo JCS, Iyer SS. The impact of self-heating on charge trapping in high-k-metal-gate nFET. *IEEE Trans. Electron Device Letters*, 2016, 37(0):88-91.

Масальский Николай Валерьевич

к.ф.-м.н.

НИИ системных исследований РАН

36/1, Нахимовский просп., Москва 117218, Россия

E-mail: volkov@niisi.ras.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.043

Получение наночастиц оксида титана на поверхности восстановленного оксида графена в сверхкритическом изопропанол

³Грошкова Ю.А., ¹Буслаева Е.Ю., ²Краевский С.В., ¹Губин С.П.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, <http://www.igic.ras.ru/>
Москва 119090, Российская Федерация

²Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины им. акад. Ю.М. Лопухина, <http://rcrcm.org/>

Москва 119435, Российская Федерация

³НПО "ГРАФЕНИКА", <http://www.akkolab.ru/>

Москва 107143, Российская Федерация

E-mail: JuliaGroshkova@yandex.ru, buslaeva@igic.ras.ru, kraevskii@mail.ru, gubin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 11.03.2023, рецензирована 18.03.2023, принята 25.03.2023

Аннотация: Описан последовательный синтез наночастиц оксида титана модификации анатаз на восстановленном оксиде графена в сверхкритическом изопропанол. При этом восстанавливался лишь оксид графена до восстановленного оксида графена. Разработан также одноступенчатый метод (one-pot) получения наночастиц оксида титана на восстановленном оксиде графена, где сверхкритический изопропанол являлся восстановителем оксида графена и средой проведения реакции. Полученные наноконпозиты исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой спектроскопии.

Ключевые слова: наночастицы, оксиды титана, анатаз, оксид графена, восстановленный оксид графена

УДК 546.2+546.7+546.05

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН.

Для цитирования: Грошкова Ю.А., Буслаева Е.Ю., Краевский С.В., Губин С.П. Получение наночастиц оксида титана на поверхности восстановленного оксида графена в сверхкритическом изопропанол. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(1):43-50. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.043.

Preparation of titanium oxide nanoparticles on the surface of reduced graphene oxide in supercritical isopropanol

Yulia A. Groshkova

Scientific and Production Association "GRAFENIKA", <http://www.akkolab.ru/>

Moscow 107143, Russian Federation

E-mail: JuliaGroshkova@yandex.ru

Elena Yu. Buslaeva, Sergey P. Gubin

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, <http://www.igic.ras.ru/>

Moscow 119090, Russian Federation

E-mail: buslaeva@igic.ras.ru, gubin@igic.ras.ru

Sergey V. Kraevskii

Lopukhin Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical-Biological Agency of Russia, <http://rcpcm.org/>

Moscow 119435, Russian Federation

E-mail: kraevskii@mail.ru

Received 11 March 2023, peer-reviewed 18 March 2023, accepted 25 March 2023

Abstract: Sequential synthesis of anatase modification titanium oxide nanoparticles on reduced graphene oxide in supercritical isopropanol is described. In this case, only graphene oxide was reduced to reduced graphene oxide. A one-stage method (one-pot) was also developed for the preparation of titanium oxide nanoparticles on reduced graphene oxide, where supercritical isopropanol was the graphene oxide reducing agent and the reaction medium. The resulting nanocomposites were studied using X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, and atomic force spectroscopy methods.

Keywords: nanoparticles, titanium oxides, anatase, graphene oxide, reduced graphene oxide

UDC 546.2+546.7+546.05

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state task of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS.

For citation: Yulia A. Groshkova, Elena Yu. Buslaeva, Sergey V. Kraevskii, Sergey P. Gubin. Preparation of titanium oxide nanoparticles on the surface of reduced graphene oxide in supercritical isopropanol. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technology*, 2023, 15(1):43-50e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.043.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (44)
 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (45)
 - 2.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 (АНАТАЗ) (45)
 - 2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (45)
 - 2.3. ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (I МЕТОД) (45)
 - 2.4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (II МЕТОД ИЛИ МЕТОД ONE-POT) (46)
 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (46)
 - 3.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ (46)
 - 3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ (46)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (49)
- ЛИТЕРАТУРА (49)

1. ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные углеродные наноматериалы давно и широко используются в различных областях производственной практики и их изучению посвящено большое число исследований. В последние годы особое внимание привлекает графен, представляющий собой двумерный единичный слой углерода, толщиной всего в один sp^2 -углеродный атом. Работы по синтезу соединений графена и исследованию его уникальных физических свойств в мире образуют одно из самых перспективных направлений химии и физики новых неорганических функциональных материалов [1-3].

Конструирование наноматериалов из наночастиц перспективно в силу того, что наночастицы могут быть получены широкого диапазона размеров, разнообразной формы, состава и кристаллического строения.

Они по-разному могут взаимодействовать с окружением. Среди многочисленных функциональных наноматериалов в настоящее время исследователей привлекают внимание композитные соединения на основе графена и наночастиц на его поверхности, в связи с перспективностью таких композитов для применения в катализе, в топливных элементах и других областях [4,5]. Особенно привлекательны для использования оказались нанокompозиты на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) и оксида титана (TiO_2). Ряд этих наноматериалов уже успешно используются.

В литературе уже описаны методы получения композитов TiO_2 -ВОГ, в основном это восстановление оксида графена и соединений титана различными методами синтеза [6–8]. Однако выбор методов синтеза как наночастиц диоксида титана, так и ВОГ достаточно случаен. Нередко используются для синтеза оксида титана, как и для получения ВОГ, многоступенчатые методы, токсичные вещества [9]. Работы нацелены на скорейшее получение практического результата.

В настоящей работе разработаны два универсальных, легких метода синтеза наночастиц TiO_2 (полиморфная модификация анатаз) на ВОГ с использованием нетоксичного реагента – сверхкритического изопропанола.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали природный графит (степень чистоты 99.9%, Китай), изопропоксид титана $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (Titan(IV)-isopropylat, 98%), изопропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}\cdot\text{OCH}_3$, гексан ЧДА, этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{OCH}_3$, ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot\text{OCH}_3$.

2.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 (АНАТАЗ)

Наночастицы оксида титана получали гидролизом изопропаксида титана [10], где 5 мл $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ смешивали с 15 мл

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и 250 мл деионизированной воды. Тщательно в течение 30 мин перемешивали, затем сушили в печи при 65°C 19 часов, промывали этанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и сушили до постоянного веса при 80°C . Полученный порошок повторно промывали $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и сушили в вакуумной печи при 100°C три часа с последующим отжигом при 250°C два часа.

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Оксид графена (ОГ) получали модифицированным методом Хаммерса [11], путем последовательно окисления кислот природного графита кислотами с последующей промывкой до нейтрального pH и ультразвуковой обработкой (частота – 20.4 кГц, удельная мощность – $0.1\text{--}1 \text{ Вт/см}^3$), в течение 30 мин до получения стабильной дисперсии темно-коричневого цвета с концентрацией $c = 1 \text{ мг/мл}$. Часть дисперсии ОГ сушили до постоянного веса и полученный порошок темно-серого цвета восстанавливали в сверхкритическом изопропиловом спирте, используя автоклав малого объема, изготовленный из сплавов никеля ЭП-943 [12].

2.3. ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (I МЕТОД)

К 0.01 г TiO_2 добавили 0.1 г ОГ и 5.8 мл $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, смесь обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. Раствор переливали в кварцевый контейнер и помещали в автоклав, который находится в воздушном термостате при 285°C в течение 24 ч для восстановления в сверхкритическом изопропаноле. Полученный осадок черного цвета промывали $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ в соотношении 1:1 несколько раз при помощи центрифуги при 6000 об/мин в течение 10 мин, после этого материал сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Полученные образцы были исследованы физико-химическими методами анализа.

2.4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (II МЕТОД ИЛИ МЕТОД ONE-POT)

К 5 мл $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (в 15 мл $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) добавляли порционно ранее подготовленную дисперсию оксида графена, обработанную ультразвуком в течение 20 мин, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После чего добавляли 250 мл деионизированной воды, перемешивая 30 мин и высушивали при 65°C 19 часов. Белый порошок помещали в вакуумную печь при 100°C в течение 3 часов, с последующим отжигом при 250°C для получения анатаза на поверхности ВОГ в течение 4 часов. Полученный порошок промывали $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ в соотношении 1:1 при помощи центрифуги при 6000 об/мин в течение 10 мин, после чего материал сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Полученные образцы были исследованы физико-химическими методами анализа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были получены наночастицы TiO_2 на поверхности восстановленного оксида графена, при использовании сверхкритического изопропанола, в качестве среды. Выбор растворителя обусловлен тем, что синтез наночастиц оксида титана в нем легко контролируется, воспроизводится и позволяет получать частицы определенных размеров. Кроме того, он препятствует агрегации наночастиц за счет взаимодействия функциональных $-\text{OH}$ -групп с поверхностью наночастиц TiO_2 . Чтобы реализовать идею, было решено осаждать наночастицы TiO_2 на поверхности оксида графена и также восстанавливать полученный образец до ВОГ в сверхкритическом изопропанол (СКИ).

3.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные наноконкомпозиты были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции (Bruker D8

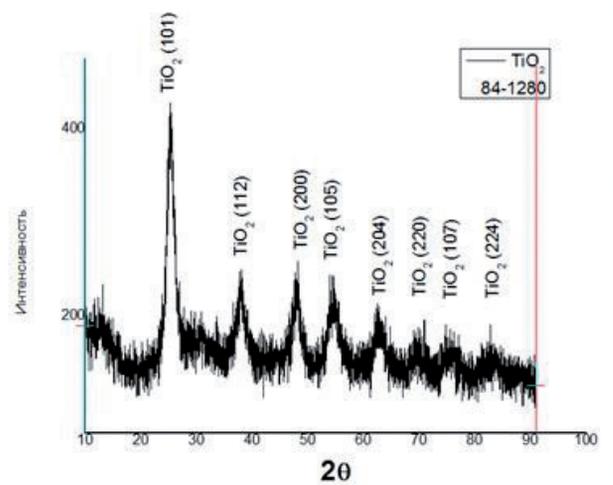


Рис. 1. Рентгенограмма наночастиц TiO_2 (анатаз).

Advance; режим отражения, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, 35 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEOL JEM-2100; при ускоряющем напряжении 100 кВ и 150 кВ, соответственно) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Nanoscope III, Digital Instruments; оснащенного 150 мкм сканером в таппинг и контактном режимах, частота сканирования 1–3 Гц).

3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

По полученным данным РФА анализ рентгенограмм доказал, что присутствуют рефлексы, соответствующие фазе TiO_2 -анатаз (JCPDS №84-1280). По формуле Дебая–Шеррера был рассчитан средний размер частиц, который составляет 5–6 нм (Рис. 1).

На микрофотографии образца наночастиц TiO_2 (анатаз), представленной на Рис. 2, отчетливо видно, что частицы имеют близкую к сферической форму,

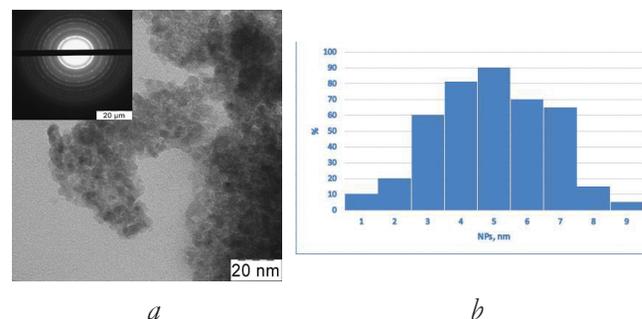


Рис. 2. Микрофотография наночастиц TiO_2 (анатаз) (a); гистограмма распределения наночастиц по размеру (b) (подсчитано более 100 частиц).

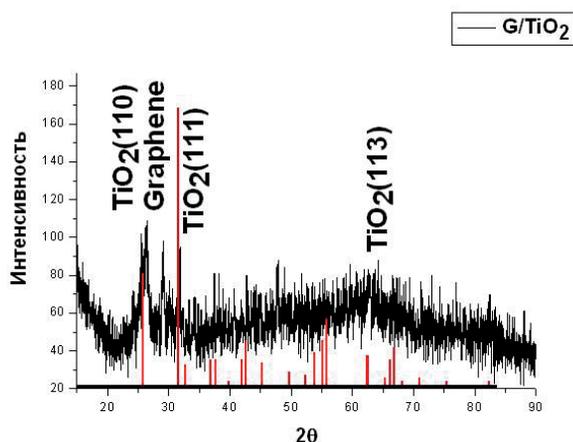


Рис. 3. Рентгенограмма наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ.

кристаллическая структура является достаточно однородной, а по гистограмме распределения по размерам имеют средний размер ~ 5 нм, в то же время распределение, в целом, является достаточно узким.

Таким образом, были получены наночастицы оксида титана с полиморфной модификацией анатаз со средним размером частиц ~ 5 нм, что совпадает с данными, полученными в результате РФА и ПЭМ.

И метод

После обработки в СКИ рентгенофазовый анализ показал, что в полученных образцах сохраняются рефлексы, соответствующие фазе TiO_2 (№ 84-1750) и появляется рефлекс в области $2\theta = 26^\circ$, соответствующий фазе графена, что свидетельствует о полном восстановлении оксида графена до графена (Рис. 3). Рефлексы, относящиеся к анатазу,

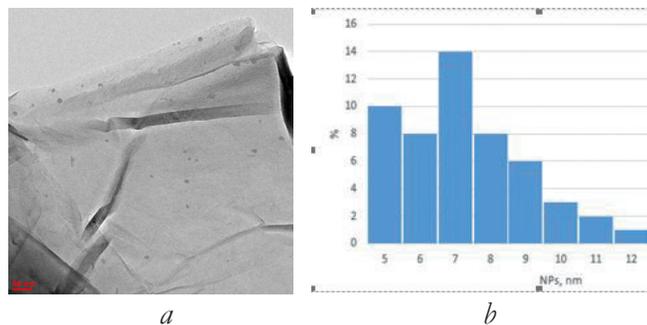


Рис. 4. Микрофотография наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (a); гистограмма распределения наночастиц по размеру (b) (подсчитано более 50 чешуек).

на дифрактограмме сильно сузились, что говорит о малых размерах частиц в нанокompозите. Рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера размер частиц анатаза составил ~ 8 нм.

Микрофотография образца, полученного нанокompозита TiO_2 на поверхности восстановленного оксида графена представлена на Рис. 4.

Исследование наночастиц оксида титана методом ПЭМ показало, что их кристаллическая структура является достаточно однородной, а форма близка к сферической. Также хорошо видно, что наночастицы иммобилизованы на поверхности восстановленного оксида графена, а не находятся в отдельной фазе. Из гистограммы распределения по размерам, которое является достаточно узким, наночастицы TiO_2 имеют средний размер ~ 7 нм.

На Рис. 5 представлено изображение, полученное АСМ, где наночастицы анатаза находятся на поверхности чешуек ВОГ. Микрофотография подтверждает,

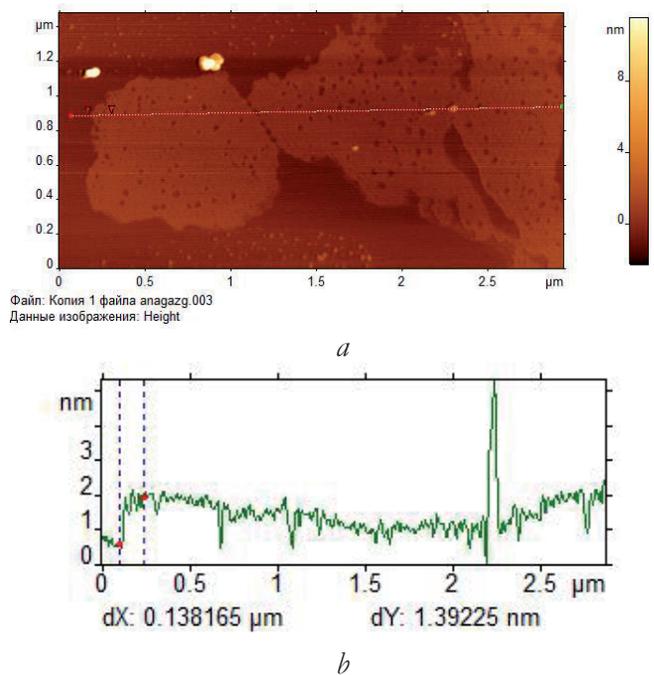


Рис. 5. АСМ-изображение наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (a); продольное сечение вдоль линии среза (b).

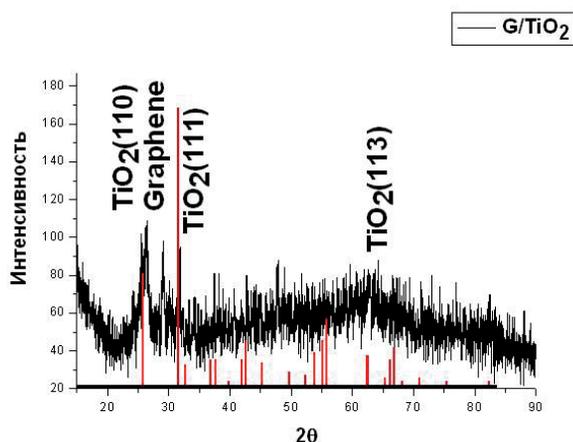


Рис. 6. Рентгенограмма наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (метод *one-pot*).

что наночастицы иммобилизованы на поверхности восстановленного оксида графена, толщина чешуек которого

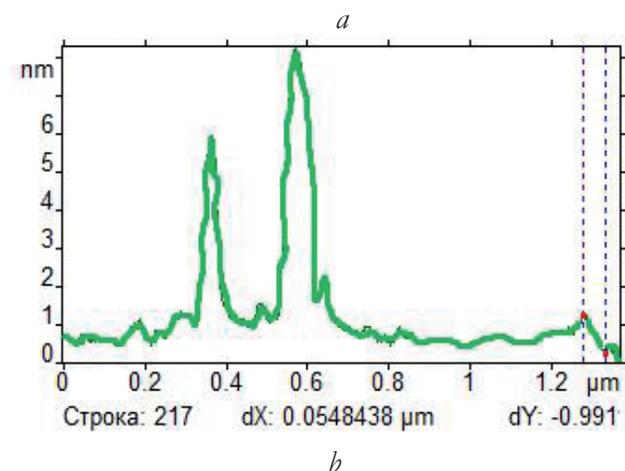
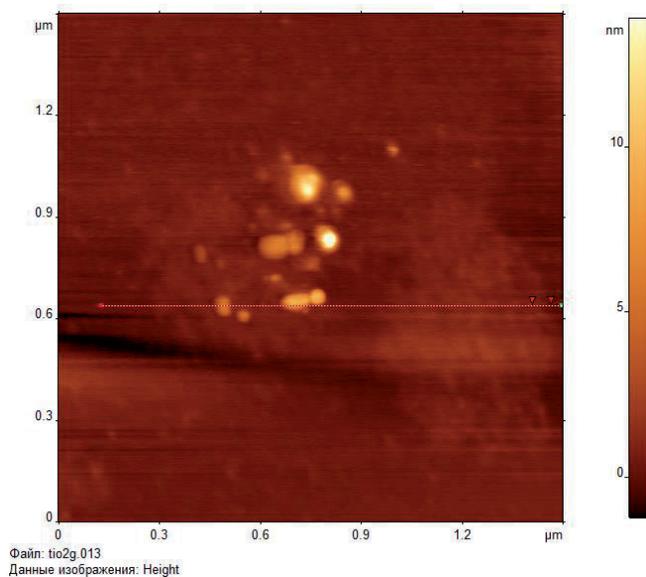


Рис. 7. АСМ-изображение наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (метод *one-pot*) (a); продольное сечение вдоль линии среза (b).

составляет ~ 1.5 нм, а высота самих частиц оксида титана ~ 7 нм.

По полученным данным видно, что после восстановления в сверхкритическом изопропанолe, наночастицы оксида титана не восстановились до Ti , что характерно для порошков анатаза, как было показано ранее [13].

II метод или метод *one-pot*

Анализ рентгенограмм полученных нанокomпозитов методом *one-pot*, подтверждает присутствие двух фаз: оксида титана модификации анатаз (№ 84-1750) и графена (Рис. 6). Рефлексы анатаза, сильно зашумлены, что свидетельствует о малых размерах частиц оксида титана. Рефлекс в области $2\theta = 26^\circ$ доказывает полное восстановление оксида графена до графена. По формуле Дебая-Шеррера по полуширине пиков был рассчитан средний размер наночастиц, который составил ~ 6 нм.

По результатам АСМ (Рис. 7) видно, что наночастицы оксида титана иммобилизованы на поверхности чешуек ВОГ и находятся на определенном расстоянии друг от друга. Средняя высота наночастиц TiO_2 составляет ~ 8 нм. Толщина чешуек восстановленного оксида графена ~ 0.6 нм, при латеральном размере чешуек ~ 500 нм.

По микрофотографии (Рис. 8) четко видно, что наночастицы оксида титана находятся на определенном расстоянии друг от друга и иммобилизованы на

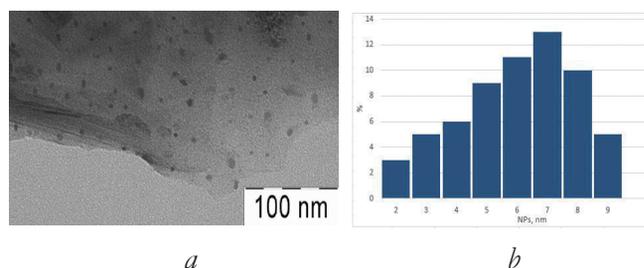


Рис. 8 Микрофотография наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (a); гистограмма распределения наночастиц по размеру (b) (подсчитано более 50 чешуек).

поверхности чешуек ВОГ. По гистограмме распределения по размерам частицы оксида титана имеет средний размер, который составляет ~7 нм

Методом one-pot был получен наноккомпозит TiO_2 в полиморфной модификации анатаз со средним размером частиц ~8 нм на поверхности чешуек восстановленного оксида графена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам РФА, ПЭМ и АСМ размер наночастиц TiO_2 (анатаз) составляет порядка 5-6 нм. После осаждения их на поверхность чешуек графена размер незначительно увеличился до 7 нм. По методу one-pot размер наночастиц оксида титана (анатаз) составил 8 нм. Если сравнивать толщину чешуек графена, то в первом методе она составила 1.5 нм (4-5 слоя). Это больше, чем в одностадийном методе, который составил 0.6 нм (1-2 слоя). По результатам исследования оба метода показывают близкие результаты, но в методе one-pot толщина чешуек составляет 1-2 слоя. Также этот метод имеет преимущество во времени.

Таким образом:

1. Разработаны легкие и удобные методы получения наночастиц анатаза на ВОГ в нетоксичном реагенте – сверхкритическом изопропанол.
2. В результате проделанной работы двумя методами были получены и исследованы наноккомпозиты ВОГ- TiO_2 (анатаз). В основе использованных методов лежит восстановление оксида графена в сверхкритическом изопропанол.
3. Показано, что при использовании заранее приготовленных наночастиц анатаза и оксида графена образуются композиты, содержащие наночастицы на поверхности чешуек ВОГ- TiO_2 (анатаз) – 7 нм.

4. Получены чешуйки ВОГ 3-5 слоев с латеральным размером до 500 нм.
5. Показано, что можно получить те же композиты в одну стадию (метод one-pot) при введении в реакционную смесь соли металла и оксида графена с последующим восстановлением сверхкритическим изопропанолом.
6. Сверхкритический изопропанол во всех процессах используется как среда проведения реакций и как восстановитель.
7. Полученные наноккомпозиты исследованы методами РФА, АСМ, ПЭМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грошкова ЮА, Буслаева ЕЮ, Губин СП. Превращение оксида графена в сверхкритических средах. *Известия Академии наук. Сер. хим.*, 2019, 11:2028-2032.
2. Иони ЮВ, Грошкова ЮА, Губин СП, Буслаева ЕЮ. Оксид графена как полимер. *Российский нанотехнологии*, 2020, 15(2):181-187. DOI: 10.1134/S1992722320020119.
3. Грошкова ЮА, Корнилов ДЮ, Ткачев СВ, Губин СП. Влияние ультразвуковой обработки на функциональные группы и латеральный размер чешуек оксида графена. *Российские нанотехнологии*, 2022, 17(3):405-414. DOI: 10.56304/S1992722322030050.
4. Ioni YV, Kraevskii SV, Groshkova YA, Buslaeva EYu. Immobilization of In_2O_3 nanoparticles on the surface of reduced graphene oxide. *Mendeleev Commun.*, 2021, 31(5):718-720. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.042.
5. Буслаева ЕЮ, Краевский СВ, Грошкова ЮА, Ткачев СВ, Губин СП. Синтез и исследование наночастиц висмута на графене. *Журнал неорганической химии*, 2020, 65(1):8-15.
6. Ruidiàz-Martinez M, Àlvarez MA, Lòpez-Ramòn MV, Cruz-Quesada G, José Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Hydrothermal Synthesis of rGO- TiO_2 Composites as

- High-Performance UV Photocatalysts for Ethylparaben Degradation. *Catalysts*, 2020, 10(5):520-575; doi: 10.3390/catal10050520.
7. Shoyiga HO, Martincigh BS, Nyamori VO. Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide-anatase titania nanocomposites for dual application in organic solar cells. *Int. J. Energy Res.*, 2021, 45:7293-7314; doi: 10.1002/er.6313.
8. Rommozzi E, Zannotti M, Giovannetti R, D'Amato CA, Ferraro S, Minicucci M, Di Cicco RGA. Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Nanocomposite: From Synthesis to Characterization for Efficient Visible Light Photocatalytic Applications. *Catalysts*, 2018, 8(12):598; doi: 10.3390/catal8120598.
9. Lambert TN, Chavez CA, Hernandez-Sanchez B, Lu P, Bell NS, Ambrosini A, Friedman T, Boyle TJ, Wheeler DR, Huber DL: Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2009, 113(46):19812-19823.
10. Mahshid S, Askari M, Ghamsari MS. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 189(1-3):296-300. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040.
11. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6):1339-1339; doi: 10.1021/ja01539a017.
12. Ткачев СВ, Буслаева ЕЮ, Наумкин АВ, Котова СА, Лауре ИВ, Губин СП. Графен полученный восстановлением оксида графена. *Неорганические материалы*, 2012, 48(8):909-915.
13. Губин СП, Буслаева ЕЮ. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*, 2009, 4(4):73-96.

Грошкова Юлия Александровна

с.н.с.

НПО "Графеника"

1/7-8, ул. Пермская, Москва 107143, Россия

E-mail: juliagroshkova@yandex.ru

Буслаева Елена Юрьевна

д.х.н.

ИОНХ им Н.С Курнакова РАН

31, Ленинский просп., Москва 119090, Россия

E-mail: buslaeva@igic.ras.ru

Краевский Сергей Владимирович

к.х.н.

Фед. науч.-клинич. центр физ.-хим.

медицины им. акад. Ю.М. Лопухина

1а, ул. М.Пироговская, Москва 119435, Россия

E-mail: kraevskii@mail.ru

Губин Сергей Павлович

д.х.н., проф., действ. член РАЕН

ИОНХ им Н.С Курнакова РАН

31, Ленинский просп., Москва 119090, Россия

E-mail: gubin@igic.ras.ru

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.051

Получение тонкопленочного покрытия композиционного материала на основе диоксида титана и наночастиц серебра золь-гель методом на стеклянных подложках

¹Исаев А.Е., ^{1,2}Кособудский И.Д., ^{1,3}Ушаков Н.М., ^{1,2}Михайлов И.Н., ^{1,3}Васильков М.Ю.

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Саратовский филиал, <http://www.cplire.ru/rus/sfire/>

Саратов 410019, Российская Федерация

²Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, <https://www.sstu.ru/>
Саратов 410054, Российская Федерация

³Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, <https://www.sgu.ru/>

Саратов 410012, Российская Федерация

E-mail: isaevaleks@gmail.com, ikosobudskiy@gmail.com, nmu@bk.ru, ilya98mib@yandex.ru, vasilk.mikbail@yandex.ru

Поступила 24.11.2022, рецензирована 01.12.2022, принята 08.12.2022.

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиньм

Аннотация: Представлен метод получения тонкопленочных мезопористых покрытий для защитных стёкол в устройствах нано- и оптоэлектроники разного назначения, включающий в себя: получение золь-гелей оксида титана с добавлением нитрата серебра, нанесение покрытий методом «dipcoating» с дальнейшей термообработкой. Вычислены кинетические константы быстрой и медленной коагуляции Смолуховского, энергии активации процесса при различных концентрациях нитрата серебра. Методом наименьших квадратов определена оптимальная концентрация наночастиц серебра в золе.

Ключевые слова: мезопористые покрытия, композиционный материал, золь-гель метод, наночастицы, диоксид титана, серебро, константа коагуляции

УДК 539.216.2

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госзадание № 0026-2022-0002 «Сенсор-2»). Коллектив авторов выражает искреннюю благодарность с.н.с. Гераничевой О.Е. и АО «Саратовский институт стекла» за проведенные измерения микротвердости стекла и стекла с композиционными пленками.

Для цитирования: Исаев А.Е., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Михайлов И.Н., Васильков М.Ю. Получение тонкопленочного покрытия композиционного материала на основе диоксида титана и наночастиц серебра золь-гель методом на стеклянных подложках. *РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(1):51-58. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.051.

Obtaining a thin-film coating of a composite material based on titanium dioxide and silver nanoparticles by sol-gel method

Alexander E. Isaev, Nikolai M. Ushakov

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Saratov branch, <http://www.cplire.ru/rus/sfire/>
Saratov 410019, Russian Federation

E-mail: isaevaleks@gmail.com, nmu@bk.ru

Igor D. Kosobudsky, Ilya N. Mikhailov

Gagarin State Technical University of Saratov, <https://www.sstu.ru/>
Saratov 410054, Russian Federation

E-mail: ikosobudskiy@gmail.com, ilya98mib@yandex.ru

Mikhail Yu. Vasilkov

Chernyshevsky Saratov State University, <https://www.sgu.ru/>

Saratov 410012, Russian Federation

E-mail: vasilk.mikhail@yandex.ru

Received 24 November 2022, peer-reviewed 01 December 2022, accepted 08 December 2022

Abstract: A method is presented for obtaining thin-film mesoporous coatings for protective glasses in nano- and optoelectronic devices for various purposes, including: obtaining titanium oxide sols with the addition of silver nitrate, applying coatings by the “dipcoating” method with further heat treatment. The kinetic constants of Smoluchowski's fast and slow coagulation and the activation energy of the process at various concentrations of silver nitrate were calculated. The optimal concentration of silver nanoparticles in the ash was determined by the least squares method.

Keywords: mesoporous coatings, composite material, sol-gel method, nanoparticles, titanium dioxide, silver, coagulation constant

UDC 539.216.2

Acknowledgment: The work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state assignment No. 0026-2022-0002 "Sensor-2").

For citation: Alexander E. Isaev, Igor D. Kosobudsky, Nikolay M. Ushakov, Ilia N. Mikhailov, Mikhail Yu. Vasilkov. Obtaining a thin film coating composite material based on titanium dioxide and silver nanoparticles by the sol-gel method on glass substrates. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(1):51-58e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.051.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (52)
 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ (53)
 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (53)
 4. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ БЫСТРОЙ
КОАГУЛЯЦИИ - k_b (54)
 5. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ МЕДЛЕННОЙ
КОАГУЛЯЦИИ - k (54)
 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ (54)
 7. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ (55)
 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (57)
- ЛИТЕРАТУРА (57)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных потребностей современной промышленности является создание новых материалов, обладающих требуемыми свойствами, такими как энергоэффективность, безопасность для окружающей среды и человека. Создание новых гибридных просветляющих материалов на основе стекла золь-гель методом позволяет снизить потери на отражение в солнечных батареях на 12% по сравнению с батареями без специального покрытия [1]. Покрытие, обогащенное наночастицами серебра, дает эффект дополнительного светопропускания за счет поверхностного

плазмонного резонанса, что повышает эффективность солнечной батареи на 8-10% и 30-35% в зависимости от размера наночастиц серебра [2,3].

Известно, что использование покрытия из диоксида титана обусловлено ярко проявляющимся эффектом фотокатализа, что предположительно предотвращает загрязнение поверхности подложки [4]. Сам процесс синтеза достаточно сложен и зависит от многих задаваемых параметров. Так, в процессе синтеза диоксида титана кинетика роста частиц может рассматриваться как процесс полимеризации гидроксокомплексов титана, то есть присоединение заряженных гидроксокомплексов к электронейтральным частицам состава $[(TiO)_x(OH)_{2x}]$ [5]. При этом лимитирующим фактором является низкая концентрация нейтральных комплексов в кислых растворах. Степень пересыщения OH^- ионами раствора является определяющей в золь-гель синтезе оксида титана [6]. При pH менее 2 имеет место относительно малое пересыщение, скорость роста частиц снижается, создаются условия для осаждения термодинамически

стабильной кристаллической фазы – рутила. При увеличении концентрации в растворе гидроксильных ионов увеличивается скорость осаждения, и реакция приводит к образованию анатаза. Добавление нитрата серебра в раствор ещё больше усложняет золь-гель процесс гидролитической поликонденсации диоксида титана. Отсутствие открытых литературных данных по исследованию золь-гель процесса гидролитической поликонденсации диоксида титана в присутствии раствора нитрата серебра требует детального изучения этого процесса.

Цель работы – исследование золь-гель процесса гидролитической поликонденсации TiO_2 в присутствии раствора нитрата серебра, решение которой позволит подобрать оптимальные параметры реакции и получать прочные защитные покрытия на стеклянных подложках.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе синтез сферических частиц TiO_2 реализуется модифицированным методом Штобера [7,8]. Суть метода заключается в гидролизе алкооксидов титана в водно-спиртовой среде в присутствии ингибитора – уксусной кислоты, которая понижает уровень кислотности, связывая лишние OH-группы, образовавшиеся при реакции гидролиза. Для проведения экспериментального исследования были приготовлены золи оксида титана: базовый золь TiO_2 , а также золь TiO_2 с добавлением 3%, 6%, 10 % (масс.) нитрата серебра (ч.д.а., ГОСТ 1277-55) в пересчете на металлическое серебро: 1.905%, 3.81%, 6.35% (масс.) соответственно. Подробно методика синтеза рассмотрена в работе [9].

Золь оксида титана получается гидролизом тетрабутоксититана $(C_3H_8O)_4Ti$ (массовая доля основного вещества – 98.90%, ос.ч.; ТУ 2637-059-44493179-04). В качестве растворителя использовался 96% раствор этилового спирта (ГОСТ 18300-87). В качестве ингибитора реакции использовалась уксусная кислота CH_3COOH (массовая доля основного вещества – 99.80%, х.ч.; ГОСТ 61-75).

Соотношение компонентов смеси по массе ТВТ: $H_2O:C_2H_5OH:CH_3COOH =$

0.46:1.76:14.78:0.09. В реакционном сосуде смешивается этанол и уксусная кислота в течение 2-3 минут, а затем добавляется тетрабутоксититан – ТВТ, 97% (*Sigma-Aldrich* 244112). При проведении эксперимента с добавкой нитрата серебра в раствор дополнительно добавляется раствор $AgNO_3$ (ч.д.а., ГОСТ 1277-75), итоговая смесь перемешивается при температуре $23 \pm 10^\circ C$ с помощью магнитной мешалки в течение 5 ± 0.5 мин. Оптимальное время перемешивания было установлено предварительными экспериментами.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение кинематической вязкости синтезированных золей проводилось в течение 5 суток на капиллярном вискозиметре Оствальда-Пинкевича ($d_{кан} = 0.86$ мм) (ГОСТ 33-2000) при температуре $T = 22 \pm 1^\circ C$.

Фотометрическое исследование представляло собой вычисление констант медленной коагуляции Смолуховского на основе измеренных показателей оптической плотности образцов золей для каждого момента времени. Спектры оптического поглощения золей TiO_2 измерялись с помощью спектрофотометра *Evolution300 UV-VIS*. Экспериментальные образцы представляли собой стандартные оптические ПЭТ-кюветы толщиной 1 см, заполненные золями TiO_2 . Время изучения изменения оптических характеристик составляет не более 5 суток, измерения проводились через равные промежутки времени при температуре $23 \pm 1^\circ C$. Необходимые данные для вычисления констант медленной коагуляции Смолуховского были взяты из работы [10] и приведены в **Таблице 1**.

Полученные золи наносились на натриево-кальциевые силикатные стекла методом вытягивания из раствора (*dip-coating*) при комнатной температуре $23 \pm 1^\circ C$. Нанесение покрытий производилось сразу после созревания

Таблица 1
Справочные данные для расчетов [10].

Показатель	Значение
Плотность дисперсной фазы – оксида титана (анатаза)	4.05 г/см ³
Коэффициент преломления дисперсной фазы	1.46
Коэффициент преломления дисперсной среды – 96% этанола	1.363
Длина кюветы	0.5 см



Рис. 1. Устройство для нанесения покрытий методом *dip-coating*.

золей, не допуская гелеобразования в растворах. Стеклоподложки очищались кипячением в растворе перекиси водорода. Разработанное устройство (Рис. 1) позволяет извлекать образец из раствора с заранее заданной скоростью. Скорость извлечения из раствора составляет 105, 125 и 160 мм/мин.

Исследование шероховатости полученной пленки проводилось на микроскопе зондовой нанолаборатории *NT-MDTNtegraSpectra*, в полуконтактном режиме, использовались зонды серии *NSG₁₀*, производитель *NT-MDT*, радиус закругления зонда 10 нм, длина консоли 95 мкм. Изображения с масштабом 40×40 мкм были получены при частоте сканирования 0.7 Гц (время прохода одной строки), разрешение изображений 256×256 точек. Для обработки полученных данных, а именно для определения толщины пленки и шероховатости покрытий, использовано ПО для анализа данных сканирующей зондовой микроскопии *Gwyddion*.

4. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ БЫСТРОЙ КОАГУЛЯЦИИ - k_q

Процесс перехода золя в гель – процесс гелификации золя является частным случаем коагуляции дисперсной системы. Для комплексного описания кинетики этого процесса, необходимо обратиться к теории быстрой коагуляции Смолуховского [11]. Полученный золь можно условно считать монодисперсным, что является одним из

условий применимости теории Смолуховского, также принимаем допущение, что размер частицы золя равен среднему размеру частиц [12]. Коэффициент динамической вязкости золя оксида титана вычисляется исходя из данных вискозиметра:

$$k_q = \frac{2(2r)^2 kT}{3\mu r^2} = \frac{8kT}{3\mu}. \quad (1)$$

5. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ МЕДЛЕННОЙ КОАГУЛЯЦИИ - K

При коагуляции сферических частиц оксида титана, образуются агрегаты, состоящие из нескольких частиц [13]. Во время процесса коагуляции масса агрегата возрастает.

$$\frac{4}{3}\pi r_0^3 N \gamma = \frac{4}{3}\pi r^3 \gamma', \quad (2)$$

где r_0 – радиус отдельной частицы, см; r – радиус агрегата частиц, см; N – число частиц, содержащихся в агрегате, ед.; γ – плотность отдельной частицы, г/см³; γ' – плотность агрегата частиц, г/см³.

Отношение текущей оптической плотности к начальной:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{V^2 v}{V_0^2 v_0^2}. \quad (3)$$

Принимая, что: $N = C_0/C$ и $\beta = \gamma'/\gamma$ – плотность упаковки, получим:

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^6 = \left(\frac{v_0}{v}\right)^2 \cdot \frac{1}{\beta^2}, \quad (4)$$

$$D = D_0 \frac{v_0}{v \beta^2}. \quad (5)$$

Воспользуемся уравнением Смолуховского, и подставим в него предыдущее выражение:

$$\frac{1}{\frac{D_0}{D} - \frac{D}{D_\infty}} = \frac{v_0}{\beta^2} K \tau + \frac{1}{\beta^2 - \frac{D_0}{D_\infty}}. \quad (6)$$

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

Определение размера частиц в спиртовом золе оксида титана проводилось методом турбидиметрии с использованием метода Рэлея [14]. Для определения радиуса, применяется выражение, полученное преобразованием уравнения Рэлея, путем введения величины весовой концентрации:

$$C = \left[\frac{\Gamma_{\text{dispersed phase substance}}}{1 \text{ cm}^3_{\text{disp. phases}}} \right] = V \cdot \nu \cdot \rho_{ph}, \quad (7)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{0.07197D\rho_{ph}\lambda^4}{\pi^4 CL} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2}, \quad (8)$$

где D – оптическая плотность дисперсной системы; ρ_{ph} – плотность дисперсной фазы; ν – количество коллоидных частиц в 1 cm^3 дисперсной системы; V – объем одной частицы, cm^3 ; L – длина кюветы, cm ; n – коэффициент преломления дисперсной фазы; n_0 – показатель преломления дисперсной фазы.

Располагая данными о радиусе частиц в нулевой момент времени и зная весовую концентрацию, возможно вычисление числа частиц в нулевой момент времени.

7. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Константа скорости быстрой коагуляции Смолуховского (k_q) является теоретической константой, которая достижима при условии, что каждое столкновение частиц приводит к их агрегации. В реальной системе присутствуют силы отталкивания между частицами, поэтому не каждое столкновение приводит к агрегированию (слипанию). Для агрегации частицам нужно преодолеть потенциальный барьер – энергию активации (E_A).

$$K = k_q \cdot e^{\frac{E_A}{RT}}. \quad (9)$$

Откуда следует:

$$E_A = -RT \ln \frac{K}{k_q}. \quad (10)$$

Результаты вычислений констант скорости быстрой и медленной коагуляции Смолуховского, энергии активации и коэффициенты β для золей с разными концентрациями нитрата серебра приведены в **Таблице 2**.

Таблица 2

Результаты фотометрического исследования коагуляции золей оксида титана и композитных золей, содержащих нитрат серебра

C (AgNO ₃), масс. %	C (Ag ⁺), %	K, м ³ /(моль·сутки)	k _q , м ³ /(моль·сутки)	β	E _A , Дж/моль
0	0	2.82·10 ⁻¹⁸ ±6.01·10 ⁻²¹	7.26·10 ⁻⁷	0.8924	64442
3	1.905	8.99·10 ⁻¹⁸ ±6.12·10 ⁻²⁰	7.02·10 ⁻⁷	0.9672	61516
6	3.81	1.81·10 ⁻¹⁷ ±3.40·10 ⁻¹⁹	6.62·10 ⁻⁷	0.9828	59656
10	6.35	1.60·10 ⁻¹⁷ ±1.93·10 ⁻¹⁹	6.34·10 ⁻⁷	0.9782	59852

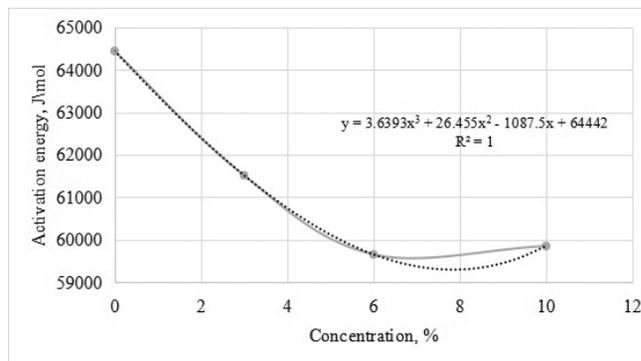


Рис. 2. Корреляционная зависимость энергии активации от массовой концентрации нитрата серебра.

Проанализировав полученную зависимость, можно сделать вывод о том, что добавление нитрата серебра к золю оксида титана снижает энергию активации процесса конденсации, катализируя процесс нуклеации (агрегирования). На **Рис. 2** приведена аналитическая корреляционная зависимость энергии активации от массовой концентрации нитрата серебра, полученная методом наименьших квадратов по результатам экспериментальных данных:

$$y = 3.6393x^3 + 26.455x^2 - 1087.5x + 64442. \quad (11)$$

Выполнив поиск локального экстремума, можно найти оптимальную концентрацию нитрата серебра, при которой энергия активации процесса будет минимальна при постановке эксперимента в абсолютно идентичных условиях, т.е. при таких же температуре, давлении, рН и т.д.

$$(3.6393x^3 + 26.455x^2 - 1087.5x + 64442)dx = 388.56x - 2679.5 = 0. \quad (12)$$

Получим $x = 7.89\%$.

После высушивания композитного золя TiO₂ и Ag (7.89% AgNO₃ или 5.01% Ag), был проведен рентгенофазовый анализ двух образцов, один из которых был высушен при 23±1°C, а второй – при 50±5°C в течение 4 часов. Полученные дифрактограммы приведены на **Рис. 3**.

Анализ рентгенограмм показал, что при обжиге происходит переход из аморфного состояния TiO₂ в кристаллическое – анатаз, о чем свидетельствует интенсивный пик при 2θ = 38°. Обнаружение анатаза является следствием того, что синтез проводился при рН 5.2-5.5. Предполагается, что дифракционная линия металлического серебра не обнаружена по двум

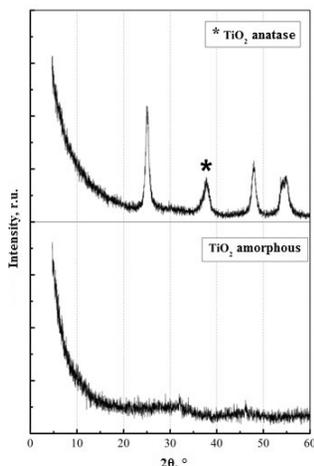


Рис. 3. Дифрактограммы порошков $TiO_2@Ag$ (5.01%). а) образцы обработан при $500^\circ \pm 50$, звездочкой изображены РФА рефлексы, отнесенные к анатазу; б) образцы высушен на воздухе.

причинам: недостаточность концентрации серебра в золе, который послужил материалом для пленки, а также возможное перекрытие дифракционного пика серебра $2\theta = 38^\circ$ более мощной линией анатаза.

В дальнейшем было проведено нанесение золя TiO_2 на твердую подложку методом *dipcoating*, с термообработкой при температуре $50 \pm 5^\circ C$, что привело к кристаллизации с образованием структуры анатаза.

Результаты измерений шероховатости и толщины покрытий методом атомно-силовой микроскопии представлены в **Таблице 3**. Микрофотографии поверхности покрытий разного состава представлены на **Рис. 4**.

Раствор для получения покрытия с добавлением серебра позволяет получить более гладкий рельеф поверхности, а также уменьшить шероховатость в полтора раза, по сравнению с покрытием чистым оксидом титана. При этом, чем выше скорость извлечения подложки из раствора, тем больше шероховатость.

Таблица 3

Определение шероховатости и толщины пленки методом атомно-силовой микроскопии

Образец	Шероховатость, нм	Толщина пленки, мкм
Стекло без покрытия	2.21	-
TiO_2 , 105 мм/мин	41.05	0.16
$TiO_2+Ag(5.01\%)$, 105 мм/мин	26.47	0.15
$TiO_2+Ag(5.01\%)$, 125 мм/мин	27.22	0.22
$TiO_2+Ag(5.01\%)$, 160 мм/мин	29.32	0.26

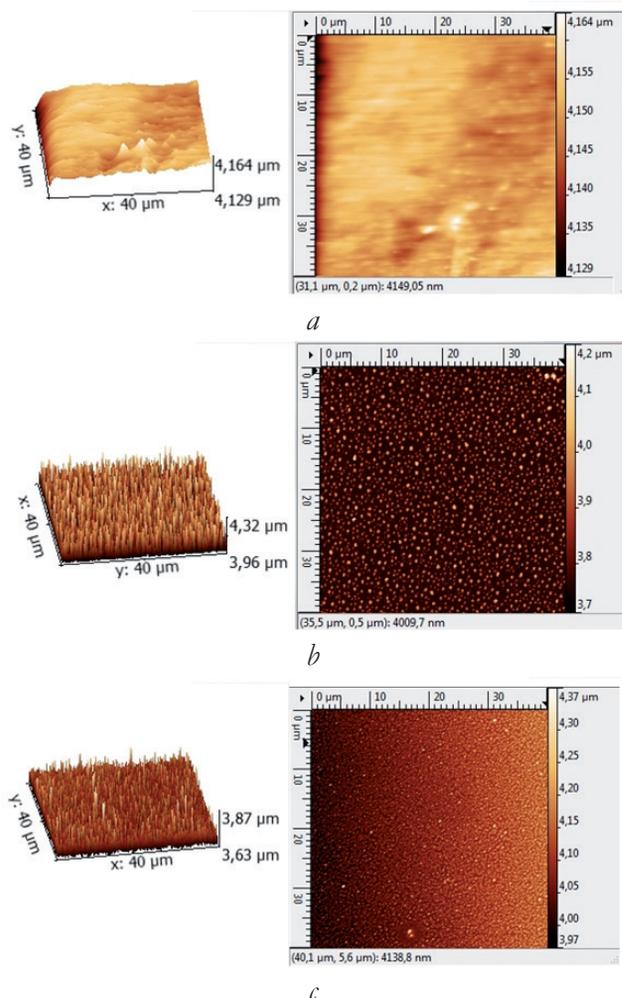


Рис. 4. Микрофотографии поверхности стекла без покрытия (а), стекла с покрытием из TiO_2 (б) и стекла с покрытием $TiO_2@Ag$ (с).

Оксид титана, нанесенный на стеклянную подложку, предположительно позволяет микротрещинам релаксировать, следствием чего является упрочнение стекла, что было экспериментально обнаружено. Также проявление данного эффекта возможно обусловлено образованием связей поверхностных атомов кислорода в тетраэдре SiO_4 с атомами титана. Для выявления эффекта упрочнения стекла, была измерена микротвердость образцов стекла без покрытия, с покрытием слоем TiO_2 и слоем композиционного покрытия $TiO_2 + Ag$. Наиболее прецизионным и подходящим для определения микротвердости поверхностного слоя хрупких материалов является способ определения по Виккерсу [15]. Результаты измерения микротвердости стеклянных подложек с нанесённым покрытием $TiO_2 + Ag$

Таблица 4

Определение микротвердости стеклянных подложек для разных скоростей извлечения из раствора

Покрытие	Скорость извлечения из раствора, мм/мин	Среднее значение микротвердости, ГПа
Без покрытия	-	4.620
TiO ₂ + Ag (5.01%)	105	4.720
	125	4.923
	160	5.475

(5.01%) для разных скоростей извлечения из раствора показаны в **Таблице 4**.

8 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из полученных результатов исследования, можно сделать вывод о том, что вычисленные константы скорости быстрой и медленной коагуляции Смолуховского указывают на каталитический эффект добавления нитрата серебра на скорость золь-гель процесса. Согласно уравнению (11), вычисленная энергия активации реакции осаждения оксида титана при использовании добавки нитрата серебра в количестве 7.89% AgNO₃ или 5.01% Ag будет равна 59296 Дж/моль, то есть меньше на 8.67% от базового результата.

Вязкость золь возрастает с увеличением концентрации нитрата серебра от 0% до 6%, это объясняется увеличением скорости реакции гомогенной нуклеации с ростом ионной силы раствора. Кроме того, высокую вязкость золь с добавлением нитрата серебра можно объяснить образованием при диссоциации нитрата серебра положительно заряженных ионов серебра, действующих как коагулянт для заряженных отрицательно мицелл оксида титана.

Методом наименьших квадратов найдена оптимальная концентрация нитрата серебра в золе, при которой энергия активации процесса минимальна при заданных начальных условиях эксперимента.

Рентгенофазовый анализ показал, что при обжиге происходит переход из аморфного состояния TiO₂ в кристаллическое – анатаз. Толщина покрытий Ag + TiO₂ (6.3%) при скорости вытягивания 105 мм/мин составляет около 150 нм, а при 125 мм/мин – 220 нм. Внедрение в структуру покрытия наночастиц серебра уменьшает шероховатость покрытия приблизительно в полтора раза. Управление

скоростью извлечения образца из раствора позволяет управлять толщиной и свойствами покрытия образца.

Нанесение покрытий увеличивает микротвердость стекла при скорости извлечения 105 мм/мин на 2.16%, при 125 мм/мин на 6.56%, при 160 мм/мин на 18.5%. Известно, что при увеличении скорости извлечения, толщина покрытия увеличивается соответственно и увеличивается значение микротвердости образца стекла с пленкой оксида титана и композита оксида титана с наночастицами серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорофеев СГ, Кононов НН, Звероловлев ВМ, Зиновьев КВ, Суханов ВН, Суханов НМ, Грибов БГ. Применение тонких пленок из наночастиц кремния для увеличения эффективности солнечных элементов. *Физика и техника полупроводников*, 2014, 48(3):375-383.
2. Ушаков НМ, Подвигалкин ВЯ, Кособудский ИД. Кремниевые фотоэлектрические преобразователи с нанокompозитными толстопленочными покрытиями. *Приборы*, 2014, 5(167):27-33.
3. Гадамский ОН, Алтунин КК, Ушаков НМ. Идеальное оптическое просветление композитных пленок, активированных сферическими наночастицами. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2009, 90(4):273-278.
4. Постникова ОА, Пыкин АА, Лукутцова НП, Тужикова МЮ. Самоочищающиеся покрытия на основе нанодисперсного диоксида титана. *Эффективные строительные композиты*, 2015:523-530.
5. Graetzel M, Rotzinger FP. Raman spectroscopic evidence for the existence of titanyl (TiO₂⁺) in acidic aqueous solutions. *Inorganic Chemistry*, 1985, 24(14):2320-2321; doi: 10.1021/ic00208a041.
6. Николенко АН, Чабан ЕВ, Мельников БИ. Синтез и исследование свойств рутил-анатазного композитного фотокатализатора. *Вопросы химии и хим. технологии*, 2010:105-114.
7. Avci N, Smet P, Lauwaert J, Vrielinck H, Poelman D. Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol-gel technique. *Journal of sol-gel science and technology*, 2011, 59(2):327-333.

8. Никитина ЛВ, Кособудский ИД, Гвоздев ГА. Получение золь-гель методом оптических нанокompозитных покрытий. *Научный альманах*, 2016, 2-3:179-183.
9. Еськин СВ, Кособудский ИД, Жималов АБ, Ушаков НМ, Кочубей ВИ, Захаревич АМ, Горбачев ИА, Горин ДА, Кульбацкий ДМ. Просветляющие покрытия на основе аморфных субмикронных частиц диоксида кремния для силикатного стекла: получение, морфология поверхности, оптические свойства. *Российские нанотехнологии*, 2013, 8(11-12):69-75.
10. Сигов АС, Суржиков АП, Иванов ВИ, Лучников ПА, Гуляев ЮВ. *Основы конструирования и технологии производства радиоэлектронных средств. Интегральные схемы*. Москва, Издательство Юрайт, 2018, 460 с.
11. Корепанов МА, Груздь СА. Моделирование гомогенной конденсации с учетом квазиравновесной концентрации малых агломератов. *Химическая физика и мезоскопия*, 2014, 16(1):22.
12. Masalov VM, Sukhinina NS, Emel'chenko GA. Colloidal particles of silicon dioxide for the formation of opal-like structures. *Physics of the Solid State*, 2011, 53(6):1135-1139.
13. Старцев ЮК. *Стекла в дисплеях. Требования, особенности технологии, моделирование свойств*. Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 2008, 134 с.

Исаев Александр Евгеньевич

инженер

СФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Саратов 410019, Россия

E-mail: isaevaleks@gmail.com

Кособудский Игорь Донатович

д.х.н., проф.

Саратовский гос. техн. ун-т им. Ю.А. Гагарина

77, ул. Политехническая, Саратов 410054, Россия

E-mail: ikosobudskiy@gmail.com

Ушаков Николай Михайлович

д.ф.-м.н., проф.

СФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Саратов 410019, Россия

E-mail: nmu@bk.ru

Михайлов Илья Николаевич

инженер

Саратовский гос. техн. ун-т им. Ю.А. Гагарина

Саратов 410019, Россия

E-mail: ilya98mih@yandex.ru

Васильков Михаил Юрьевич

к.т.н., с.н.с.

Сар. нац. иссл. гос. ун-т им. Н.Г. Чернышевского

Саратов 410012, Россия

E-mail: vasilk.mikhail@yandex.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.059

Цифровые двойники в технологии графена

Шека Е.Ф.

Российский университет дружбы народов, <http://www.rudn.ru/>

Москва 117198, Российская Федерация

E-mail: sheka@icp.ac.ru

Поступила 02.12.2022, рецензирована 09.12.2022, принята 16.12.2022

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиным

Аннотация: Концепция цифровых двойников в науке имеет долгую историю, восходящую к истокам широко распространенного в настоящее время моделирования. Постоянно расширяющийся объем цифровых данных, сопровождающий моделирование, не мог не вызвать качественный переход от моделирования, подчиненного цели воспроизведения реального объекта, к равноправной концепции Цифровых Двойников, предлагающей независимый взгляд на реальный объект. Представлен первый пример такого концептуального переосмысления на примере материаловедения высокотехнологичных графеновых материалов.

Ключевые слова: гибридное моделирование, дериватизация графеновых доменов, виртуальный спектрометр, приближения Хартри-Фока, ИК и КР спектры, атомная химическая восприимчивость, спиновая плотность домена

УДК 004.942, 547.022.1

Для цитирования: Шека Е.Ф. Цифровые двойники в технологии графена. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(1):59-80. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.059.

Digital Twins in Graphene' Technology

Elena F. Sheka

Peoples' Friendship University of Russia, <http://www.rudn.ru/>

Moscow 117198, Russian Federation

E-mail: sheka@icp.ac.ru

Received December 02, 2022, peer-reviewed December 09, 2022, accepted December 16, 2022

Abstract: The Digital Twins concept in science has a long history that goes back to the beginnings of now widely accepted modelling. The ever-expanding amount of digital data accompanying modelling could not but cause a qualitative transition from modelling, subordinated to the goal of reproducing a real object, to an equal-right Digital Twins concept that offers an independent view of the real object. This chapter presents the first example of such a conceptual rethinking, using the example of material science of high-tech graphene materials.

Keywords: hybrid simulation, graphene domain derivatization, virtual spectrometer, Hartree-Fock approximations, IR and Raman spectra, atomic chemical susceptibility, domain spin density

UDC 004.942, 547.022.1

For citation: Elena F. Sheka. Digital Twins in Graphene' Technology. RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies, 2023, 15(1):59-80e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.059.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (60)

2. ГРАФЕН КАК ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЙ ПРОДУКТ (61)

2.1. ПРАКТИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА С ГРАФЕНОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ (63)

3. ОБЩИЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ (64)

3.1. АЛГОРИТМ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ ДИЗАЙНА ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ (65)

4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ rGO И GO В КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ (66)

4.1. rGO в СВЕТЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ БЛИЗНЕЦОВ (67)

4.2. GO в СВЕТЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ БЛИЗНЕЦОВ (69)

5. ОБСУЖДЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ (74)

ЛИТЕРАТУРА (76)

1. ВВЕДЕНИЕ

Цифровые близнецы ворвались в нашу жизнь в 2002 году с трибуны конференции Общества инженеров-технологов голосом Майкла Гривза [1]. Хотя сам термин был предложен гораздо раньше [2], именно Гривз наполнил его новым содержанием, которое сегодня представляет цифровых двойников (ЦД). Гривз предложил ЦД в качестве концептуальной модели, лежащей в основе управления жизненным циклом продукта. Восемь лет спустя Джон Викерс предложил концепцию ЦД [3], которая с тех пор получила значительное развитие. С этого момента началось широкое распространение этой концепции в промышленности, здравоохранении, строительстве, бизнесе, образовании, общественной жизни и т.д. Ограничусь ссылками на наиболее репрезентативные публикации [4-13].

Отличаясь нюансами, общее представление концепции ЦД касается триединства физического объекта, виртуального/цифрового объекта и связи между ними. Связь обеспечивается данными, которые передаются от физического объекта к цифровому/виртуальному, и информацией, передаваемой от цифрового/виртуального объекта к физической среде. Эта концепция, будучи новой для больших массовых областей человеческой деятельности, в действительности широко использовалась в академических исследованиях с момента появления первого компьютера. Реализация концепции, известная как симуляции или моделирование, обеспечила резкое развитие академических исследований, связанных, в частности, с естествознанием.

Сегодня невозможно представить современную физику, химию (как и эти же науки, но с приставками био- и гео-) и материаловедение без моделирования. Огромный скачок в развитии вычислительных программ и вычислительных средств, произошедший за последние полвека,

привел к тому, что многие ранее эмпирические науки стали виртуально-эмпирическими, а некоторые из них преимущественно виртуальными. Несмотря на столь бурное развитие, отношения между реальным объектом и его моделью, установленной как подчиненное по отношению к реальному объекту, до последнего времени не менялось. Как оказалось, это обстоятельство существенно ограничивает дальнейшее развитие науки в случае ее преимущественно виртуального характера. И тут на сцену выходит концепция ЦД в приведенной выше редакции. Действительно, физические и виртуальные объекты составляют основу как моделирования, так и концепции ЦД. Разница между этими двумя подходами заключается в изменении смысла, заложенного в понимании связи между этими двумя объектами. Используя грамматический термин, это изменение можно представить как переход от сложно-подчиненного предложения (главный и подчиненный) в первом случае к сложно-сочиненному (равный-равный) во втором. В каждом языке замена одного предложения другим изменяет смысл устной речи. То же верно и в случае с наукой. В этой статье обсуждается изменение смысловой речи, которое вводит в науку концепция ЦД, на примере виртуальной химической физики графена [14].

Несмотря на широкое использование моделирования в науке, после тщательного изучения доступной литературы [12,15,16] я нашла только одну ссылку, касающуюся концепции ЦД [17], которая предшествует нашим работам. Однако и в этом случае речь идет не о науке о полимерах, а об инженерии полимерных реакций. В то же время, пионер концепции ЦД Гривз в одном из своих интервью, данном в 2018 году, сказал [1]: «Это не обязательно должен быть проект «все или ничего». Существует широкий спектр информации, которую я могу собрать и обработать с помощью двойника. Цифровые двойники также могут использоваться в очень специфических, очень ограниченных сценариях». Графеника оказалась одним из таких сценариев. Graphene – выдающийся академический проект, ориентированный на высокие технологии [18]. Объявленный в 2012 году списком перспективных приложений на 850 страницах и получивший эксклюзивную для материаловедения финансовую поддержку, Graphene Flagship столкнулся с большими трудностями при

выполнении своих обязательств. В результате проект, сначала разделившийся на две части, относящиеся к плохому и хорошему графену [19], а затем практически полностью отказавшийся от хорошего, ссылаясь на недобросовестность производителей графенового материала [20], к концу оказался практически нереализованным. И одной из причин такого бедственного положения является виртуальный характер графеники, перенасыщенной результатами моделирования, что способствовало развитию этой области в неправильном направлении. Истинные причины отказа хорошо видны при выведении моделей из подчиненного состояния и придании им значения ЦД, равного реальным объектам. В этой статье описывается результат такого преобразования, которое стало первым применением концепции ЦД в академическом материаловедении.

2. ГРАФЕН КАК ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЙ ПРОДУКТ

Термин "графен" имеет широкое значение, охватывающее большой набор различных объектов, относящихся к современной графенике [21]. В первую очередь, под ним подразумевается упаковка атомов углерода в виде медовых сот, которые представляют собой оголенные молекулярные графеновые домены разной формы и размера. Один из таких доменов показан на **Рис. 1a**. Кристалл графена, или следующий член

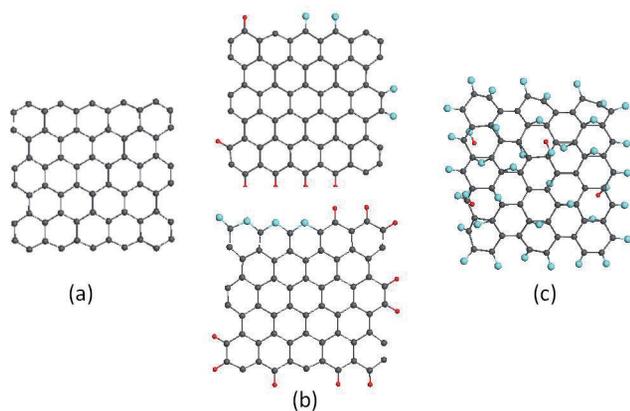


Рис. 1. Молекулярный графен: (a) – оголенный домен графена (5,5) NGr (C_{60}); (b) – восстановленный оксид графена на примере основных структурных единиц шунгитного углерода ($C_{66}O_4H_6$ – вверху) и антраксолита ($C_{66}O_4H_{10}$ – внизу); (c) – основная структурная единица оксида графена ($C_{66}O_{36}H_4$). В скобках указан формульный состав молекул. Серые, синие и красные шарики обозначают атомы углерода, кислорода и водорода.

семейства, представляет собой домен, линейные размеры которого превышают все существенные размерные критические параметры, начиная с которых такой домен может быть описан строго на языке физики твердого тела [22]. На практике эмпирический кристалл графена, полученный, скажем, при отклеивании одного слоя графита липкой лентой, представляет собой лист толщиной в один атом, линейный размер которого обычно превышает 1 мкм. Краевые атомы домена валентно ненасыщены вследствие оборванных ковалентных связей. На практике эти связи обычно закрываются гетероатомами или химическими группами, имеющимися в окружающей среде. Напротив, теоретический кристалл графена представляет собой оголенный плоский графеновый домен, образованный путем размножения элементарной ячейки, состоящей из двух атомов углерода, в условиях трансляционно-периодической инвариантности [23].

Следующий член семейства графеновых материалов представлен молекулами графена. Как и прежде, в основе молекул лежат домены графена. Однако линейный размер доменов меньше указанных выше размерно-характеристических параметров, что отличает молекулярные и кристаллические сообщества. Молекулярная часть чрезвычайно разнообразна и включает все возможные химические производные графеновых доменов. Поскольку последние являются топохимическими полимишениями [24], количество полипроизводных практически бесконечно. Тем не менее, их можно разделить на два структурно различающихся подкласса, а именно, подкласс sp^2 ожерельевых молекул графена, только краевые атомы доменов которых участвуют в химических реакциях [25] (Рис. 1б), и подкласс sp^3 молекул графена, в химической модификации которых участвуют не только краевые атомы графеновых доменов, но и атомы в их базисных плоскостях [26,27] (Рис. 1в). Помимо упомянутых выше наиболее важных членов семейства графенов, существуют еще графеновые пленки [21,23]. Однако эти пленки являются объектами ограниченных лабораторных исследований и в дальнейшем рассматриваться не будут.

Высокая привлекательность использования графена в современной высокой технологии основана на исключительных свойствах его

кристалла [23] и молекул [14,28]. Читатели, интересующиеся данным вопросом, могут обратиться к вышеуказанным монографиям. Однако практическая реализация этого замысла с первых шагов столкнулась с трудностями. Так, возникло понимание того, что молекула графена и кристалл графена – совершенно разные объекты, что вынудило разделить отношение к графеновому материалу на две части, обеспечивающие низкопроизводительные (low performance) (НП) и высокопроизводительные (ВП) технологии, расширив сроки внедрения соответствующих технологий, которые исчисляются десятилетиями [19]. Основная проблема состоит в производстве графенового материала. Очевидно, что скотч-отслаивание слоев графита нельзя всерьез рассматривать как источник массового производства графена для ВП технологии. С другой стороны, производство молекулярного графена для НП технологий, потребность в котором реализовывалась в основном в химических лабораториях, было связано с наличием исходного продукта в виде природного графита, нуждающегося в расщеплении на наноразмерные листы. Лучшим способом достижения поставленной задачи, предложенным химиками, является окисление графита [29], и сотни химических лабораторий по всему миру занимаются разработкой наиболее эффективных и малозатратных методов массового производства оксида графена (GO) (см. обзоры [30-38]). Оксид графена является разновидностью sp^3 графена, в то время как при анализе применения этого материала, которое все это время бурно развивалось, было обнаружено, что не sp^3 GO, а восстановленный оксид графена (rGO) во многих случаях был намного эффективнее и интереснее. Это открытие открыло путь для восстановления ранее синтезированного GO, переводя его в желаемый rGO. И снова сотни химических лабораторий были поглощены разработкой эффективного и недорогого графенового продукта rGO [39]. Полная технологическая цепочка выглядит обычно следующим образом:

*наноструктурированный графит ↔ оксид графена
↔ восстановленный оксид графена*

Схема 1

Здесь знак ↔ означает, что представленные преобразования попарно обратимы. В то же время стало очевидным, что стимулированные бурным

развитием графеники, старые аморфные sp^2 углероды переживают пересмотр своей истории. Так, оказалось, что Схема 1 реализована в Природе при формировании пунгитовых месторождений углерода миллионы лет назад [40]. То же касается углей и антраксолитов [41], углеродных оболочек кремнезема [42] и других полезных ископаемых и т.д. Помимо этого, за последнее столетие промышленность разработала технологии многотоннажного производства синтетических аморфных sp^2 углеродов, таких как сажа, активированный уголь, углеродные наполнители резины и др. [43]. Было обнаружено, что в основе всего этого углеродного природного богатства лежат rGO, различающиеся по химическому составу, форме и размеру графеновых доменов [44]. Более того, человечество, само того не осознавая, знакомо с этим телом с первого костра, с первой лопаты угля, брошенной в топку, с первого наполнителя колесных покрышек, с первого... и это перечисление можно продолжить, долго не останавливаясь. Пепел сгоревшего костра, залежи природного угля, синтетический черный углерод и, наконец, лабораторный продукт химического восстановления окисленного наноразмерного графита – вот краткий перечень уникального материала, который известен как sp^2 аморфный углерод, базовой структурной единицей (БСЕ) которого является многоатомная молекула, которая подобна базовым единицам rGO. Таким образом, возвращаясь к началу истории, в руках материаловедов возрождается простейший способ получения огромного количества rGO путем сжигания пищевых отходов [45]. В отличие от rGO, GO не существует в природе. Причина этого будет прокомментирована в конце этой статьи. А пока лишьпомним, что химический синтез является единственным источником этого продукта.

В заключение этого раздела на Рис. 1 с помощью модельных графеновых структур представлена визуализация реализации процессов, отвечающих Схеме 1. Прямоугольный фрагмент медовых сот на Рис. 1а, образованный пятью бензоидными, расположенными вдоль кресельного и зигзажного краев фрагмента, состоящий из 66 атомов (C_{66}) – ниже графеновый домен (5,5) NGr– открывает представленную коллекцию. Уплотненные молекулы $C_{66}O_4H_6$ и $C_{66}O_4H_{10}$ на Рис. 1б представляют собой этот домен в кольце гетероатомных ожерелий, возникших в процессе

его дериватизации, затрагивающей только краевые атомы углерода домена [25]. Эти модели, типичные для многочисленных rGO, хорошо согласуются с БСЕ шунгитового углерода и антраксолита [41, 46], соответственно. В отличие от них, вспухшая молекула $C_{66}O_{36}H_4$ на Рис. 1с представляет собой результат дериватизации не только краевых, но и базисных атомов графенового домена и является собой одной из возможных моделей разнообразных GO [27].

Молекулы графена обоих типов в свободном состоянии в природе не существуют и, будь то природного или синтетического происхождения, проявляют себя только в составе углеродных аморфных твердых тел. Эти тела имеют сложную многоуровневую структуру [40,41], которая схематично представлена на панели **A** Рис. 2.

Общая картина в левой части панели типична для аморфных sp^2 rGO. Как видно, отдельные БСЕ сначала укладываются друг на друга, образуя стопки. Эти стопки агломерируются, образуя твердое тело с сильно варьируемой пористостью, выделяя при этом ограниченные области с более низкой пористостью (глобулы). Тримя основными структурными параметрами этих твердых тел являются линейный размер их БСЕ, L_a , толщина стопок, L_s и расстояние между слоями БСЕ в стопках, d . Общий мотив rGO сохраняется и в случае GO. Как и в прежнем случае, БСЕ GO укладываются в стопки, которые, в свою очередь, агломерируя далее, обеспечивают формирование твердого материала различной пористости. Однако, будучи вспученными графеновыми молекулами sp^3 конфигурации, БСЕ GO отстоят друг от друга в стопке на более чем в два раза большее расстояние d [31,47]. Представленные на Рис. 2 четырехслойные стопочные структуры rGO и GO основаны на молекулах $C_{66}O_4H_6$ и $C_{66}O_{36}H_4$ (см. Рис. 1b и 1d), рассматриваемых в качестве БСЕ моделей соответствующих твердых тел. Межслоевое расстояние d минимально в обоих случаях, составляя 0.34 нм и 0.72 нм, соответственно, отвечая соприкосновению вандер-ваальсовых диаметров атомов углерода, расположенных в соседних слоях. Представленные стопочные структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными для шунгитового углерода [41] и твердого GO [48]. Обращает на себя внимание разница в изображениях, соответствующих видам сверху стопок rGO и GO, свидетельствующая о совершенно разной сетевой конфигурации соответствующих ковалентных C-C связей, являющихся sp^2 связями в rGO и sp^3 в GO.

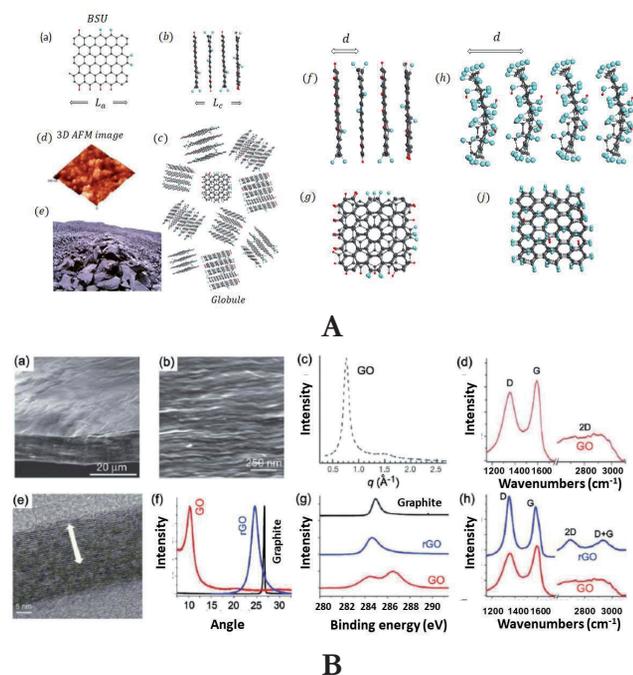


Рис. 2. А. (а,б) - Индивидуальная БСЕ и четырехслойная стопка БСЕ, относящиеся к rGO. (с) - Стопочная глобула rGO. (d) - Общий вид AFM изображения шунгитового углерода. (е) - Шунгитовое месторождение в Карелии. (f, g) - Вид сбоку и сверху на стопку rGO соответственно. (h, j) - То же для GO стопки, соответственно.

В. SEM изображения сбоку бумаги GO толщиной 10 мм с низким (а) и высоким (b) разрешением. (с) - Рентгенограмма образца бумаги GO. (d) - Спектр комбинационного рассеяния типичной бумаги GO. (е) - TEM изображения поперечного сечения стопок в пластинках rGO. (f) - Рентгенограммы порошков графита, GO и rGO. (g) - XPS тестирование пластинок rGO. (h) - Спектры комбинационного рассеяния rGO (синий) и GO (красный).

2.1. ПРАКТИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА С ГРАФЕНОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Надежное технологическое применение любого материала требует наличие обязательного сертификата индивидуальных характеристик последнего. В частности, в случае обсуждаемых аморфных материалов оба вещества представляют собой черные похожие порошки. Многочисленные тщательные лабораторные анализы GO позволили наполнить сертификат этого материала реальным содержанием, которое представлено первой строкой панелей на Рис. 2В. [31,35]. Данные, относящиеся к rGO,

приведены на панелях второй строки рисунка. Как видно, данные панелей В(а), В(б) и В(с) ясно демонстрируют слоистую структуру обоих твердых тел, ожидаемо более волнистую в случае GO. Данные порошковой рентгенографии на панели В(г) подтверждают примерно двукратную разницу в межслоевом расстоянии твердых веществ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия на панели В(д) убедительно показывает изменение химического состава твердых веществ, вызванное вкладом кислорода вклад, сравнимым в случае GO с углеродным. Эти данные, вместе взятые, убедительно свидетельствуют о том, что rGO и GO представляют разные материалы. Однако, когда мы смотрим на Рис. 2В(б), наступает момент истины, поскольку наблюдаемая идентичность спектров комбинационного рассеяния (КР) рассматриваемых двух твердых тел вступает в резкое противоречие с сделанным выше выводом. Как известно, спектроскопия комбинационного рассеяния высоко чувствительна к структуре и химическому составу исследуемого объекта [49]. Соответственно, наблюдаемое сходство следует рассматривать как выдающееся спектральное явление, требующее тщательного рассмотрения.

Ситуация существенно осложняется тем, что характерный дублет D-G-полос КР широко используется в графенике в качестве экспресс-анализа, устанавливающего принадлежность исследуемого материала к семейству графеновых материалов [50]. Не оспаривая принадлежность GO к графеновым материалам, не следует тем не менее считать наблюдаемое сходство спектров КР простым совпадением. Более того, это обстоятельство приводит к ряду нежелательных результатов, касающихся практического применения материалов. Технолог, не умеющий различать rGO и GO методом экспресс-анализа спектров КР, не может гарантировать выполнение как минимум двух обязательных требований: 1. Отсутствие обратимого превращения rGO и GO в процессе производства и хранения конечного продукта и 2. Отсутствие токсичности конечного продукта. Это жизненно важно при использовании rGO или GO в производстве различных медицинских препаратов [51-53] и вакцин [54]. Достаточно напомнить, что БСТ rGO – стабильные, или спящие, радикалы [55], которые могут возобновить свою активность в любой момент под действием окружения, в

то время как GO полностью дезактивирован. Это также имеет большое значение, например, в случае использования гидрогелей на основе углерода в производстве литиевых аккумуляторов [56]. Понятно, что процессы $rGO \leftrightarrow GO$ сильно влияют на эффективность устройств и срок их годности.

Чтобы иметь возможность предотвращать и прогнозировать возможные негативные последствия практического применения rGO и GO, мы должны ответить на следующий вопрос: "Чего мы еще не знаем о rGO и GO, что объясняло бы причины идентичности спектров КР двух веществ, совершенно различных как по строению, так и по химическому составу?" Как оказалось, концепция DT позволяет получить ответ на этот вопрос [25,57,58].

3. ОБЩИЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ

Впервые использованное недавно [59], противопоставление концепции DT стандартному молекулярному моделированию показало высокую эффективность первой для решения сложных задач. Естественно было обратиться к нему в поиске причины идентичности спектров КР rGO и GO и нахождения способа раскрытия этой тайны. Рассмотрим концепцию DT, следуя **Схеме 2.**

Цифровые двойники → Виртуальное устройство → ИТ-продукт.

Схема 2

Здесь цифровые двойники представляют набор молекулярных моделей, виртуальное устройство – носитель выбранного программного обеспечения (ПО), ИТ-продукт – результаты вычислений, относящихся к ЦД в свете исследуемого ПО. Качество ИТ-продукта во многом зависит от того, насколько широко и глубоко спроектированные ЦД охватывают знания об изучаемом объекте и насколько виртуальное устройство адекватно его особенностям. Очевидно, большой набор соответствующих ЦД, в данном случае до нескольких сотен, каждая из которых состоит из N атомов (до 264), может позволить удовлетворить первое требование. Что касается виртуального устройства, то оно не должно противоречить природе объекта

и выполнять квантово-химические расчеты, обеспечивающие установление равновесной структуры проектируемых ЦД и получение их спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, обусловленных $3N$ колебательными модами. Только полуэмпирические программы, основанные на приближениях Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT), могут справиться с таким объемом громоздких квантово-химических расчетов. Однако радикальная природа большинства rGO и GO, превращающая их ЦД в электронные системы с открытой оболочкой, заставила полностью отказаться от программ на основе DFT и обратить внимание только на программы, основанные на неограниченном приближении Хартри-Фока (UHF). В проведенных исследованиях [25,57,58] использовалось виртуальное устройство HF SpectroDyn [60].

3.1. АЛГОРИТМ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ ДИЗАЙНА ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ

Как было сказано ранее, как rGO, так и GO являются полипроизводными обнаженных графеновых доменов. Если предположить, что все атомы домена эквивалентны (например, 66 атомов домена (5,5) NGr), то число производных с участием n атомов углерода составляет число комбинаций по n из общего числа атомов N . Так, при $n = 18$ и $N = 66$ это число превышает миллион. И эта ситуация повторяется на каждом последующем шаге реакции по n . Выделить необходимую структуру из этого огромного количества изомеров невозможно. Положение спасает то, что, в действительности, атомы домена не эквивалентны, что является проявлением его радикальной природы, проявляющейся в наличие у домена N_D эффективно не спаренных атомов, отражающих меру суммарной спиновой плотности домена [61]. UHF расчеты позволяют определить как значение N_D , так и его фракции, относящиеся к каждому атому углерода, $N_{D,A}$ что дополняет атом очень важным количественным параметром. Этот параметр, называемый атомной химической восприимчивостью (АХВ), практически совпадает со свободной валентностью атома и определяет его химическую активность. Значение параметра зависит от длины соответствующей ковалентной связи С-С [62]. Что касается связей $\text{sp}^2\text{C-C}$, АХВ равна нулю, пока длина связи не превысит критическое значение $R_{\text{crit}} = 1.395 \text{ \AA}$.

Как оказалось, обычно UHF рассчитанные длины связей графенового домена заполняют интервал 1.322-1.462 \AA . Относительное число связей, длина которых превышает R_{crit} , составляет 62% от общего числа связей. Отвечающая этому числу удлинненных связей радикализация графенового домена описывается полным числом эффективно неспаренных электронов N_D .

Очевидно, атомы с максимальным значением $N_{D,A}$ будут первыми атомными мишенями, вступающими в любую химическую реакцию. Так возник АХВ алгоритм спиновой плотности [63], позволяющий устанавливать главную мишень последовательных стадий реакции по анализу значений АХВ высокого ранга в выходном файле. Схематически действие алгоритма показано на **Рис. 3** на примере гидрирования домена (5,5) NGr. На Рис. 3а представлена типичная АХВ карта-изображение, представляющая собой распределение $N_{D,A}$ по 66 атомам домена

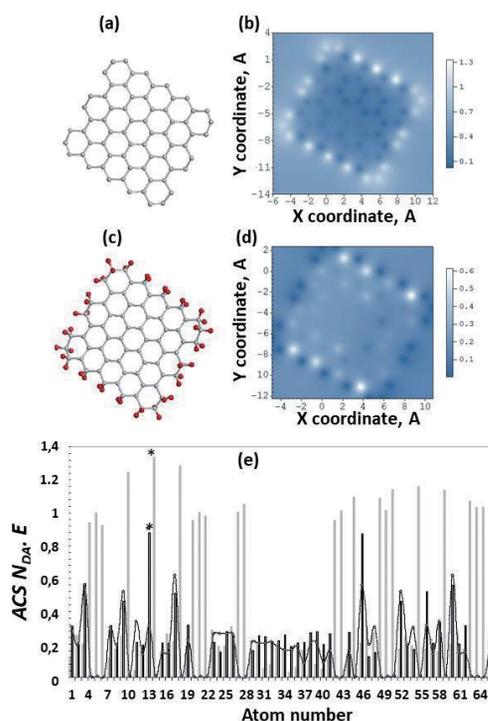


Рис. 3. Равновесные структуры обнаженного домена (5, 5) NGr (C_{66}) (a), домена (5, 5) NGr в озерелье водородных пар на каждом крайном атоме углерода ($C_{66}H_{44}$) (c), и АХВ карты-изображения $N_{D,A}$ по атомам в реальном пространстве (b, d), а также по номеру атома в выходных файлах (e). Светло-серая и черная гистограммы отображают АХВ данные для молекул C_{66} и $C_{66}H_{44}$ соответственно. Масштабные линейки представляют значения $N_{D,A}$ UHF AM1 расчеты.

(5,5) NGr. Оборванные валентные связи краевых атомов домена не закрыты, и эта карта представляет собой типичный химический портрет любого обнаженного графенового домена и демонстрирует исключительную роль его краевой области. В то же время значения АХВ в базисной плоскости составляет в среднем $\sim 0.3 e$, так что базисную плоскость не следует сбрасывать со счетов, когда речь идет о химической модификации домена. Абсолютные значения N_{DA} для (5,5) NGr, показанные светло-серой диаграммой на Рис. 3e, четко демонстрируют 22 краевых атома, включающих 2×5 zig и 2×6 ach с самыми высокими значениями N_{DA} , обозначая, таким образом, периметр как наиболее активное химическое пространство домена, атомы которого вступают в химическую реакцию последовательно один за другим в первую очередь. Первый акт реакции происходит на атоме 14 (см. отмеченный звездочкой светло-серый график на Рис. 3e) в соответствии с N_{DA} самого высокого ранга в выходном файле. На следующем шаге реакции также участвует краевой атом, и это продолжается до тех пор, пока либо все краевые атомы не будут вовлечены, либо некоторые из базовых атомов не вступят в игру. В случае гидрирования домена (5,5)NGr все первые 44 шага, сопровождающиеся присоединением пары водородных атомов ко всем 22 краевым атомам, определялись высокоранговым списком N_{DA} , в котором краевые атомы занимали первое место [26]. Полученная таким образом молекула $C_{66}H_{44}$ с водородным ожерельем показана на Рис. 3e вместе с соответствующей АХВ картой на Рис. 3d, которая показывает превращение ярко светящихся краевых атомов на Рис. 3b в темные пятна. Добавление двух атомов водорода к каждому из краевых полностью насыщает валентность последнего, что приводит к обнулению значений N_{DA} , что хорошо видно на Рис. 3d. Таким образом, химическая активность смещается на соседние атомы базисной плоскости. Кривая на Рис. 3e показывает распределение свободной валентности по атомам молекулы в базисной плоскости (подробности см. в [61]). Как видно на рисунке, гидрирование базисной плоскости начинается на атоме 13, отмеченный звездочкой на черной диаграмме на Рис. 3e. Очевидно, что порядок, в котором атомы углерода вступают в пошаговую игру, зависит от химического реагента, условий фиксации графенового домена, а также

от доступности атомов базисной плоскости сверху и/или снизу. Эти вопросы подробно обсуждаются применительно к гидрированию и окислению домена (5,5) NGr в работах [27,28].

После завершения полной реакции присоединения, как краевые, так и базисные атомы углерода sp^2 исходных доменов, прежде валентно не насыщенные, становятся полностью валентно насыщенными, или sp^3 гибридованными. Это приводит к серьезной трансформации ранее плоской бензойной структуры rGO, превращая ее в рифленую циклогексаноидную структуру GO, что хорошо видно на видах сверху на Рис. 2A(g) и A(j).

Имея общее представление о механизме химической модификации графеновых доменов и оставаясь при допущении, что эта модификация представляет собой последовательность шагов, выбор мишеней в каждом из которых подчинен АХВ алгоритму спиновой плотности, мы получаем уникальную возможность для проектирования ЦД, направленных на получение ответов на вполне определенные вопросы. Именно такой подход, недавно примененный к rGO и GO, позволил раскрыть секрет идентичности спектров КР этих твердых тел [57,58]. Рассмотрим пошаговое решение этой задачи с точки зрения концепции ЦД.

4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ rGO И GO В КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ

Эксклюзивность ситуации со спектрами КР rGO и GO заставляет ответить на несколько вопросов, а именно:

- Является ли идентичность спектров следствием химического состава?
- Является ли идентичность спектров структурным эффектом?
- Есть ли другая причина такого эффекта?

Понятно, что ответы на эти вопросы затрагивают глубинную сущность обоих оксидов, каждый из которых представляет собой широкий класс веществ. Ответы на эти вопросы нельзя получить эмпирически. Напротив, очевидно, что широкая химическая и структурная модификация ЦД позволяет найти ответы на первые два вопроса, после чего можно будет либо отменить третий, либо искать новые пути

ответа на него. Рассмотрим, как это было сделано в рассматриваемом случае. Для упрощения дальнейших рассуждений мы классифицируем rGO и GO либо как полихромные, либо как монохромные объекты. Полихромность связана с разнообразием содержания гетероатомов помимо углеродного, что характерно для реальных продуктов. Монохромность будет использоваться для ограничения гетероатомного содержания продуктов до одноатомного или до специальных химических групп. Итак, в соответствии со Схемой 2 ЦД представляют собой широкий спектр моделей как отдельных BCE rGO и GO, так и их стопок разного состава и разных размеров. Цифровое устройство представляет собой квантово-химическое программное обеспечение, реализующее приближение Хартри-Фока в обеих версиях неограниченного (UHF) и ограниченного (RHF) приближения. ИТ-продукт представляет собой полностью оптимизированную структуру ЦД, с одной стороны, и виртуальные однофононные спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, с другой.

4.1. rGO В СВЕТЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ БЛИЗНЕЦОВ

Были рассмотрены два набора спроектированных ЦД. Первый включает rGO ЦД, базирующиеся на одном и том же графеновом домене (5,5) NGr, но отличающиеся содержанием гетероатомного ожерелья. Ожерелья бывают монохромными, состоящими из атомов водорода или кислорода, а также только из гидроксильных или карбоксильных групп, и полихромными, когда химический состав ожерелий смешан. На Рис. 4 представлен набор ИК-спектров и КР спектров нескольких rGO ЦД. На протяжении всей статьи виртуальные спектры представляют собой вертикальные отрезки, свернутые по Гауссу с полушириной 10 см⁻¹. Высота (интенсивность) отрезков нормирована по максимальному значению в каждом спектре. Поскольку количество колебательных мод, составляющих рассматриваемые спектры, слишком велико, избыточная тонкая структура, статистически подавляемая на практике, перекрывается линиями тренда, усредненными по 50 шагам фильтрации по 0.003±0.010 см⁻¹ каждый. Рисунок расположен на фоне, образованном изображениями равновесных ЦД структур, подробное изучение

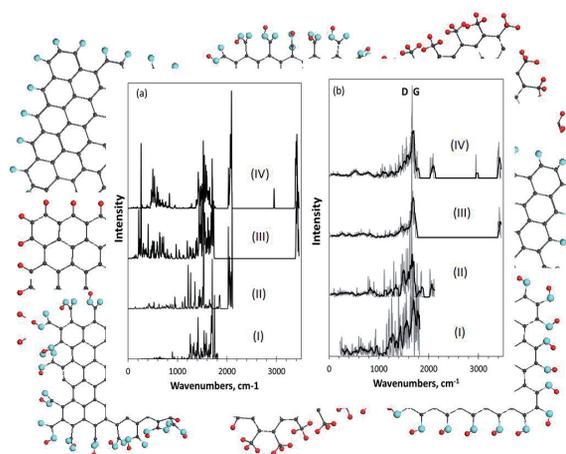


Рис. 4. Виртуальные колебательные спектры однофононного ИК-поглощения (a) и комбинационного рассеяния (b) (серые кривые) ожерельевых молекул графена на основе домена (5,5) NGr, представляющих собой гидрид графена C₆₆H₂₂ (I) и три восстановленных оксида графена C₆₆O₂₂ (II), C₆₆(OH)₂₂ (III) и C₆₆(COOH)₁₈ (IV). Оригинальные спектры сопровождаются линиями тренда (черные кривые), соответствующими 50-точечной линейной фильтрации. Виртуальный спектрометр HF Spectrodyn. UHF AM1 расчеты.

которых обсуждается в других работах [25,57]. Вычислительный цикл завершает сравнительный анализ полученных расчетных данных, который приводит к следующим выводам, имеющим важное значение для виртуальной аналитики rGO.

- Атомы углерода графеновых доменов rGO и гетероатомы их ожерелий вносят совершенно разный вклад в оптические колебательные спектры: колебания первых, в основном, отвечают за спектры комбинационного рассеяния, а ИК-спектры отнесены к колебаниям гетероатомов ожерелий.
- Виртуальные ИК-спектры на Рис. 4a представляют хорошо различимые спектральные признаки монохромных rGO, обусловленные присутствием атомарного водорода и кислорода, а также гидроксильных и карбоксильных в соответствующих ожерельях rGO.
- Виртуальные ИК-спектры полихромных rGO в целом, сохраняют суперпозиционный характер спектральных характеристик, хотя и не позволяют количественный анализ химического состава ожерелий, что связано с доменно-стимулированным влиянием

гетероатомов друг на друга.

- Виртуальные результаты, примененные к эмпирическим ИК-спектрам аморфных sp^2 углеродов, показали, что состав ожерелий их БСЕ включает, в основном, атомы водорода и кислорода. Разнообразие возможных составов водород- и кислородсодержащих групп, в основном, последних, определяет широкую вариабельность эмпирических ИК-спектров этих твердых тел [46].
- ЦД состоят почти из сотни атомов, благодаря чему собственные векторы гармонических колебаний молекул включают многие сотни составляющих. Это делает характерное для молекулярной спектроскопии отнесение рассматриваемых колебательных мод к отдельным химическим связям неадекватным. Однако, как виртуальные, так и эмпирические ИК-спектры аморфных sp^2 углеродов сохраняют определенное сходство со спектрами малых молекул, что позволяет говорить о подборе тех или иных атомных составов при построении спектров поглощения. Эта особенность позволила предложить наборы групповых частот (НГЧ) наноразмерного rGO вместо групповых частот малых молекул [64], подразумевая возбуждение соответствующего набора валентных связей. Табличные НГЧ лежат в основе возможного экспресс анализа ИК-спектров rGO.
- Спектры КР рассматриваемых ЦД, часть которых представлена на Рис. 4*b*, в отличие от спектров ИК поглощения, больше похожи, чем различаются. Сходство, по-видимому, обеспечивается одним и тем же графеновым доменом (5,5) NGr исследуемых ЦД, а различие объясняется различным нарушением доменной структуры, вызванным соответствующими ожерельями [25,57]. Важнейшим характерной чертой этих спектров является отсутствие D-G-дублета, которая, в действительности, типична для rGO, как показано на Рис. 2*B(b)*. Таким образом, спектры КР монослойных rGO не имеют стандартного дублетного вида, а представлены широкой многопиковой полосой.

Ответом на эту неожиданность стало расширение набора рассматриваемых ЦД.

Естественно было обратиться к следующему элементу структуры аморфных rGO, касающемуся его стопочного уровня. К предыдущему набору ЦД, описанному выше, добавились двухслойные и трехслойные стопки ожерельевых графеновых молекул на основе прежнего домена (5,5) NGr, а также отдельные молекулы на основе расширенных доменов (9,9) NGr и (11,11) NGr. Основные результаты, полученные для этой группы ЦД, представлены на Рис. 5. Как и ранее, рисунок размещается над набором соответствующих используемых ЦД.

Спектр КР на Рис. 5*a* принадлежит ЦД, представляющему БСЕ синтетического rGO, полученного в процессе теплового взрыва (TE-rGO) [46,65]. Последний отличается от референтного спектра (5,5) NGr (см. спектр на Рис. 5*b*) не только наличием сложного ожерелья, но и вдове большим размером домена. Как видно из рисунка, спектр комбинационного рассеяния этого ЦД резко меняется, отражая трансформацию

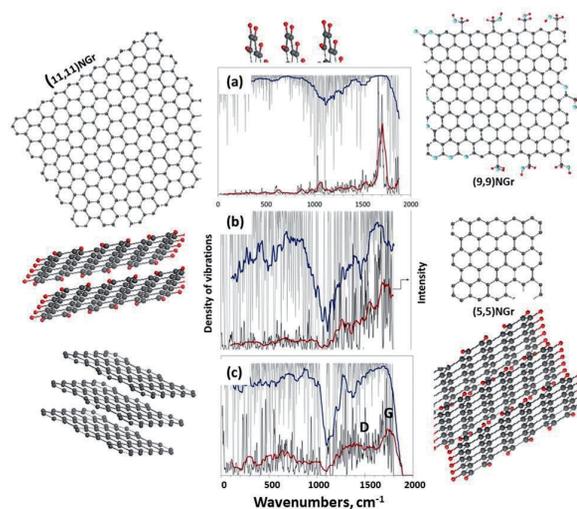


Рис. 5. Виртуальные колебательные спектры (светло-серые), а также спектры однофононного комбинационного рассеяния (серые) цифровых двойников с разным размером графеновых доменов и разной упаковкой доменов. (а, б) - Однослойный TE-rGO с БСЕ на основе домена (9,9) NGr ($C_{192}O_{19}H_{44}$) и обнаженный домен (5,5) NGr (C_{66}), соответственно; (с) - Два слоя гидрированного домена (5,5) NGr ($C_{132}H_{44}$). Оригинальные кривые плотностей колебаний и спектры КР сопровождаются линиями тренда, соответствующими 50-точечной линейной фильтрации, темно-синего и красного цвета, соответственно. Виртуальный спектрометр HF Spectrodyn. UHF AM1 расчеты.

широкой многопиковой полосы референтного ЦД в однополосную. Такая трансформация спектров КР повторяется и для ЦД с участием обнаженных и гидрированных доменов (9,9) NGr и становится более выраженной в случае обнаженных доменов (11,11) NGr [25]. Дело связано с типичным размерным эффектом в спектрах КР ковалентных веществ при изменении его статуса от молекулярно-аморфного на кристаллический [66,67]. Действительно, когда линейный размер доменов достигает и/или превышает $L_{ph} \sim 15$ нм, что составляет длину свободного пробега высокочастотного оптического фонона G кристалла графена [68], динамика доменов приобретает характерные черты кристаллического поведения и спектры комбинационного рассеяния имеют тенденцию принимать однополосный вид в пользу полосы G, соответствующей асимметричным sp^2 -C-валентным колебаниям, предельный случай которых представлен узкой полосой G-фонона в кристалле графена.

Как видно из Рис. 5с, в КР спектре двухслойного гидрированного домена (5,5) NGr отчетливо проявляется дублет D-G-полос. Это изменение формы спектра становится более заметным при замене двухслойного ЦД трехслойным. Таким образом, проведенный ЦД-анализ показал, что характерная стандартная структура D-G-дублета спектров КР rGO является следствием его стопочной структуры. Тщательный анализ показал [25,57], что эта особенность является следствием еще одной уникальной характеристики углерода. Это связано с тем, что расстояние между соседними слоями в графитоподобных структурах равно ван-дер-ваальсову диаметру атома углерода и составляет ≈ 0.335 нм. Расстояние намного больше стандартного размера одиночной ковалентной sp^2 -C-связи, равного 0.153 нм, так что неспаренные электроны атомов углерода в базисных плоскостях графеновых доменов соседних слоев не могут быть связаны, в то время как сами атомы контактируют друг с другом. В то же время колебания атомов углерода не ограничены в пространстве, благодаря чему происходят внеплоскостные смещения навстречу друг другу, которые поддерживаются возникновением особых внеплоскостных фононов в многослойном кристалле графена [69-

72], что стимулируют появление динамически стимулированных sp^3 -C-связей между слоями графеновых доменов [25]. Соответствующие внеплоскостные колебания приводят к появлению широкой полосы в спектре стопки наноразмерных графеновых доменов, которая находится на месте достаточно узкой D-полосы многослойного кристалла графена [69]. Таким образом, дублет полос D-G аморфных sp^2 углеродов является признаком, маркирующим стопочную структуру вещества. Очевидно, что интенсивность полосы D будет возрастать с увеличением количества слоев в стопке, что было подтверждено эмпирически в случае антраколитов [73].

Таким образом, отвечая на поставленные в начале раздела вопросы, можно констатировать следующее. Стандартная форма спектров комбинационного рассеяния rGOs имеет структурное происхождение и является следствием стопочной структуры твердого тела. Полосы D и G обусловлены валентными колебаниями sp^3 -C- и sp^2 -C-связей, соответственно. При этом sp^2 -C-связи составляют основной структурный массив графеновых доменов rGO, а sp^3 -C-связи стимулируются внеплоскостными смещениями атомов соседних слоев навстречу друг другу и имеют динамический характер.

4.2. GO в свете концепции цифровых близнецов

Цифровые двойники первого подхода. Цифровые двойники GO1 и GO2 были спроектированы с попыткой реализовать в своей структуре всю доступную к тому времени информацию о химическом составе реального GO [27]. За основу синтеза был взят домен (5,5) NGr, первая стадия которого с привлечением краевых атомов домена сопровождалась последовательным учетом присоединения одиночных атомов кислорода, гидроксильных и карбоксильных на каждом шаге. После оценки энергии связи (ЭС) каждого присоединения в отдельности выбор полученных производных графеновых доменов был сделан в пользу конфигурации с наибольшей ЭС. АХВ наибольшей величины для этой производной устанавливала номер атома-мишени следующего шага окисления. Этот процесс продолжался в 22 шагов, в результате которых образовалась ожерельевая графеновая молекула $C_{66}O_{22}$, а окисление

переместилось затем в базисную плоскость. Каждый следующий шаг этого процесса рассматривался как выбор между вовлечением sp^2C-C связи графенового домена в образование либо эпоксидной группы C_2O , либо раскрытием связи с добавлением двух гидроксильных групп с образованием композиции $C_2(OH)_2$. Кроме того, контролировалось посадка гетероатомов сверху или снизу в случае GO1 и только сверху в случае GO2.

Виртуальные колебательные спектры этих ЦД представлены на **Рис. 6**. Последующее описание этих виртуальных спектров проводится в терминах наборов групповых частот (НГЧ) [58]. Глядя на спектры КР ЦД GO1 и GO2 на Рис. 6*b*, сразу замечаешь триплет интенсивных полос при $\sim 1760\text{ см}^{-1}$ (**I**), $\sim 1900\text{ см}^{-1}$ (**II**) и $\sim 2100\text{ см}^{-1}$ (**III**). Согласно табличным НГЧ, эти полосы следует отнести к валентным колебаниям sp^3C-C , sp^2C-C и $sp^2C=O$ связей, соответственно. Последние два отнесения безальтернативны, в то время как первое неоднозначно. Происхождение $sp^2C=O$ полосы **III** позволяет оценить неизбежный сдвиг виртуальных частот в этой области по отношению к экспериментальным [74], который составляет $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$. Как видно из Рис. 6*c*, применение этого сдвига к

экспериментальным спектрам реального образца (подробное описание продукта и его спектров см. в [75]) приводит к очевидному совпадению расчетных и экспериментальных спектров как ИК поглощения, так и комбинационного рассеяния. В последнем случае характерный эмпирический дублет полос D-G удобно перекрывает виртуальные полосы **I** и **II**, позволяя рассматривать виртуальные полосы **I-II** как потенциальные ЦД эмпирических полос D-G. Естественно, речь идет не о точных репликах, а о совпадении основных элементов структуры.

Несмотря на кажущийся успех в получении дублета полос **I-II** в виртуальных спектрах КР GO1 и GO2, остается главный вопрос об идентичности дублетов **I-II** и D-G. Как оказалось, вариация наборов ЦД позволяет получить ответ. По химическому составу и линейным размерам ЦД GO1 и GO2 хорошо согласуются с экспериментальными данными, так что их можно рассматривать как БСЕ реальных образцов GO. Их виртуальные КР спектры, представленные на Рис. 6*b*, еще в большей степени подтвердили правильность этого соответствия. Факт оказался неожиданным, но причины столь эксклюзивного поведения КР спектра остаются пока в тени. Кислородный состав ЦД GO1 и GO2 достаточно сложен, слишком полихромен, и не позволяет делать какие-либо выводы о причинах структурных особенностей спектров, кроме предположений. Очевидно, что монохромизация состава оксида может быть логичным шагом к преодолению этой полихромной трудности при решении спектральной загадки. Первая попытка была предпринята при замене сложных по составу ЦД GO1 и GO2 на более простой GO3. Виртуальный синтез последнего был осуществлен на основе того же домена (5, 5) NGr с участием только гидроксидов [27]. Как видно из Рис. 6*b*, монохромизация резко влияет как на ИК, так и на КР спектры. Что касается последнего, то в спектре КР этого оксида отчетливо наблюдается только полоса **II**, положение которой совпадает с положением такой же полосы в спектрах GO1 и GO2, в то время как полоса **I** резко размыта. Понимание того, что наличие полного дублета **I-II** в КР спектрах GO1 и GO2 обеспечивается содержанием в них кислородной полихромности, приводит к необходимости

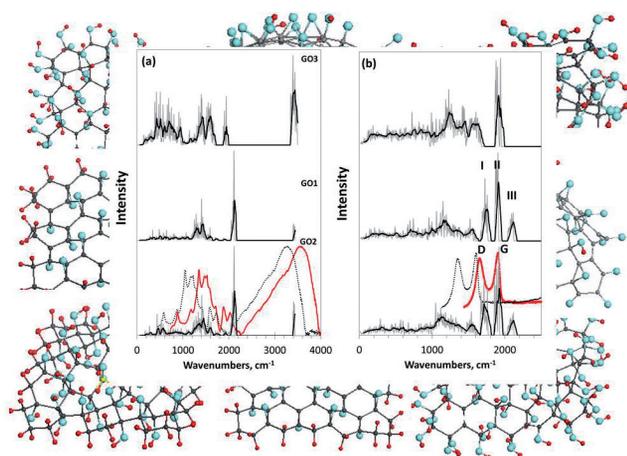


Рис. 6. Спектры виртуального однофононного ИК-поглощения (a) и комбинационного рассеяния (b) цифровых двойников GO1, GO2 и GO3. Графики спектров сопровождаются линиями тренда, соответствующими 50-точечной линейной фильтрации. Виртуальный спектрометр HF Spectrodyn. Расчеты RHF AM1. Красные и синие кривые представляют исходный и сдвинутый на 300 см^{-1} экспериментальный спектр GO, полученный компанией АкКо Лаб [75].

особого "разложения" последней для выделения той ее составляющей, которая определяет наличие обеих полос **I** и **II**. Реализовать такое разложение оказалось возможным с помощью специально сконфигурированного набора ЦД.

Цифровые двойники второго подхода. В основе ЦД этой группы по-прежнему лежит графеновый домен (5,5) NGr, но спроектированные ЦД отличаются при этом либо монохромным содержанием ожерелья вокруг краевых атомов домена (карбонильных и метиленовых), либо различным заполнением базисной плоскости (эпоксидными, либо гидроксильными группами) [58]. ИК и КР спектры этих ЦД по-разному реагируют на это воздействие. Что касается ИК поглощения, то замена карбонильного ожерелья на метиленовое приводит к резкому изменению спектров. В то же время спектры ЦД с одними и теми же ожерельями, в целом, сохраняли общий характер, хотя и находятся под довольно заметным влиянием событий, происходящих в базисной плоскости домена. Что касается спектров КР, то ни одно из монохромных ожерелий не отвечает за дублет полос **I-II**. То же самое относится и к гидроксильному покрытию базисной плоскости домена, в то время как эпоксидное покрытие непосредственно влияет на структуру этой области, хотя и воспроизводит только полосу **I**. Поскольку углеродный каркас ГО образован только sp^2 C-C ковалентными связями, естественно связать полосу **I** с валентными колебаниями именно этих связей. Что касается этих полос, то их своеобразное поведение в органических молекулах, обусловленное наличием атомов кислорода в структуре молекулы, было замечено еще 40 лет назад [76,77] и с тех пор постоянно обсуждается в литературе (см. [78-81] и ссылки в них). Эти полосы легко меняют свое положение и интенсивность в зависимости от места атомов кислорода в молекуле, от их числа, от присутствия тех или иных гетероатомов и т.д. Однако до сих пор дело не идет дальше констатации факта, как и попыток связать последние с наличием особых валентных связей. В случае обсуждаемых ЦД, являющихся кислородо-полиимишневными объектами, сама природа дает нам уникальный способ связать этот спектральный эффект со структурой валентных связей. Осуществляя виртуальный синтез полипроизводных графенового домена пошагово с использованием

алгоритма АХВ спиновой плотности, можно зафиксировать структурный состав ковалентных C-C связей, характерный для каждой стадии реакции.

Таким образом, ЦД GO4, полностью покрытый атомами кислорода, присоединенными к краевым атомам домена в виде карбониллов C=O и сопряженными с атомами базисной плоскости образованием эпоксидных групп C₂O, лучше всего объясняет появление полосы **I** и удовлетворяет большому содержанию кислорода в эмпирических ГО. Однако воспроизведение эмпирического спектра D-G-дублета виртуальным дублетом **I-II** еще не завершено и требует объяснения. Как было сказано ранее, положение полосы G безальтернативно указывает на ее отнесение к sp^2 C-C валентным колебаниям, что, в свою очередь, свидетельствует о наличии неокисленных атомов углерода и, следовательно, не затронутых присутствием кислорода ковалентных sp^2 C-C связей в реальных образцах ГО. Это означает, что sp^2 -в- sp^3 превращение, сопровождающее окисление оголенных графеновых доменов, является неполным. Как уже говорилось, алгоритм АХВ спиновой плотности позволяет отслеживать постепенное sp^2 -в- sp^3 преобразование структуры ковалентных связей углеродных каркасов ГО. Таким образом, для осуществления такого мониторинга потребовались ЦД третьего подхода. Они представляют собой производные пошагового окисления графенового домена (5,5) NGr от начального состояния, отвечающего sp^2 rGO (GO4₀₀, C₆₆O₂₂), которое касается окисления только краевых атомов базового домена (5,5) NGr, до полностью окисленного sp^3 GO4 (GO4₂₂, C₆₆O₄₄). Для полного покрытия 44-атомной базисной плоскости исходного домена эпоксидными группами потребовалось 22 шага [58].

Монохромные цифровые двойники ГО третьего подхода. Как было показано, расположение первой эпоксидной группы на базисной плоскости указанного выше sp^2 rGO (ЦД GO4₀₁) приводит к существенной перестройке не менее 20 связей исходного пула sp^2 C-C связей, что обусловлено ожидаемым удлинением связей при их преобразовании в sp^3 C-C связи. Подтверждая, что КР представляет собой спектральную характеристику

конфигурации С-С связей [25], КР спектр этого ЦД демонстрирует резкую реакцию на изменение структуры связей по сравнению с референтным ЦД GO4₀₀. Естественно, что подобное изменение КР спектра сопровождается появлением каждой следующей эпоксидной группы в составе GO4₀₀. Таким образом, при добавлении второй эпоксидной группы sp^2 -в- sp^3 преобразование связей в ЦД GO4₀₂ более выражено, и этот эффект усиливается с каждым следующим шагом. Поскольку наблюдаемое превращение структуры медовых сот из sp^2 -в- sp^3 сопровождается неизбежным механическим напряжением, компенсация последнего вызывает не только ожидаемое удлинение исходных sp^2 -С-С связей, но и значительное ее укорочение для предотвращения разрушения углеродного каркаса.

На Рис. 7 представлена заключительная стадия мониторинга реакции пошагового окисления ЦД GO4₀₀. Последние шаги реакции сопровождаются резким снижением значений АХВ, которые на 17-м шаге обнуляются. Одновременно резко уменьшается дисперсия длин связей Δl_{C-C} , что обуславливает заметное структурное упорядочение пула связей в ЦД GO4₁₇ по отношению к предыдущим. Распределение связей выявляет два типа связей, первый из которых относится к основному массиву одиночных sp^3 -С-С связей длиной 0.150 ± 0.001 нм, а второй состоит из пяти сильно укороченных двойных sp^2 -С-С связей длиной 0.135 ± 0.0001 нм. Очевидно, что появление этих аномальных двойных связей связано с необходимостью компенсировать накопленное механическое напряжение,

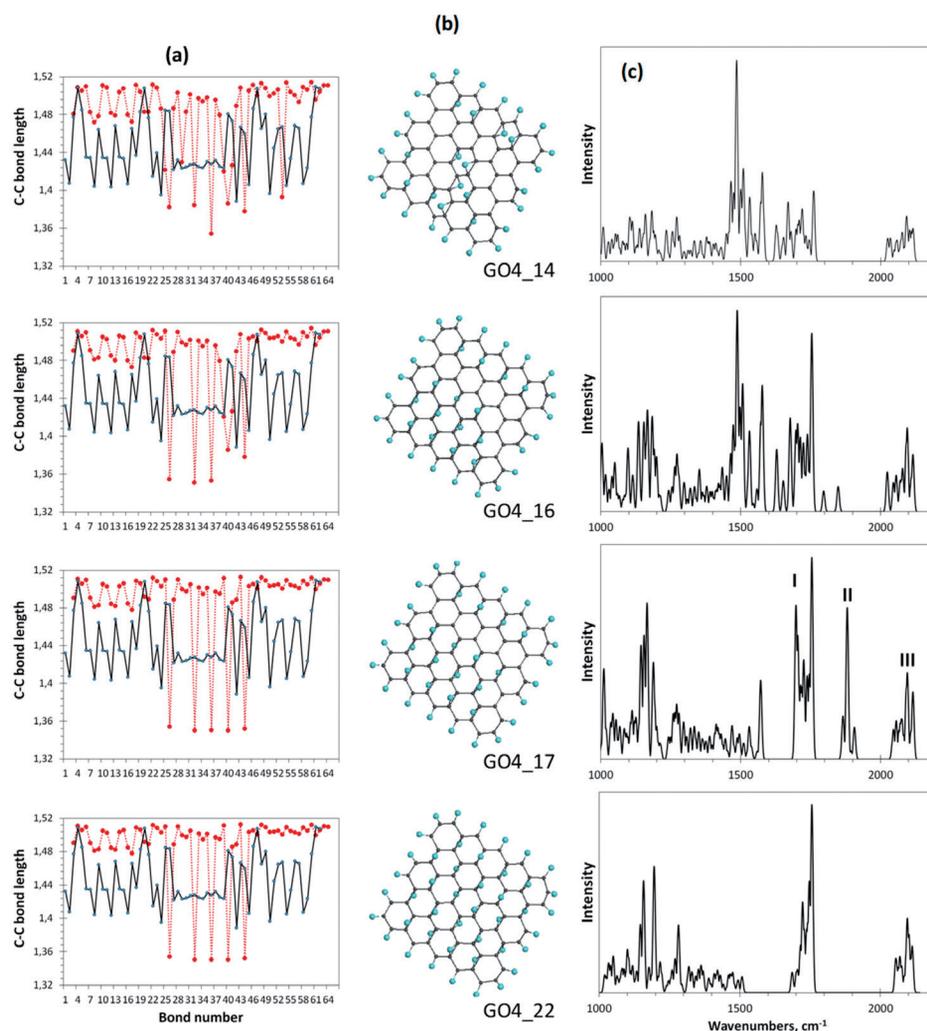


Рис. 7. Мониторинг sp^2 -в- sp^3 преобразования ковалентных С-С связей графенового домена на заключительных стадиях пошагового окисления атомов углерода в базальной плоскости GO4. *a* - Длины С-С связей соответствующего ЦД (референтная и текущая представлены черным и красным точечными кривыми, соответственно). *b* - Равновесная структура ЦД, *c* - Виртуальный КР спектр ЦД, Виртуальный спектрометр HF Spectrodup. Расчеты UHF AM1.

вызванное длинными одинарными связями. Однако укорочение sp^2C-C связей ниже $R_{crit} = 0.1395$ нм приводит к обнулению АХВ из-за резкой зависимости последней от длины соответствующей связи [66]. Поэтому появление укороченных sp^2C-C связей означает прекращение дальнейшей химической реакции, так как соответствующие атомы углерода не являются более химически активными мишенями, в результате чего окисление атомов базисной плоскости графенового домена остается незавершенным.

Как видно на Рис. 7с, на 17-м шаге присоединения эпоксидной группы к базисной плоскости одновременно с описанными выше структурными переходами происходит резкое изменение КР спектров. Спектр становится значительно более структурным, и в нем отчетливо фиксируется появление обеих полос I и II. Дальнейшее окисление можно провести вручную размещением эпоксидных групп на пяти оставшихся двойных sp^2C-C связях. Как видно из панелей Рис. 7, относящихся к ЦД GO4₂₂, распределение длин его C-C, все, включающие полный набор присоединенных эпоксидных групп, только sp^3 типа, практически не меняется по сравнению с предшествующим. Однако, прежние укороченные двойные sp^2C-C связи становятся одинарными sp^3 типа, вследствие чего полоса II из КР спектра ЦД GO4₂₂ исчезает. Таким образом, одновременный мониторинг пошагового синтеза оксида по пулу C-C связей и КР спектрам позволил сделать вывод, что дублет I-II полос в КР спектре оксида обусловлен установлением сбалансированной структуры упорядоченных sp^3 и sp^2C-C связей, которые сохраняют углеродный скелет наиболее устойчивым и неразрушаемым. Выполнение обоих требований сопровождается явной структурной упорядоченностью скелета по длинам связей, что проявляется в малой и практически исчезающей дисперсии длин sp^3 и sp^2C-C , соответственно.

Отнесение полос I и II в спектре КР GO4₁₇ к соответствующим особенностям их колебательных спектров заставляет нас вернуться к Рис. 5b и проверить, соответствуют ли представленным выше выводам виртуально синтезированные оксиды GO1 и GO3. Как

оказалось, оба ЦД соответствуют неполному окислению, которое из-за обнуления АХВ обрывается на 18-м и 38-м шагах размещения реагента на базисной плоскости исходного графенового домена, соответственно [27]. В обоих случаях этот шаг реакции сопровождается образованием нескольких укороченных sp^2C-C связей длиной 0.135 ± 0.0003 нм. Именно эти связи обуславливают появление полосы II в виртуальных спектрах GO1 и GO3, или полосы G в экспериментальных КР спектрах GO.

Таким образом, отвечая на вопросы, поставленные в начале раздела, можем констатировать следующее. Стандартная форма КР спектров GO имеет химическое происхождение. Полосы D и G обусловлены валентными колебаниями sp^3 и sp^2C-C связей, соответственно. При этом sp^3C-C связи составляют основной структурный массив графенового каркаса GO, а sp^2C-C связи являются результатом остановки окисления атомов углерода базисной плоскости. Соответственно, основной вывод об идентичности КР спектров rGO и GO состоит в следующем. Идентичность действительно имеет место и обусловлена одновременным присутствием sp^3 и sp^2C-C ковалентных связей в структуре rGO и GO. Именно это обстоятельство вызывает наличие дублета полос D и G в КР спектрах этих твердых тел, соответствующего возбуждению валентных колебаний этих двух типов связей. Однако, sp^2 (G) и sp^3 (D) компоненты этих дублетов в спектрах rGO и GO имеют разное происхождение. Так, в первом случае основной компонентной его КР спектра является G полоса, отвечающая основному массиву ковалентных sp^2C-C связей углеродного каркаса. Полоса D является проявлением стопочной структуры вещества и вызывается возбуждением динамически стимулированных sp^3C-C связей между углеродными атомами в соседних слоях стопки ВСЕ. В противоположность этому наличие D-G дублета полос в КР спектре GO является следствием характерной особенности его ВСЕ. Полоса D является главной компонентой спектра, отвечающей возбуждению основного структурного массива GO в виде его sp^3C-C связей. G полоса является следствием

невозможности 100%-го окисления атомов углерода базальной плоскости графенового домена ВСЕ вследствие особенностей химической физики графена. Более 400 ЦД, взятых вместе и подвергнутых исследованию на виртуальном спектрометре HF Spectrodyn, позволили прояснить природу этого исключительного случая совпадения КР спектров.

5. ОБСУЖДЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Заканчивая эту статью, попробуем ответить еще на два важных вопроса: почему рассмотренное нами исключительное спектральное явление не получило объяснения до сих пор, при условии, что теоретические подходы и моделирование в графенике приобрели такой масштаб, что превратили эту область материаловедения в почти виртуальную? И почему многочисленные симуляции не привели к столь успешной ЦД концепции?

С точки зрения автора, есть две причины, объясняющие сложившуюся ситуацию. Объясняя их, будем иметь в виду **Схему 2**, описывающую суть концепции ЦД. Итак, первая причина касается неправильного видения объекта или ЦД. Теоретики рассматривают rGO или GO с позиций кристалла графена, вне зависимости от наноразмерности их основных структурных единиц и, таким образом, не принимая во внимание какие-либо размерные эффекты. Результаты, полученные в рамках теории твердого тела, навязчиво предлагались для применения к реальным объектам. Достаточно упомянуть отношение интенсивностей D и G полос КР дублета I_D/I_G , широко используемого в условиях неослабевающего давления для определения дефектности и размера графеновых доменов [50,82,83], тем самым приписывая полосе D дефектное происхождение. Однако, как и ожидалось, при независимом определении этих структурных параметров связи между ними и отношением интенсивностей обнаружено не было [65]. Второй пример касается понимания идентичности КР спектров rGO и GO. Согласно теории [84], эта идентичность обусловлена практической идентичностью

графеновых доменов rGO и GO. Наличие более 50 ат% кислорода в последнем случае приводит к сдвигу широкой G полосы в спектре ОГ в коротковолновую область только на $\sim 14 \text{ см}^{-1}$. sp^2 -в- sp^3 преобразование ковалентных связей этих твердых тел не рассматривалось вообще. Вопрос о связи существования G-полосы с неполным окислением графенового домена в базисной плоскости GO и сохранением его неразрывной структуры также не рассматривался, как и роль стопочной структуры в происхождении полосы D в КР спектре rGO.

Квантовые химики пытались сохранить представление о наноразмерном объекте. Однако используемые расчетные программы в подавляющем большинстве случаев предусматривали использование твердотельных алгоритмов расчета кристаллов с периодическими граничными условиями, в связи с чем предлагаемые модели сводились к развернутым сверхячейкам. И физики, и квантовые химики в подавляющем большинстве не учитывали радикальную природу графенового домена и связанные с ним особенности. Это привело ко второй причине, касающейся виртуального устройства на Схеме 2.

Многоатомная природа моделей и/или соответствующих сверхячеек требовала использования быстрых и эффективных методов расчета. Были рассмотрены только два наиболее мощных полуэмпирических метода, основанные на приближении Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT). Так получилось, что развитие этих методов сопровождалось острой конкуренцией, в результате которой победили сторонники метода DFT (подробное обсуждение проблемы см. в [85] и ссылки там), а виртуальная графеника — это преимущественно DFT графеника. Однако приближение DFT, весьма эффективное в случае молекул с закрытой оболочкой, оказывается беспомощным при рассмотрении радикалов с открытыми оболочками. Что касается этой проблемы, то DFT мейнстрим согласился забыть о радикальных свойствах графена, тем самым открыв широкую дорогу для DFT-изации виртуальной графеники. Но использование неадекватного виртуального

устройства на Схеме 2 либо неизбежно приводит к некорректным результатам, либо не позволяет увидеть суть рассматриваемого процесса. Таким образом, DFT Spectrodyn, если он используется, не позволяет осуществлять управляемый виртуальный синтез ЦД требуемого качества и должен ограничиваться только ручной росписью. Это существенно искажает учет внеплоскостных смещений атомов углерода доменов соседних слоев и не позволяет детально отслеживать sp^2 -в- sp^3 преобразование ковалентных С-С связей. В результате загадка идентичности КР спектров rGO и GO для DFT прибора остается закрытой навсегда.

Эта беда касается не только рассматриваемого случая, но и всех результатов DFT, вслед за которыми затемнение физического и химического смысла изучаемых объектов привело к печальным результатам расширенной программы Graphene Flagship. Напротив, осознанное и контролируемое проектирование ЦД, адекватное виртуальное устройство и широкий сравнительный анализ полученных ИТ результатов, действительно, позволяют разобраться в запутанных проблемах, выявить такие скрытые особенности, как запрет на 100%-го окисления исходного графенового домена, заранее предусмотренное природой.

Предлагаемый анализ колебательных спектров rGO и GO основан на важном представлении о радикальной природе обнаженных графеновых доменов и rGO. Многие копия были сломаны в дискуссиях, которые ставят под сомнение радикальную природу графеновых материалов. Автору хотелось бы надеяться, что вышеописанное исследование позволит отбросить последние оставшиеся сомнения и заставит исследователей по-новому работать с привычными для них материалами. Этот вывод напрямую касается различия природных форм углерода и кремния.

Оба элемента соседствуют в столбце таблицы Менделеева, не существуют в жидкой фазе, проявляют ряд сходных свойств в газообразном и твердом состоянии, но в то же время имеют ряд существенных отличий. Ограничиваясь твердым телом, отметим

такие важные моменты, как отсутствие у кремния графитоподобной структуры, в отличие от широко распространенного графита, относительно легкая доступность кубической формы твердого кремния, в отличие от чрезвычайно затрудненной в случае алмаза и широкое распространение кремнезема в природе в отличие от полного отсутствия окиси углерода. Эти и другие особенности пары кремний-углерод являются предметом дискуссий с древних времен. Однако объяснение возможных причин начало формироваться сравнительно недавно, что совпало с появлением графеники, что и послужило стимулом для широкого обсуждения этой проблемы. Все началось с фантома силицена и закончилось пониманием того, что причиной обсуждаемых отличий является запрет реализации sp^2 -гибридизации для атомов кремния, в отличие от углерода [14]. Кремний является только sp^3 элементом, а твердый углерод может существовать во всех трех формах гибридизации: sp^1 (см. о твердом ацетилене [86]), sp^2 и sp^3 . Установлено, что значительное увеличение размера атомов кремния и, соответственно, межатомных ковалентных расстояний Si-Si препятствует реализации sp^1 и sp^2 конфигураций атомов за счет исключительно высокой радикализации соответствующих атомных составов, оставляя возможность стабильного существование только для sp^3 формы

Основной структурной единицей кремнезема является кремнекислородный тетраэдр SiO_4 , структура которого идеально воспроизводит sp^3 гибридизацию атомов кремния. Напротив, углеродно-кислородный тетраэдр CO_4 крайне нестабилен, и даже в тех случаях, когда его образование предполагается, атом углерода находится в состоянии sp^2 гибридизации [87]. Это обстоятельство, а также заведомо очень жесткие условия образования алмаза (40 ГПа и 960-2000°C) [89] являются естественными и исключают возможность образования углеродного "кремнезема" или оксида алмаза. В отличие от sp^3 алмаза sp^2 графит широко распространен; однако оксида графита в природе не существует. Причина этого недавно была рассмотрена применительно к другому природному

углеродному материалу – шунгитовому углероду [40]. Было высказано предположение, что образование протяженного sp^2 материала определяется скоростью роста первичных углеродных ламелей. Домен графена растёт до тех пор, пока его краевые атомы не полностью терминированы окружающими гетероатомами, наиболее активными из которых являются атомы кислорода. Затормаживание роста и дальнейшее нахождение такой ламели в кислородсодержащей атмосфере, естественно, сопровождается окислением атомов, лежащих в базисной плоскости, сопровождающимся sp^2 -в- sp^3 преобразованием. Однако присутствие воды в качестве восстановителя [89], обычно сопровождающее графитовые отложения, приводит к восстановлению прежней sp^2 конфигурации, обусловленной удалением атомов кислорода из базисной плоскости. В течение длительного времени образования графита процессы окисления и восстановления стабилизируются, и последний выигрывает как более термодинамически выгодный. Оксид графита, отсутствующий в природе, получают только синтетически путем жесткого окисления измельченного графита в строго регламентированном технологическом цикле [30-38].

Такой длинный вывод был нужен для того, чтобы обратить внимание читателя, во-первых, на то, насколько важна допустимость sp^2 -в- sp^3 преобразования в жизни твердого углерода, и, во-вторых, на то, что оксид графена и восстановленный оксид графена тесная пара, тесно связанная этим преобразованием друг с другом. В этой статье мы показали, что именно это уникальное свойство структурной перестройки атомов углерода позволяет ответить на вопрос о причинах идентичности спектров КР исходного и восстановленного оксидов графена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Waffenschmidt S. Digital twin in the Industry 4.0: interview with a pioneer. [t-systems.com/de/en/newsroom/best-practice/issue 03](https://t-systems.com/de/en/newsroom/best-practice/issue-03), 2018.
2. Gelernter DH. *Mirror Worlds: or the Day Software Puts the Universe in a Shoebox—How It Will Happen and What It Will Mean*. New York, Oxford University Press, 1991, 256 p. ISBN: 0195068122, ISBN13: 9780195068122.
3. Piascik B, Vickers J, Lowry D, Scotti S, Stewart J, Calomino A. *Technology Area 12: Materials, Structures, Mechanical Systems, and Manufacturing Road Map*. Washington DC 20546, NASA Headquarters, 2010, 31 p.
4. Escorsa E. *Digital Twins: A Glimpse at the Main Patented Developments Barcelona Spain*. IALE Technologia, 2018, 12 p.
5. *Prepare for the Impact of Digital Twins by Gartner* <https://www.gartner.com/smarterwithgartner/prepare-for-the-impact-of-digital-twins/>.
6. Fei Tao. Digital Twin and Big Data Towards Smart Manufacturing and Industry 4.0: 360 Degree Comparison. *IEEE Access*, 2018, 6:3585-3593. DOI: 10.1109/ACCESS.2018.2793265.
7. *What is digital twin technology and why is it so important*. Forbes <https://www.forbes.com/consent/?toURL=https://www.forbes.com/sites/bernardmarr/2017/03/06/what-is-digital-twin-technology-and-why-is-it-so-important/>.
8. Bruynseels K, Santoni de Sio F and van den Hoven J. Digital Twins in Health Care: Ethical Implications of an Emerging Engineering Paradigm. *Front. Genet.*, 9:31. DOI: 10.3389/fgene.2018.00031.
9. Zborowski M. Finding Meaning, Application for the Much-Discussed "Digital Twin". *Journal of Petroleum Technology*, 2018, 70(6):26-32, doi: 10.2118/0618-0026-jpt.
10. Parrott A, Warshaw L. Industry 4.0 and the digital twin. Manufacturing meets its match. *Deloitte Insights*, 2017, <https://www2.deloitte.com/insights/us/en/focus/industry-4-0/digital-twin-technology-smart-factory.html>.
11. *Digital twins with potential by Siemens* <https://www.siemens.com/customer-magazine/en/home/industry/digitalization-in-machine-building/the-digital-twin.html>.
12. Rasheed A, San O, Kvamsdal T. Digital twins: Values, challenges and enablers from a modeling perspective. *IEEE Access*, 2020, 8:21980-22012, doi: 10.1109/ACCESS.2020.2970143.
13. Hartmann D, Van der Auweraer H. Digital Twins. In: Cruz, M., Parés, C., Quintela, P. (eds) *Progress in Industrial Mathematics: Success Stories*. SEMA SIMAI Springer Series, 2021, 5(1):3-17, doi: 10.1007/978-3-030-61844.

14. Sheka EF. *Spin Chemical Physics of Graphene*. Singapore, Pan Stanford, 2018, 457 p. DOI: 10.1201/9781315229270.
15. Chaur N. Digital twin. Research Papers - academia.edu. Documents/in/Digital_twins. Accessed on 14.07.2022.
16. Dilmegani C. Digital twins in 2022: What it is, Why it matters & Top Use Cases, research. aimultiple.com updated on June 14, 2022.
17. Lazzari S, Lischewski A, Orlov Y, Deglmann P, Daiss A, Schreiner E, Vale H. Toward a digital polymer reaction engineering. *Adv. Chem. Eng.*, 2020, 56:187-230.
18. Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, Bøggild P et al. (64 authors). Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 2015, 7(11):4598-4810.
19. Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, and Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, 490:192-200.
20. Kauling AP, Seefeldt AT, Pisoni DP, Pradeep RC, Bentini R, Oliveira RVB, Novoselov KS, Castro Neto AH. The worldwide graphene flake production. *Adv. Mater.*, 2018, 30:1803784.
21. Berger M. Graphene – All you need to know. Accessed on July 24, 2022. https://www.nanowerk.com/what_is_graphene.php.
22. Andrievski RA. Size-dependent effects in properties of nanostructured materials. *Rev. Adv. Mat. Sci.*, 2006, 21:107-133.
23. Shafraniuk SE. *Graphene: Fundamentals, Devices, Applications*. Singapore, Pan Stanford, 2015, 634 p., doi: 10.1201/b18258.
24. Sheka EF, Popova VA, Popova NA. Topological mechanochemistry of graphene. Hotokka M et al. (eds.) *Advances in Quantum Methods and Applications in Chemistry, Physics, and Biology*. Progress in Theoretical Chemistry and Physics 2013, 27:285-302.
25. Sheka EF. Virtual vibrational spectrometry of stable radicals-necklaced graphene molecules. *Nanomater.*, 2022, 12:597.
26. Sheka EF, Popova NA. Odd-electron molecular theory of the graphene hydrogenation. *J. Mol. Model.*, 2012, 18:3751-3768.
27. Sheka E, Popova N. Molecular theory of graphene oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15:13304-13332.
28. Sheka EF. *Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics*. Boca Raton, CRC Press, 2011, 328 p., doi: 10.1201/b10608.
29. Brodie BC. On the atomic weight of graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1859, 149:249-259.
30. Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, Stankovich S, Jung I, Field DA, Ventrice C, Ruoff R. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 2009, 47:145-152. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.045.
31. Moon IK, Lee J, Ruoff RS, Lee H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communications*, 2010, 1:73. DOI: 10.1038/ncomms.1067.
32. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39:228-240. DOI: 10.1039/B917103G.
33. Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem. Rev.*, 2012, 112:6027-6053.
34. Zhou S, Bongiorno A. Origin of the Chemical and kinetic stability of graphene oxide. *Sci. Rep.*, 2013, 3:2484.
35. Wu J-B, Lin M-L, Cong X, Liua H-N, Tan P-H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47:1822-1873.
36. Raidongia K, Tan ATL, Huang J. Graphene oxide: Some new insights into an old material. In: *Carbon Nanotubes and Graphene*, 2014, 341-375. DOI: 10.1016/B978-0-08-098232-8.00014-0.
37. Backes C, Abdelkader AM, Alonso C, Andrieux-Ledier A, Arenal R and 131 authors more. Production and processing of graphene and related materials. *2D Materials*, 2020, 7(2):022001. DOI: 10.1088/2053-1583/ab1e0a.
38. Dideikin AT, Vul AY. Graphene Oxide and derivatives: The place in graphene family. *Frontiers in Physics*, 2019, 6:149, doi: 10.3389/fphy.2018.00149.
39. Chua CK, Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43:291-312.
40. Sheka EF, Rozhkova NN. Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide. *Int. J. Smart Nano Mat.*, 2014, 5:1-16.

41. Golubev YeA, Rozhkova NN, Kabachkov EN, Shul'ga YM, Natkaniec-Holdera K, Natkaniec I, Antonets IV, Makeev BA, Popova NA, Popova VA, Sheka EF. *sp² Amorphous carbons in view of multianalytical consideration: normal, expected and new.* *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, 524:119608. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119608.
42. Sadovnichii RM, Rozhkov SS, Rozhkova NN. The use of shungite processing products in nanotechnology: geological and mineralogical justification. *Smart Nanocomp.*, 2016, 7:111-119.
43. Harris PJF. New Perspectives on the structure of Graphitic Carbons. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2005, 30:235-253.
44. Sheka EF, Golubev YeA, Popova NA. Amorphous state of sp^2 solid carbons. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, 29:107-113. DOI: 10.1080/1536383X.2020.1815713.
45. Luong DX, Bets KV, Algozeeb WALi, Stanford MiG, Kittrell C, Chen W, Salvatierra RV, Ren M, McHugh EA, Advincula PA, Wang Z, Bhatt M, Guo H, Mancevski VR, Shahsavari R, Yakobson BI, Tour JM. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature*, 2020, 577:647-651.
46. Sheka EF, Natkaniec I, Ipatova EU, Golubev YeA, Kabachkov EN, Popova VA. Heteroatom necklaces of sp^2 amorphous carbons. XPS supported INS and DRIFT spectroscopy. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, 28:1010-1029.
47. Buchsteiner A, Lerf A, Pieper J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110:22328-22338.
48. Lerf A, Buchsteiner A, Pieper J, Schoettl S, Dekany I, Szabo T, Boehm HP. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *J. Phys. Chem. Sol.*, 2006, 67:1106-1110.
49. Everall NJ. *Raman Spectroscopy of the Condensed Phase. Handbook of Vibrational Spectroscopy, Vol. 1.* Chichester, Wiley, 2002.
50. Ferrari AC, Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, 2004, 362:2477-2512.
51. Savicheva A, Tapilskaya N, Spasibova E, Gzgzyan A, Kogan I, Shalepo K, Vorobiev S, Kirichek R, Pirmagomedov R, Rybin M, Glushakov R. Secure application of graphene in medicine. *Gynecol. Endocrin.*, 2020, 36(1):48-52. DOI:10.1080/09513590.2020.1816717.
52. Redzepi S, Mulic D, Dedic M. Synthesis of graphene-based biosensors and its application in medicine and pharmacy - A review. *Medicon Medical Sciences*, 2022, 2(1):35-45.
53. Rhazouani A, Gamrani H, Achaby ME, Aziz K, Gebrati L, Uddin MS, Aziz F. Synthesis and toxicity of graphene oxide nanoparticles: A literature review of in vitro and in vivo studies. *BioMed Res. Int.*, 2021:1-19, doi: 10.1155/2021.5518999.
54. Campa P. Detection of graphene in COVID19 vaccines by micro-Raman spectroscopy. Technical Report, 2021, Spain, Almeria, 1-75 pp. <https://www.researchgate.net/publication/355979001>, 2021.
55. Sheka EF. sp^2 Carbon stable radicals. *C-Journ. Carb. Res.*, 2021, 7(2):31. DOI: 10.3390/c7020031.
56. Babaeva AA, Zoboova ME, Kornilov DYU, Tkachev SV, Terukov EI, Levitskii VS. Temperature dependence of electrical resistance of graphene oxide. *High Temp.*, 2019, 57:198-202.
57. Sheka EF, Popova NA. Virtual vibrational analytics of reduced graphene oxide. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23:6978.
58. Sheka EF. Digital Twins solve the mystery of Raman spectra of parental and reduced graphene oxides. *Nanomaterials*, 2022, 12(23):4209; doi: 10.3390/nano12234209.
59. Sheka EF, Popova NA. Virtual vibrational spectrometer for sp^2 carbon clusters and dimers of fullerene C_{60} . *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2022, 30:777-786.
60. Sheka EF, Popova NA, Popova VA. Virtual spectrometer for sp^2 carbon clusters. 1. Polycyclic benzenoid-fused hydrocarbons. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, 29:703-715.
61. Sheka EF. Molecular theory of graphene chemical modification. In: *Graphene Science Handbook: Mechanical and Chemical Properties*, (Aliofkhazraei M, Ali N, Miln WI, Ozkan CS, Mitura S, and Gervasoni J, eds). Boca Raton, CRC Press, 2016, 312-338 pp.
62. Sheka EF. Stretching and breaking of chemical bonds, correlation of electrons, and radical

- properties of covalent species. *Adv. Quant. Chem.*, 2015, 70:111-161.
63. Sheka EF. Step-wise computational synthesis of fullerene C₆₀ derivatives. 1. Fluorinated fullerenes C₆₀F_{2k}. *J. Exp Theor Phys.*, 2010, 111(3):397-414. DOI: 10.1134/S1063776110090098.
64. Colthup NB, Daly LH, Wiberley S E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed.* Boston, San Diego, New York, Academic Press, 1990, 547 p.
65. Sheka EF, Golubev YeA, Popova NA. Graphene domain signature of Raman spectra of sp² amorphous carbons. *Nanomaterials*, 2020, 10(10):2021-2043. DOI: 10.3390/nano10102021.
66. Dolganov VK, Kroo N, Rosta L, Sheka EF, Szabotz J. Multimode polymorphism of solid MBBA. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 127:187-194.
67. Sheka EF. Spectroscopy of amorphous substances with molecular structure. *Soviet Physics Uspekhi*, 1990, 33(2):147-166. DOI: 10.1070/PU1990v033n02ABEH002546.
68. Peelaers H, Hernández-Nieves AD, Leenaerts O, Partoens B, and Peeters FM. Vibrational properties of graphene fluoride and graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(5):051914-3. DOI: 10.1063/1.3551712.
69. Park JS, Reina A, Saito R, Kongc J, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. G' band Raman spectra of single, double and triple layer graphene. *Carbon*, 2009, 47(5):1303-1310. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.01.009.
70. Cong CX, Yu T, Saito R, Dresselhaus GF, Dresselhaus MS. Second-Order Overtone and Combination Raman Modes of Graphene Layers in the Range of 1690-2150 cm⁻¹. *ACS Nano*, 2011, 5(3):1600-1605. DOI: 10.1021/nn200010m.
71. Sato K, Park JS, Saito R, Cong C, Yu T, Lui CH, Heinz TF, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman spectra of out-of-plane phonons in bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 2011, 84:035419, doi: 10.1103/PhysRevB.84.035419.
72. Rao R, Podila R, Tsuchikawa R, Katoch J, Tishler D, Rao AM, Ishigami M. Effects of layer stacking on the combination Raman modes in graphene. *ACS Nano*, 2011, 5(3):1594-9. DOI: 10.1021/nn1031017.
73. Golubev YeA, Sheka EF. Peculiarities of the molecular character of the vibrational spectra of amorphous sp² carbon: IR absorption and Raman scattering. *Proc. 14th Intern. Conf. Carbon: Fundamental Problems of Material Science and Technology.* Moscow, Troitzk, 2022, pp. 59-60 (in Russ.).
74. Dewar MJS, Ford GP, McKee M-L, Rzepa HS, Thiel W, Yamaguchi Y. Semiempirical calculations of molecular vibrational frequencies: The MNDO method. *J. Mol. Struct.*, 1978, 43:135-138. DOI: 10.1016/0022-2860(78)85037-6.
75. Kornilov GYu, Sheka EF. Interpretation of IR and Raman spectra of graphene oxide. *Private communication*, 2022.
76. Zavadsky J. IR spectroscopy study of oxygen surface compounds in carbon. *Carbon*, 1978, 16:491-497. DOI:10.1016/0008-6223(78)90098-2.
77. Zavadsky J. IR spectroscopy investigations of acidic character of carbonaceous films oxidized with HNO₃ solution. *Carbon*, 1981, 19:19-25.
78. Fuente E, Menendez JA, Diez MA, Montes-Moran MA. Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107:6350-6359.
79. Acik M, Lee G, Mattevi C, Chhowalla M, Cho K, Chabal YJ. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.*, 2011, 9:840-845.
80. Acik M, Lee G, Mattevi C, Pirkle A, Wallace RM, Chhowalla M, Cho K, Chabal YJ. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115:19761-19781.
81. Yamada Y, Yasuda H, Murota K, Nakamura M, Sodesawa T, Sato S. Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy. *J Mater Sci*, 2013; 48:8171-8198.
82. Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53:1126.
83. Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Cançado LG, Jorio A, Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9:1276-1290.
84. Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prud'homme RK, Aksay IA, Car R. Raman spectra of graphite

- oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.*, 2008, 8(1):36-41. DOI: 10.1021/nl071822y.
85. Sheka EF, Popova NA, Popova VA. Physics and chemistry of graphene. Emergentness, magnetism, mechanophysics and mechanochemistry. *Phys.-Usp.*, 2018, 61:645-691, doi: 10.3367/UFNe.2017.11.038233.
86. Werner G, Rodygin KS, Kostin AA, Gordeev EG, Kashin AS, Ananikov VP. A solid acetylene reagent with enhanced reactivity: fluoride-mediated functionalization of alcohols and phenols. *Green Chem.*, 2017, 19(3):3032-3041. DOI: 10.1039/C7GC00724H.
87. Yeung LY, Okumura M, Paci JT, Schatz GC, Zhang J, Minton TK. Hyperthermal O-atom exchange reaction $O_2 + CO_2$ through a O_4 intermediate. *J Am Chem Soc.*, 2009, 131(39):13940-13942, doi: 10.1021/ja903944k.
88. Seal M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *Physica Status Solidi (b)*, 1963, 3(4):658-664. DOI: 10.1002/pssb.19630030408.
89. Liao K-H, Mittal A, Bose S, Leighton C, Mkhoyan KA, Macosko CW. Aqueous only route toward graphene from graphite oxide. *ACS Nano*, 2011, 5(2):1253-1258, doi: 10.1021/nn1028967.

Шека Елена Федоровна

д.ф.-м.н., проф.

Российский университет дружбы народов

6, ул. Миклухо-Маклая, Москва 117198, Россия

E-mail: sheka@icp.ac.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.081

Частотно-поляризационная обработка сигналов для борьбы с многолучевостью в локальных системах местоопределения Серкин Ф.Б.

Московский Авиационный Институт, <https://mai.ru/>

Москва 125993, Российская Федерация

E-mail: serkinfb@list.ru

Поступила 23.02.2023, рецензирована 01.03.2023, принята 06.03.2023

Представлена действительным членом РАЕН В.В. Колесовым

Аннотация: Исследуются свойства системы локального местоопределения, функционирующей в 2.4 ГГц ISM диапазоне, способной дополнить созвездие сигналами локальной системы для достижения высокой точности местоопределения в сложной помеховой обстановке. Акцент в данном случае делается на работу системы в помещении, когда сигналы глобальной навигационной спутниковой системы недоступны. Кроме того, в помещении присутствует большое число отраженных сигналов. В работе приводится методика описания отраженных сигналов с помощью вектора Джонса, а также синтез оптимальных алгоритмов оценки параметров сигнала в сложных условиях для упрощенных сценариев. С помощью моделирования показано, что оптимальные методы оказываются плохо применимы к реальным ситуациям, однако, позволяют лучше понять физику процессов. На базе данного понимания предложена методика формирования сигналов для создания большой избыточности измерений в приемнике, а также эмпирический метод отбраковки ложных измерений. С помощью данного метода экспериментально показано, что в помещении в сложных условиях и при наличии многолучевости удается достичь среднеквадратичного отклонения ошибки местоопределения менее 10 сантиметров.

Ключевые слова: местоопределение, многолучевость, фазовые измерения, поляризационная обработка, частотное разделение

УДК 621.396.621

Для цитирования: Серкин Ф.Б. Частотно-поляризационная обработка сигналов для борьбы с многолучевостью в локальных системах местоопределения. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(1):81-94; doi: 10.17725/rensit.2023.15.081.

Frequency-polarization processing for multipath mitigation in local positioning systems

Fedor B. Serkin

Moscow Aviation Institute, <https://mai.ru/>

Moscow 125993, Russian Federation

E-mail: serkinfb@list.ru

Received February 23, 2023, peer-reviewed March 1, 2023, accepted March 6, 2023

Abstract: The properties of a local positioning system operating in the 2.4 GHz ISM band, which is capable of supplementing the constellation with local system signals to achieve high positioning accuracy in a complex interference environment, are investigated. In this case, global navigation satellite systems (GNSS) signal receivers often also implement other methods for estimating the position or parameters associated with it: inertial systems, ultra-wideband systems, radars, etc. In this paper, the study of the properties of a local positioning system operating in the 2.4 GHz ISM band, capable of supplementing the constellation with local system signals to achieve high positioning accuracy in difficult conditions. The emphasis here is on indoor operation of the system when GNSS signals are unavailable. In addition, there are a large number of reflected signals in the

room. The paper presents a method for describing reflected signals using the Jones vector, as well as the synthesis of optimal algorithms for estimating signal parameters under complex conditions for simplified scenarios. With the help of modeling, it is shown that the optimal methods are poorly applicable to real situations, however, they allow a better understanding of the physics of processes. Based on this understanding, a signal shaping technique is proposed to create a large redundancy of measurements in the receiver, as well as an empirical method for rejecting false measurements. With the help of this method, it has been experimentally shown that indoors in difficult conditions and in the presence of multipath, it is possible to achieve the RMS positioning error of less than 10 centimeters.

Keywords: positioning, multipath, phase measurements, polarization processing, frequency separation
UDC 621.396.621

For citation: Fedor B. Serkin. Frequency-polarization processing for multipath mitigation in local positioning systems. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(1):81-94e; doi: 10.17725/rensit.2023.15.081.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (82)
 2. МЕТОДИКА ОПИСАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН С УЧЁТОМ ПЕРЕОТРАЖЕНИЙ (83)
 - 2.1. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН ВЕКТОРОМ ДЖОНСА (83)
 - 2.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТРИЦЫ КОГЕРЕНТНОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ (86)
 3. СИНТЕЗ ОПТИМАЛЬНЫХ АЛГОРИТМОВ ОЦЕНКИ ФАЗЫ НЕСУЩЕЙ ЧАСТОТЫ В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОЙ МНОГОЛУЧЕВОСТИ И МНОГОКРАТНОГО ПЕРЕОТРАЖЕНИЯ СИГНАЛОВ (88)
 - 3.1. ОПТИМАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ФАЗЫ НЕСУЩЕЙ ЧАСТОТЫ СИГНАЛА ПРИ НАЛИЧИИ N ПРИЕМНЫХ КАНАЛОВ (88)
 - 3.2. ОПТИМАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ФАЗЫ НЕСУЩЕЙ ЧАСТОТЫ СИГНАЛА ПРИ НАЛИЧИИ ДВУХ КОРРЕЛИРОВАННЫХ ПОМЕХ (90)
 - 3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СИНТЕЗИРОВАННЫХ АЛГОРИТМОВ ОЦЕНКИ ФАЗЫ (92)
 4. ЭМПИРИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ИСКЛЮЧЕНИЯ МНОГОЛУЧЕВОСТИ (92)
 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (93)
- ЛИТЕРАТУРА (94)

1. ВВЕДЕНИЕ

Построение совмещенной системы [1] определения местоположения и передачи информации имеет особенности, присущие тем системам, из которых она строится. Первой такой особенностью является ограничение

на геометрическое расположение базовых и мобильных станций. В зависимости от их взаимного расположения (геометрический фактор) может ухудшаться точность оценки координат мобильной станции. Кроме того, при приеме сигналов от нескольких базовых станций может возникать ситуация, когда мобильная станция находится близко к одной базовой станции и далеко от другой. Тогда приемному устройству может не хватать динамического диапазона для приема обоих сигналов, либо уровень взаимной корреляции сигналов будет слишком высок. Из вышесказанного следует, что для корректной работы подобной системы требуется организация временного или частотного разделения каналов для передающих станций. Другой особенностью, присущей навигационным системам, является необходимость обеспечения синхронной работы элементов системы. Для решения навигационной задачи с помощью разностно-дальномерного метода необходимо, чтобы система базовых станций была жестко синхронизирована и имела единую шкалу времени. Таким образом, система базовых станций должна иметь механизмы синхронизации по своим сигналам для управления шкалами времени. Известным методом реализации данной задачи является классификация базовых станций на ведущих и ведомых. В данном случае каждая ведомая базовая станция реализует слежение за сигналом ведущей базовой станции, в соответствии с которым она синхронизирует свою шкалу времени.

Анализ функциональных особенностей протокола IEEE 802.11 показал, что основной проблемой при реализации местоопределения является использование в протоколе множественного доступа с контролем несущей и избеганием коллизий. При реализации системы местоопределения известными методами в рамках сети с подобным методом доступа не удастся обеспечить строгую периодичность передачи навигационных последовательностей, необходимую для реализации высокоточного местоопределения. Однако, в устройствах протокола предусмотрена процедура проверки занятости среды передачи, называемая Clear Channel Assessment (CCA). В рамках этой процедуры устройства сканируют эфир на предмет наличия сигналов протокола. При наличии Wi-Fi-сигнала в эфире устройства не инициируют передачу данных, ожидая, пока среда освободится.

Учитывая изложенное, можно заключить, что выходная система (Рис. 1) содержит:

- модифицированную точку доступа протокола IEEE 802.11 (Master Station (Access Point) – MSTA/MAP), выступающую в роли ведущей базовой станции, и реализующую помимо стандартных механизмов доступа к среде предлагаемые алгоритмы совмещения систем. Устройство 22 на Рис.1;

- модифицированные станции протокола IEEE 802.11 (Slave (fixed) Station - SSTA), выступающих в роли ведомых базовых станций, также реализующих предлагаемые алгоритмы совмещения систем. Устройства 24,25,26 на Рис. 1.;
- модифицированные станции протокола IEEE 802.11 (Rover (mobile) Station – RSTA), выступающие в роли подвижных абонентов (роверов), определяющих свое местоположение по сигналам системы разностно-дальномерным методом, а также участвующих в обмене информацией с точкой доступа и другими станциями. Устройство 23 на Рис. 1.
- стандартные устройства протокола IEEE 802.11 (User Station – USTA). Устройство 21 на Рис. 1.

Более подробно базовые механизмы формирования сигналов и методика построения петель слежения и оценки параметров сигнала в приемнике изложены в работе [1]. В данной статье основное внимание уделяется особенностям работы данной системы в сложных условиях при наличии большого числа отраженных сигналов.

2 МЕТОДИКА ОПИСАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН С УЧЁТОМ ПЕРЕОТРАЖЕНИЙ

Отражение волн с учетом поляризационных искажений удобно рассматривать, представляя плоскую однородную электромагнитную волну вектором Джонса [2]. Введём данное понятие.

2.1. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН ВЕКТОРОМ ДЖОНСА

Пусть имеется плоская однородная ТЕ-волна (Transverse Electric), вектор электрической напряженности которой для случая произвольной эллиптической поляризации может быть записан в правой декартовой системе координат как

$$\vec{E}(z,t) = \left[E_x \cos(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda} + \varphi_x) \right] \vec{x} + \left[E_y \cos(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda} + \varphi_y) \right] \vec{y}. \tag{1}$$

Здесь \vec{x} и \vec{y} – единичные орты, определяющие ориентацию электрических векторов линейно поляризованных волн

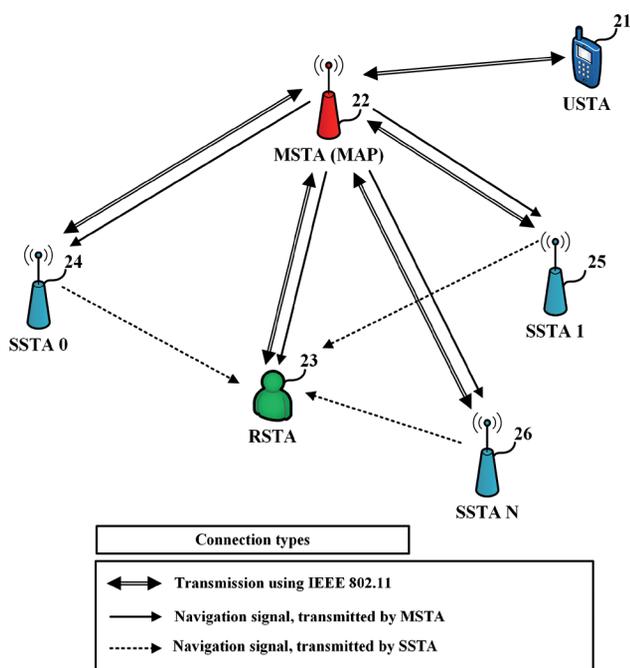


Рис. 1. Схема совмещенной системы и типы излучаемых сигналов.

$$E_x \cos(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda} + \varphi_x) \text{ и } E_y \cos(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda} + \varphi_y).$$

Суперпозиция этих волн, имеющих различные фазы и амплитуды, приводит к эллиптической поляризации волны. При анализе её преобразований в радиоканале нет необходимости в использовании полного выражения (1). Прежде всего, не обязательно сохранять написание единичных ортов \bar{x} и \bar{y} для учета ориентации составляющих E_x и E_y , а целесообразно учитывать эту ориентацию путем использования вектор-столбца

$$\bar{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_x \cos(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda} + \varphi_x) \\ E_y \cos(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda} + \varphi_y) \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Здесь и далее считается, что верхняя строка соответствует проекции вектора анализируемого поля на ось ОХ, а нижняя – на ось ОУ.

Как гармоническая временная зависимость, так и постоянный фазовый набег, одинаковый для обеих составляющих, не несут информации о состоянии поляризации волны. В связи с этим указанные величины могут быть исключены из рассмотрения. Учитывая изложенное, выражение (2) может быть представлено в следующем виде:

$$\dot{\bar{E}} = \begin{bmatrix} E_x \exp(j\varphi_x) \\ E_y \exp(j\varphi_y) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{E}_x \\ \dot{E}_y \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Данное представление электромагнитной волны в форме (3) называется вектором Джонса. Полная интенсивность волны, представленной вектором Джонса, равна сумме интенсивности проекций электрического вектора волны на ортогональные оси ОХ, ОУ:

$$J = \dot{\bar{E}}^\dagger \dot{\bar{E}} = E_x^2 + E_y^2,$$

где \dagger означает эрмитово сопряжение.

Полная интенсивность волны не определяет её поляризационных свойств, потому для удобства анализа произведем нормировку к полной интенсивности. Вектор Джонса в данном случае удовлетворяет условию $\dot{\bar{E}}^\dagger \dot{\bar{E}} = 1$ и называется нормированным вектором Джонса.

Поскольку комплексные элементы вектора Джонса могут независимо принимать любые возможные значения, это дает возможность получить все состояния поляризации электромагнитной волны. Например, линейно

поляризованные полны, электрические векторы которых ориентированы либо вдоль оси ОХ, либо вдоль оси ОУ, могут быть представлены векторами Джонса

$$\dot{\bar{E}}_{Ox} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \dot{\bar{E}}_{Oy} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

и образуют пару ортогональных линейных поляризованных волн.

Волны правой и левой круговой поляризации могут быть представлены с помощью вектора Джонса следующим образом:

$$\dot{\bar{E}}_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ j \end{bmatrix}, \dot{\bar{E}}_L = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -j \end{bmatrix}.$$

Рассмотрим теперь в общем случае методику получения вектора Джонса суммарной волны в базисе приемной антенны с учетом многолучевого распространения сигнала. Вначале обратимся к волне, получаемой при отражении от некоторого стационарного объекта. Рассмотрение будем проводить, предполагая, что отражающий объект не вносит изменений в пространственный спектр волны, т.е. не дает дифракционного изображения [2]. Пусть существуют три базиса: передающей антенны ХОУ, отражающего объекта ХОУ_{мп} и приемной антенны ХОУ_к. В базисе передающей антенны задан исходный вектор Джонса $\dot{\bar{E}}$, характеризуемый определенным (фиксированным) отношением амплитуд его проекций и некоторой разностью фаз между ними. Эти величины определяют параметры эллипса поляризации выходной волны передающей антенны, т.е. входной волны отражающего объекта, предполагая, что в пространстве распространения волны искажений не происходит. Поскольку ориентация базиса передающей антенны относительно собственного базиса объекта в общем случае произвольна, переведем исходный вектор $\dot{\bar{E}}$ в собственный базис объекта, используя оператор поворота $\|\mathbf{R}(\theta)\|$:

$$\dot{\bar{E}}_{mp}^{IN} = \mathbf{R}(\theta) \dot{\bar{E}} = \begin{bmatrix} C_\theta & S_\theta \\ -S_\theta & C_\theta \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \dot{E}_1 \\ \dot{E}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{E}_{mp1}^{IN} \\ \dot{E}_{mp2}^{IN} \end{bmatrix},$$

где $C_\theta = \cos(\theta)$, $S_\theta = \sin(\theta)$, θ – угол между положительными направлениями полуосей ОХ, ОХ_{мп}, назовём его углом перехода между базисами.

Поскольку по каждому из ортов собственной системы координат изменяются только амплитуда и абсолютная фаза эллипса поляризации (который в данном случае вырожден в линию), это означает, что математическое описание преобразования вектора Джонса от входа к выходу объекта при рассмотрении в собственном базисе может быть введено на основе использования диагональной матрицы

$$\dot{\mathbf{E}}_{mp}^{OUT} = \begin{bmatrix} \dot{k}_1 & 0 \\ 0 & \dot{k}_2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \dot{E}_{mp1}^{IN} \\ \dot{E}_{mp2}^{IN} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{k}_1 \dot{E}_{mp1}^{IN} \\ \dot{k}_2 \dot{E}_{mp2}^{IN} \end{bmatrix},$$

где \dot{k}_1 и \dot{k}_2 – комплексные коэффициенты передачи, отвечающие ортам собственного базиса объекта.

Завершая процедуру преобразований, необходимо произвести переход из собственного базиса объекта в базис приемной антенны, используя оператор поворота $\|\mathbf{R}(\theta)\|$, где φ – угол между положительными направлениями полуосей OX_{mp} , OX_{rx} . Тогда вектор Джонса для приемной антенны можно записать в виде:

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_mp}^{IN} = \mathbf{R}(\varphi) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_1 & 0 \\ 0 & \dot{k}_2 \end{bmatrix} \times \mathbf{R}(\theta) \times \dot{\mathbf{E}}. \quad (4)$$

Для прямого луча распространения вектор Джонса можно записать, используя оператор поворота $\mathbf{R}(\alpha)$:

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_LOS}^{IN} = \mathbf{R}(\alpha) \times \dot{\mathbf{E}},$$

где α – угол между положительными направлениями полуосей OX , OX_{rx} .

Поскольку в предлагаемом описании векторы Джонса отраженной и прямой волн представлены в базисе приемной антенны, можно легко перейти к записи вектора Джонса суммарной волны при наличии M однократно отраженных сигналов:

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_all}^{IN} = \dot{\mathbf{E}}_{rx_LOS}^{IN} + \sum_{j=1}^M \dot{\mathbf{E}}_{rx_mp_j}^{IN},$$

где

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_mp_j}^{IN} = \mathbf{R}(\varphi_j) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_{1_j} & 0 \\ 0 & \dot{k}_{2_j} \end{bmatrix} \times \mathbf{R}(\theta_j) \times \dot{\mathbf{E}}.$$

В рассмотренном случае физический смысл отражения излучаемой волны заключается в следующем: вектор Джонса излучаемой волны, заданной в базисе передающей антенны, переводится в собственные базисы

отражающих объектов. Ортогональные составляющие, ориентированные по ортам собственных базисов, приобретают амплитудные и фазовые изменения. Затем векторы Джонса полученных волн на выходе объектов переводятся в собственный базис приемной антенны и складываются между собой, а также с вектором Джонса волны прямого луча распространения, переведённого в базис приемной антенны.

В случае, если имеет место многократное отражение излучаемой волны, итоговый вектор Джонса можно получить путем последовательного перемножения вектора Джонса излучаемой волны с матрицами весовых коэффициентов и операторов перехода между базисами отдельных объектов. Например, в случае двукратного отражения вектор Джонса волны в базисе приемной антенны может быть представлен следующим образом [2]:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{E}}_{rx_mp}^{IN} &= \mathbf{R}(\varphi) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_{12} & 0 \\ 0 & \dot{k}_{22} \end{bmatrix} \times \\ &\times \mathbf{R}(\nu) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_{11} & 0 \\ 0 & \dot{k}_{21} \end{bmatrix} \times \mathbf{R}(\theta) \times \dot{\mathbf{E}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где ν – угол между положительными направлениями полуосей OX отражающих объектов.

Применяя свойство ассоциативности умножения матриц, можно преобразовать выражения (4) и (5):

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{E}}_{rx_mp}^{IN} &= \mathbf{R}(\varphi) \times \mathbf{R}(\theta) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_1 & 0 \\ 0 & \dot{k}_2 \end{bmatrix} \times \dot{\mathbf{E}} = \\ &= \mathbf{R}(\varphi + \theta) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_1 & 0 \\ 0 & \dot{k}_2 \end{bmatrix} \times \dot{\mathbf{E}}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{E}}_{rx_mp}^{IN} &= \mathbf{R}(\varphi) \times \mathbf{R}(\nu) \times \\ &\times \mathbf{R}(\theta) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_{12} & 0 \\ 0 & \dot{k}_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \dot{k}_{11} & 0 \\ 0 & \dot{k}_{21} \end{bmatrix} \times \dot{\mathbf{E}} = \\ &= \mathbf{R}(\varphi + \nu + \theta) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_{12} \dot{k}_{11} & 0 \\ 0 & \dot{k}_{22} \dot{k}_{21} \end{bmatrix} \times \dot{\mathbf{E}}. \end{aligned} \quad (7)$$

На основе выражения (7) в таком случае возможно записать вектор Джонса для случая N переотражений волны:

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_mp}^{IN} = \mathbf{R} \left(\sum_{l=1}^{N+1} \xi_l \right) \times \begin{bmatrix} \prod_{l=1}^N \dot{k}_{1_l} & 0 \\ 0 & \prod_{l=1}^N \dot{k}_{2_l} \end{bmatrix} \times \dot{\mathbf{E}}, \quad (8)$$

где ξ_l – угол перехода между базисами двух элементов, через которые волна проходит последовательно. Таким образом, ξ_1 – угол перехода между базисом передающей антенны и базисом первого отражающего объекта, а ξ_{N+1} – угол перехода между базисом последнего отражающего объекта и базисом приемной антенны, остальные ξ_j – углы перехода между базисами отражающих объектов, через которые волна проходит последовательно.

Таким образом, учитывая приведенные соотношения, можно записать общий вектор Джонса для суммарной волны в базисе приемной антенны:

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_all}^{IN} = \dot{\mathbf{E}}_{rx_LOS}^{IN} + \sum_{j=1}^M \dot{\mathbf{E}}_{rx_mp_j}^{IN},$$

где

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_mp_j}^{IN} = \mathbf{R} \left(\sum_{l=1}^{N_j+1} \xi_{j_l} \right) \times \begin{bmatrix} \prod_{l=1}^{N_j} \dot{k}_{1_j_l} & 0 \\ 0 & \prod_{l=1}^{N_j} \dot{k}_{2_j_l} \end{bmatrix} \times \dot{\mathbf{E}},$$

а N_j может принимать любые значения от 1 до ∞ .

При этом следует отметить, что коэффициенты $\dot{k}_{1_j_l}$ и $\dot{k}_{2_j_l}$ постоянны для заданных объектов, лежащих на j -м пути распространения волны, параметр l в данном случае определяет лишь порядковый номер отражающего объекта в j -м пути. Иначе говоря, одни и те же объекты в общем случае могут многократно переотражать сигнал между собой. Углы ξ_{j_l} определяются, исходя из направлений распространения волны, и для каждого пути могут быть различны, однако, при многократном переотражении между одними и теми же объектами углы перехода между ними будут повторяться. Таким образом, индекс l в данном случае также определяет порядковый номер угла на j -м пути распространения.

Рассмотрим теперь частный случай, когда излучаются волны с линейной поляризацией $\dot{\mathbf{E}}_{OX}$, $\dot{\mathbf{E}}_{OY}$, а также в пространстве присутствует единственный отражающий объект, от которого волна однократно отражается. Запишем векторы

Джонса для прямой и однократно отраженной волн:

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_LOS_OX}^{IN} = \mathbf{R}(\alpha) \times \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_\alpha \\ -S_\alpha \end{bmatrix},$$

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_LOS_OY}^{IN} = \mathbf{R}(\alpha) \times \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_\alpha \\ C_\alpha \end{bmatrix},$$

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_mp_OX}^{IN} = \mathbf{R}(\varphi) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_1 & 0 \\ 0 & \dot{k}_2 \end{bmatrix} \times \mathbf{R}(\theta) \times \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} C_\varphi \dot{k}_1 C_\theta - S_\varphi \dot{k}_2 S_\theta \\ -S_\varphi \dot{k}_1 C_\theta - C_\varphi \dot{k}_2 S_\theta \end{bmatrix},$$

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_mp_OY}^{IN} = \mathbf{R}(\varphi) \times \begin{bmatrix} \dot{k}_1 & 0 \\ 0 & \dot{k}_2 \end{bmatrix} \times \mathbf{R}(\theta) \times \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} C_\varphi \dot{k}_1 S_\theta + S_\varphi \dot{k}_2 C_\theta \\ -S_\varphi \dot{k}_1 S_\theta + C_\varphi \dot{k}_2 C_\theta \end{bmatrix}.$$

Таким образом, векторы Джонса для суммарных волн для обоих случаев будут выглядеть следующим образом:

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_all_OX}^{IN} = \begin{bmatrix} C_\varphi \dot{k}_1 C_\theta - S_\varphi \dot{k}_2 S_\theta + C_\alpha \\ -S_\varphi \dot{k}_1 C_\theta - C_\varphi \dot{k}_2 S_\theta - S_\alpha \end{bmatrix},$$

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_all_OY}^{IN} = \begin{bmatrix} C_\varphi \dot{k}_1 S_\theta + S_\varphi \dot{k}_2 C_\theta + S_\alpha \\ -S_\varphi \dot{k}_1 S_\theta + C_\varphi \dot{k}_2 C_\theta + C_\alpha \end{bmatrix}.$$

Можно видеть, что при совпадении базисов всех элементов, т.е., когда $\alpha = \varphi = \theta = 0$, в базисе приемной антенны можно получить сумму прямой и отраженной волн с сохранением линейной поляризации:

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_all_OX}^{IN} = \begin{bmatrix} \dot{k}_1 + 1 \\ 0 \end{bmatrix},$$

$$\dot{\mathbf{E}}_{rx_all_OY}^{IN} = \begin{bmatrix} 0 \\ \dot{k}_2 + 1 \end{bmatrix}.$$

2.2 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТРИЦЫ КОГЕРЕНТНОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ

Различают три основных вида поляризации волн [2]:

- полностью поляризованные волны;
- абсолютно неполяризованные волны;
- частично поляризованные волны.

Полностью поляризованные и абсолютно неполяризованные волны представляют собой предельные состояния частично поляризованной волны. Монохроматическая волна считается

полностью поляризованной, если в течение длительного времени (по сравнению с периодом колебаний) её составляющие имеют постоянную разность фаз и постоянное соотношение амплитуд. Если же полностью поляризованные состояния монохроматических составляющих спектра могут отличаться непредсказуемым образом, то результирующая волна будет поляризована частично. При абсолютной независимости (в статистическом смысле) последовательности полностью поляризованных состояний волна становится абсолютно неполяризованной. Матрица \dot{K} называется матрицей когерентности плоской квазимонохроматической волны [5]:

$$\dot{K} = \langle \dot{\vec{E}}(t) \oplus \dot{\vec{E}}^{(+)}(t) \rangle = \begin{bmatrix} \langle \dot{E}_x(t) \dot{E}_x^*(t) \rangle & \langle \dot{E}_x(t) \dot{E}_y^*(t) \rangle \\ \langle \dot{E}_y(t) \dot{E}_x^*(t) \rangle & \langle \dot{E}_y(t) \dot{E}_y^*(t) \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{K}_{xx} & \dot{K}_{xy} \\ \dot{K}_{yx} & \dot{K}_{yy} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

где

$$\dot{\vec{E}}(t) = \begin{bmatrix} \dot{E}_x(t) \\ \dot{E}_y(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{E}_x(t) \exp(j\Phi_x(t)) \\ \dot{E}_y(t) \exp(j\Phi_y(t)) \end{bmatrix}. \quad (10)$$

Выражения для следа $Sp\dot{K}$ и детерминанта $\det \dot{K}$ матрицы когерентности представлены ниже [5]:

$$Sp\dot{K} = \dot{K}_{xx} + \dot{K}_{yy}$$

$$\det \dot{K} = \dot{K}_{xx} \dot{K}_{yy} - \dot{K}_{xy} \dot{K}_{yx}.$$

С использованием данных параметров возможно получить количественную оценку m степени когерентной связи между составляющими вектора (10), называемой степенью поляризации [5]:

$$m = \left[1 - \frac{4 \det \dot{K}}{Sp^2 \dot{K}} \right]^{0.5}. \quad (11)$$

Степень поляризации полностью поляризованной волны равна единице, а абсолютно неполяризованной – нулю.

Существует также иной параметрический способ представления поляризации – параметры Стокса. Ниже представлены выражения для получения данных параметров [5]:

$$S_0 = P_0 = |\dot{E}_x|^2 + |\dot{E}_y|^2, \quad (12)$$

$$S_1 = Q = |\dot{E}_x|^2 - |\dot{E}_y|^2, \quad (13)$$

$$S_2 = U = \dot{E}_x \dot{E}_y^* + \dot{E}_x^* \dot{E}_y, \quad (14)$$

$$S_3 = V = i(\dot{E}_x \dot{E}_y^* - \dot{E}_x^* \dot{E}_y). \quad (15)$$

При этом данные параметры связаны со степенью поляризации волны следующим образом [5]:

$$Q^2 + U^2 + V^2 = m^2 P_0^2 \leq P_0^2. \quad (16)$$

Кроме того, с помощью данных параметров возможно определить фазорные параметры γ и δ [5]:

$$Q = m P_0 \cos 2\gamma, \quad (17)$$

$$U = m P_0 \sin 2\gamma \cos 2\delta, \quad (18)$$

$$V = m P_0 \sin 2\gamma \sin 2\delta. \quad (19)$$

Откуда можно получить следующие выражения:

$$\cos 2\gamma = \frac{Q}{\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}}, \quad (20)$$

$$\operatorname{tg} 2\delta = \frac{V}{U}. \quad (21)$$

Также с помощью параметров Стокса можно определить параметры коэффициента корреляции ортогональных компонент волны [5]:

$$|\mu| = \sqrt{\frac{U^2 + V^2}{P_0^2 - Q^2}}, M = \pi - \arctan\left(\frac{V}{U}\right). \quad (22)$$

Из анализа косвенно связанных с этим утверждений можно предположить, что сумма двух полностью поляризованных волн образует частично-поляризованную волну, если:

- угол между составляющими E_{x1} и E_{x2} этих волн не равен 0° или 90° (иначе получится полностью линейная или полностью эллиптическая соответственно),
- волны соответствуют одному и тому же сигналу, но в точке приема они имеют различную задержку и фазу.

Если данное предположение верно, то в результате переотражений суммарная волна в базисе приемной антенны складывается из множества полностью либо частично поляризованных волн и, таким образом, также является частично-поляризованной. А значит в данной ситуации возможно по её матрице когерентности получить оценку степени поляризации \hat{m} . Тогда данная оценка \hat{m} будет стремиться к единице, когда отраженные

сигналы малы или отсутствуют, т.е. когда на входе приемной антенны присутствует только луч прямого распространения, который всегда является полностью поляризованным. В случае же, когда отраженные сигналы велики, оценка будет стремиться к нулю. Исходя из данного утверждения могут быть сформулированы ещё две достаточно интересные мысли:

- При многократном отражении, как было указано выше, волна деполаризуется. В предельном случае такая переотраженная волна станет абсолютно неполяризованной [2], т.е. в результате к лучу прямого распространения добавится шум, закон распределения которого стремится к нормальному. При этом на различных ортах приемной антенны он окажется некоррелированным.
- При формировании множества отраженных сигналов может так получиться, что они будут иметь схожие законы распределения. Как известно из центральной предельной теоремы [7], закон распределения суммарного сигнала из такого множества будет стремиться к нормальному по мере увеличения числа отраженных сигналов.

Данные идеи позволяют синтезировать оптимальные алгоритмы оценки фазы несущей частоты для некоторых упрощенных условий.

3. СИНТЕЗ ОПТИМАЛЬНЫХ АЛГОРИТМОВ ОЦЕНКИ ФАЗЫ НЕСУЩЕЙ ЧАСТОТЫ В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОЙ МНОГОЛУЧЕВОСТИ И МНОГОКРАТНОГО ПЕРЕОТРАЖЕНИЯ СИГНАЛОВ

3.1 Оптимальная оценка фазы несущей частоты сигнала при наличии N приемных каналов

Из [6,10] при известной структуре сигнала и частоте несущей частоты возможно получить оптимальный алгоритм оценки параметра сигнала при воздействии аддитивной помехи. Предположим, что приемник содержит на входе единственный комплексный сигнал:

$$y(t) = s(t, \lambda) + n(t).$$

Здесь $s(t, \lambda)$ – полезный сигнал, зависящий от времени t и оцениваемого параметра λ , $n(t)$ – помеха. Представим, что данный аналоговый сигнал равномерно дискретизирован с шагом ΔT :

$$y_i = s_i(\lambda) + n_i, \quad (23)$$

где $s_i(\lambda) = s(t_i, \lambda)$ – полезный сигнал в момент времени t_i , зависящий от оцениваемого параметра – значение помехи в момент времени t_i . Значения $i = 1, \dots, M$ составляют ансамбль дискретных значений.

Опираясь на [10], при условии, что параметр λ постоянен, можно записать функцию правдоподобия:

$$L(\lambda) = p(y_1, \dots, y_M | \lambda). \quad (24)$$

Теперь представим, что приемник содержит N входов, в каждом из которых действует независимая помеха. Таким образом, общая реализация содержит $(M \cdot N)$ независимых отсчетов помехи. Тогда, в соответствии со свойством многомерной плотности вероятности [7], можно записать выражение (24) следующим образом:

$$L(\lambda) = p(y_1, \dots, y_M | \lambda) = p_1(y_1^{(1)}, \dots, y_M^{(1)} | \lambda) \cdot \dots \cdot p_1(y_1^{(N)}, \dots, y_M^{(N)} | \lambda), \quad (25)$$

где $y_1, \dots, y_{M \cdot N}$ – общая реализация, полученная с N входов приемника, $y_1^{(j)}, \dots, y_M^{(j)}$ – реализация, полученная с j -го входа приемника.

Поскольку помеха является аддитивной [10], а также в случае, когда она имеет нормальный закон распределения на каждом входе j , (25) может быть записано в следующем виде:

$$L(\lambda) = \eta \prod_{j=1}^N \exp \left\{ - \left[\sum_{i=1}^M (y_i^{(j)} - s_i(\lambda))^2 / 2\sigma_j^2 \right] \right\}, \quad (26)$$

где σ_j^2 – дисперсия аддитивного шума в j -м канале, η – нормируемая константа.

При равномерной полосе ΔF спектральной плотности процесса $n(t)$ некоррелированные выборки получаются, как известно, при $\Delta T = (1/2)\Delta F$. Для иной формы спектра выборки получаются практически некоррелированными, если взять $\Delta t > \tau_c$, где τ_c – время корреляции процесса $n(t)$ [6].

Для функции с ограниченным спектром её значения в моменты времени, разделенные интервалом $\Delta T = (1/2)\Delta F$, представляют коэффициенты разложения по функциям Котельникова, причем разложение тем точнее, чем больше произведение интервала наблюдения T на ширину спектра $m = T\Delta F$. Устремляя полосу шума к бесконечности, $\Delta F \rightarrow \infty$, $m \rightarrow \infty$ используя равенство Парсеваля

и учитывая, что $\sigma_j^2 = G_o^{(j)} \Delta F = G_o^{(j)} / 2\Delta T$, получаем функцию правдоподобия полезного сигнала при наблюдении на фоне белого шума со спектральной плотностью $G_o^{(j)}$ в каждом канале:

$$L(\lambda) = \eta \prod_{j=1}^N \exp \left\{ -\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (y(t)^{(j)} - s(t, \lambda))^2 dt \right\}, \quad (27)$$

Раскроем далее подынтегральное выражение:

$$L(\lambda) = \eta \prod_{j=1}^N \exp \left\{ \frac{1}{2\sigma_j^2} \left[\sum_{i=1}^M (-[y_i^{(j)}]^2 + 2y_i^{(j)} s_i(\lambda) - s_i^2(\lambda)) \right] \right\}, \quad (28)$$

$$L(\lambda) = \eta \prod_{j=1}^N \exp \left\{ \frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (-[y(t)^{(j)}]^2 + 2y^{(j)} s(t, \lambda) - s^2(t, \lambda)) dt \right\}, \quad (29)$$

Поскольку при данной реализации под смеси компоненты $[y_i^{(j)}]^2$ в (28) и $[y(t)^{(j)}]^2$ в (29) не зависят от λ , они могут быть внесены в постоянный нормирующий множитель, после чего (28) и (29) могут быть записаны следующим образом:

$$L(\lambda) = \eta \prod_{j=1}^N \exp \left\{ \frac{1}{2\sigma_j^2} \left[\sum_{i=1}^M (2y_i^{(j)} s_i(\lambda) - s_i^2(\lambda)) \right] \right\}, \quad (30)$$

$$L(\lambda) = \eta \prod_{j=1}^N \exp \left\{ \frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (2y(t)^{(j)} s(t, \lambda) - s^2(t, \lambda)) dt \right\}. \quad (31)$$

Перепишем далее выражение (31) следующим образом:

$$L(\lambda) = \eta \exp \left(\sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (2y(t)^{(j)} s(t, \lambda) - s^2(t, \lambda)) dt \right] \right). \quad (32)$$

Интеграл разности можно представить, как разность интегралов, также операцию суммирования можно произвести отдельно для подынтегральных выражений. Получим

$$L(\lambda) = \eta \exp \left(2 \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (y(t)^{(j)} s(t, \lambda)) dt \right] - \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (s^2(t, \lambda)) dt \right] \right) \quad (33)$$

или

$$L(\lambda) = \eta \exp(2q(\lambda) - E(\lambda)), \quad (34)$$

где

$$q(\lambda) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (y(t)^{(j)} s(t, \lambda)) dt \right],$$

$$E(\lambda) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (s^2(t, \lambda)) dt \right].$$

В общем случае искомый алгоритм оценки фазы мог бы быть найден методом максимума правдоподобия решением следующего уравнения: $\frac{\partial L(\lambda)}{\partial \lambda} = 0$.

Однако, в случае использования в качестве полезного сигнала ПСП $PN(t, F, \tau)$, где F – частота кода, τ – задержка кода, Ω – несущая частота, выражение, описывающее такой сигнал выглядит следующим образом:

$$s(t) = aPN(t, F, \tau) \cos(\Omega t - \varphi).$$

Тогда согласно [6,9], фаза φ является неэнергетическим параметром и для получения алгоритма её оценки необходимо лишь найти максимум корреляционного члена $q(\lambda)$, поскольку при выбранном виде модуляции сигнала

$$E(\varphi) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (aPN(t, F, \tau) \cos(\Omega t - \varphi))^2 dt \right] \rightarrow \rightarrow \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T \frac{(aPN(t, F, \tau))^2}{2} dt \right],$$

т.е. не зависит от φ .

Так как в данном случае нам интересен оптимальный алгоритм оценки фазы несущей частоты, положим другие параметры известными, а именно задержку τ и частоту F кода ПСП, а также величину несущей частоты Ω . Тогда корреляционный член может быть представлен следующим образом:

$$q(\varphi) = a \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (y(t)^{(j)} PN(t, F, \tau) \cos(\Omega t - \varphi)) dt \right]. \quad (35)$$

Перед непосредственно поиском максимума разложим косинус разности по известной тригонометрической формуле:

$$q(\varphi) = a \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (\cos(\varphi) y(t)^{(j)} PN(t, F, \tau) \cos(\Omega t) + \sin(\varphi) y(t)^{(j)} PN(t, F, \tau) \sin(\Omega t)) dt \right].$$

Вынесем постоянные параметры из-под знака интеграла и суммы, а также разложим интеграл суммы на сумму интегралов:

$$q(\varphi) = a \left\{ \cos(\varphi) \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (y(t)^{(j)} PN(t, F, \tau) \cos(\Omega t)) dt \right] + \sin(\varphi) \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{G_o^{(j)}} \int_0^T (y(t)^{(j)} PN(t, F, \tau) \sin(\Omega t)) dt \right] \right\}. \quad (36)$$

Произведем замену переменных:

$$X_j = \int_0^T \left[y(t)^{(j)} PN(t, F, \tau) \cos(\Omega t) \right] dt,$$

$$Y_j = \int_0^T \left[y(t)^{(j)} PN(t, F, \tau) \sin(\Omega t) \right] dt.$$

Тогда выражение (36) можно представить в более наглядном виде:

$$q(\varphi) = a \left\{ \cos(\varphi) \sum_{j=1}^N \frac{X_j}{G_0^{(j)}} + \sin(\varphi) \sum_{j=1}^N \frac{Y_j}{G_0^{(j)}} \right\}. \quad (37)$$

Взять частную производную по φ теперь не составит проблем:

$$\frac{\partial q}{\partial \varphi} = a \left\{ -\sin(\varphi) \sum_{j=1}^N \frac{X_j}{G_0^{(j)}} + \cos(\varphi) \sum_{j=1}^N \frac{Y_j}{G_0^{(j)}} \right\} = 0.$$

Таким образом:

$$\cos(\varphi) \sum_{j=1}^N \frac{Y_j}{G_0^{(j)}} = \sin(\varphi) \sum_{j=1}^N \frac{X_j}{G_0^{(j)}},$$

$$\frac{\sin(\varphi)}{\cos(\varphi)} = \sum_{j=1}^N \frac{Y_j}{G_0^{(j)}} / \sum_{j=1}^N \frac{X_j}{G_0^{(j)}} = \operatorname{tg}(\varphi). \quad (38)$$

Тогда из (38) можно получить алгоритм оптимальной оценки фазы для рассматриваемого случая:

$$\varphi^* = \operatorname{arctg} \left(\sum_{j=1}^N \frac{Y_j}{G_0^{(j)}} / \sum_{j=1}^N \frac{X_j}{G_0^{(j)}} \right) + p\pi,$$

$$p = -\frac{1}{2} \left[\operatorname{sign} \left(\sum_{j=1}^N \frac{X_j}{G_0^{(j)}} \right) \operatorname{sign} \left(\sum_{j=1}^N \frac{Y_j}{G_0^{(j)}} \right) - \operatorname{sign} \left(\sum_{j=1}^N \frac{Y_j}{G_0^{(j)}} \right) \right], \quad (39)$$

где параметр p необходим для оценки фазы, принимающей значения от π до 2π .

Также на **Рис. 2** можно следующим образом изобразить функциональную схему оптимальной системы оценки фазы (39).

Следует подчеркнуть, что синтезированный алгоритм оценки фазы оптимален только в том случае, когда отраженная волна, либо сумма отраженных волн, полностью потеряла

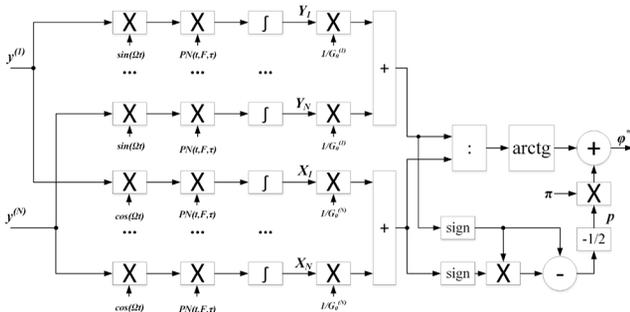


Рис. 2. Функциональная схема оптимальной системы оценки фазы.

свои поляризационные свойства. Рассмотрим далее ситуацию, когда волна осталась частично-поляризованной.

3.2 ОПТИМАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ФАЗЫ НЕСУЩЕЙ ЧАСТОТЫ СИГНАЛА ПРИ НАЛИЧИИ ДВУХ КОРРЕЛИРОВАННЫХ ПОМЕХ

Поскольку случай, когда отраженные волны полностью теряют свои поляризационные свойства, является предельным случаем сильной многолучевости, логично рассмотреть ситуацию, когда отраженная волна осталась частично-поляризованной, т.е. помеха в различных приемных каналах будет коррелированной. Однако, чтобы сразу не переусложнять задачу, предположим, что сигнал, принадлежащий лучу прямого распространения, по каким-либо причинам не коррелирован с отраженными.

Предположим, что приемник может содержать два входа, в каждом из которых присутствует один и тот же полезный сигнал, но воздействие помехи коррелировано. В данном случае помеха y будет описываться двумерной плотностью вероятности $p_2(\lambda_1, \lambda_2)$, тогда можно получить следующую функцию правдоподобия для смеси ξ сигнала и помехи в n -ом канале:

$$L = L(\lambda) = p(\mathbf{y}^{(1)}, \mathbf{y}^{(2)} | \lambda), \quad (40)$$

подразумевая, что $\mathbf{y}^{(j)} = [\mathbf{y}_1^{(j)}, \dots, \mathbf{y}_M^{(j)}]$ – это ансамбль реализации помехи в j -ом канале.

В таком случае, опираясь на [6,7,8], при аддитивной коррелированной помехе, функцию правдоподобия можно записать в следующем виде:

$$L(\lambda) = \frac{1}{|K| \sqrt{4\pi^2}} \times \exp \left(\frac{1}{2|K|} \begin{vmatrix} k_{11} & k_{12} & \sum_{i=1}^M (y_i^{(1)} - s_i(\lambda)) \\ k_{21} & k_{22} & \sum_{i=1}^M (y_i^{(2)} - s_i(\lambda)) \\ \sum_{i=1}^M (y_i^{(1)} - s_i(\lambda)) & \sum_{i=1}^M (y_i^{(2)} - s_i(\lambda)) & 0 \end{vmatrix} \right), \quad (41)$$

где

$$K = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & k_{22} \end{bmatrix}$$

– корреляционная матрица помехи, причем $k_{12} = k_{21} = k$.

Далее можно получить следующее выражение для показателя экспоненты:

$$\frac{1}{2|K|} \begin{bmatrix} 2k_{22} \sum_{i=1}^M (y_i^{(1)} s_i(\lambda)) + 2k_{11} \sum_{i=1}^M (y_i^{(2)} s_i(\lambda)) \\ -2k \sum_{i=1}^M (y_i^{(1)} s_i(\lambda) + y_i^{(2)} s_i(\lambda)) + 2k \sum_{i=1}^M (y_i^{(1)} y_i^{(2)}) - \\ -k_{22} \sum_{i=1}^M (y_i^{(1)})^2 - k_{11} \sum_{i=1}^M (y_i^{(2)})^2 + 2k \sum_{i=1}^M (s_i(\lambda))^2 \\ -k_{22} \sum_{i=1}^M (s_i(\lambda))^2 - k_{11} \sum_{i=1}^M (s_i(\lambda))^2 \end{bmatrix}. \quad (42)$$

Далее по аналогии с (31) можно вынести в нормирующий множитель компоненты, не зависящие от λ , и получить выражение в виде:

$$L(\lambda) = \eta \exp \left(\frac{1}{2|K|} (q(\lambda) - E(\lambda)) \right), \quad (43)$$

где

$$q(\lambda) = 2k_{22} \sum_{i=1}^M (y_i^{(1)} s_i(\lambda)) + 2k_{11} \sum_{i=1}^M (y_i^{(2)} s_i(\lambda)) - \quad (44)$$

$$-2k \sum_{i=1}^M (y_i^{(1)} s_i(\lambda) + y_i^{(2)} s_i(\lambda)),$$

$$E(\lambda) = [k_{22} + k_{11} - 2k] \sum_{i=1}^M (s_i(\lambda))^2, \quad (45)$$

или в случае, когда $\Delta F \rightarrow \infty$, по аналогии с (30):

$$q(\lambda) = 2k_{22} \int_0^T (y(t)^{(1)} s(t, \lambda)) dt + \quad (46)$$

$$+ 2k_{11} \int_0^T (y(t)^{(2)} s(t, \lambda)) dt -$$

$$- 2k \int_0^T (y(t)^{(1)} s(t, \lambda) + y(t)^{(2)} s(t, \lambda)) dt,$$

$$E(\lambda) = [k_{22} + k_{11} - 2k] \int_0^T (s(t, \lambda))^2 dt. \quad (47)$$

Согласно [6], фаза является неэнергетическим параметром и для получения алгоритма её оценки необходимо найти максимум корреляционного члена $q(\lambda)$.

В случае использования в качестве полезного сигнала ПСП $PN(t, F, \tau)$, где F – частота кода, τ – задержка кода, Ω – несущая частота, выражение, описывающее такой сигнал, выглядит следующим образом:

$$s(t) = aPN(t, F, \tau) \cos(\Omega t - \varphi).$$

Поскольку в данном случае нам интересен оптимальный алгоритм оценки фазы, положим другие параметры известными, а именно задержку τ и частоту F кода ПСП, а также частоту несущей частоты Ω . Тогда корреляционный член может быть представлен следующим образом:

$$q(\varphi) = a \begin{bmatrix} 2k_{22} \int_0^T (y(t)^{(1)} PN(t, F, \tau) \cos(\Omega t - \varphi)) dt + \\ + 2k_{11} \int_0^T (y(t)^{(2)} PN(t, F, \tau) \cos(\Omega t - \varphi)) dt - \\ - 2k \int_0^T (y(t)^{(1)} PN(t, F, \tau) \cos(\Omega t - \varphi) + \\ + y(t)^{(2)} PN(t, F, \tau) \cos(\Omega t - \varphi)) dt \end{bmatrix}. \quad (48)$$

Перед непосредственно поиском максимума разложим косинус суммы по известной тригонометрической формуле, разложив интеграл суммы на сумму интегралов:

$$q(\varphi) = \begin{bmatrix} 2k_{22} (\cos \varphi X_1 + \sin \varphi Y_1) + \\ + 2k_{11} (\cos \varphi X_2 + \sin \varphi Y_2) - \\ - 2k (\cos \varphi X_1 + \sin \varphi Y_1 + \cos \varphi X_2 + \sin \varphi Y_2) \end{bmatrix},$$

где, при $j = 1, 2$:

$$X_j = \int_0^T (y(t)^{(j)} PN(t, F, \tau) \cos(\Omega t)) dt,$$

$$Y_j = \int_0^T (y(t)^{(j)} PN(t, F, \tau) \sin(\Omega t)) dt.$$

Возьмем теперь частную производную по φ :

$$\frac{\partial q}{\partial \varphi} = \begin{bmatrix} k_{22} (-\sin \varphi X_1 + \cos \varphi Y_1) + \\ + k_{11} (-\sin \varphi X_2 + \cos \varphi Y_2) - \\ - k (-\sin \varphi X_1 + \cos \varphi Y_1 - \sin \varphi X_2 + \cos \varphi Y_2) \end{bmatrix} = 0$$

Выделим элементы, зависящие от φ :

$$\sin \varphi (-k_{22} X_1 - k_{11} X_2 + k(X_1 + X_2)) + \cos \varphi (k_{22} Y_1 + k_{11} Y_2 - k(Y_1 + Y_2)) = 0,$$

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}(\varphi) &= \frac{\sin(\varphi)}{\cos(\varphi)} = \frac{k_{22} Y_1 + k_{11} Y_2 - k(Y_1 + Y_2)}{k_{22} X_1 + k_{11} X_2 - k(X_1 + X_2)} = \\ &= \frac{Y_1 (k_{22} - k) + Y_2 (k_{11} - k)}{X_1 (k_{22} - k) + X_2 (k_{11} - k)}. \end{aligned} \quad (49)$$

Тогда из (49) можно получить алгоритм оптимальной оценки фазы для рассматриваемого случая:

$$\begin{aligned} \varphi^* &= \operatorname{arctg} \left(\frac{Y_1 (k_{22} - k) + Y_2 (k_{11} - k)}{X_1 (k_{22} - k) + X_2 (k_{11} - k)} \right) + z\pi, \\ z &= -\frac{1}{2} \begin{bmatrix} \operatorname{sign}(X_1 (k_{22} - k) + X_2 (k_{11} - k)) \times \\ \times \operatorname{sign}(Y_1 (k_{22} - k) + Y_2 (k_{11} - k)) - \\ - \operatorname{sign}(Y_1 (k_{22} - k) + Y_2 (k_{11} - k)) \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (50)$$

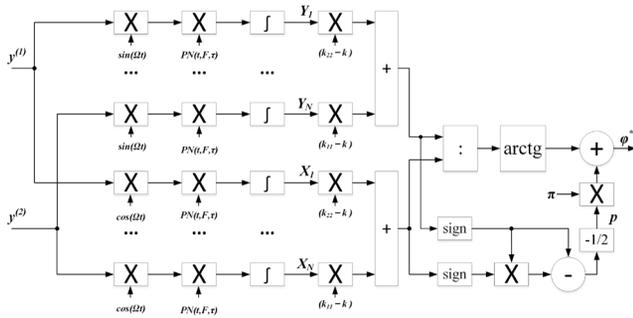


Рис. 3. Функциональная схема оптимальной системы оценки фазы.

Также на Рис. 3 можно следующим образом изобразить функциональную схему оптимальной системы оценки фазы (50).

3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СИНТЕЗИРОВАННЫХ АЛГОРИТМОВ ОЦЕНКИ ФАЗЫ

Для исследования характеристик алгоритма (39) в среде MATLAB с использованием симулятора многолучевости Quadriga была создана имитационная модель. В качестве сценариев многолучевости были выбраны стандартизированные варианты 3GPP-38.901-Indoor-LOS и WINNER-Indoor-A1-LOS. Приемник двигался линейно в направлении от передатчика. На передающей и приемной стороне реализованы антенны с ортогональной линейной поляризацией, позволяющие получить 4 канала слежения за счет различного их комбинирования:

- tx-1 → rx-1 – канал 1,
- tx-1 → rx-2 – канал 2,
- tx-2 → rx-1 – канал 3,
- tx-2 → rx-2 – канал 4.

Результаты моделирования представлены на Рис. 4, 5.

По результатам моделирования можно видеть, что алгоритм (39) не получает сверх суммарного

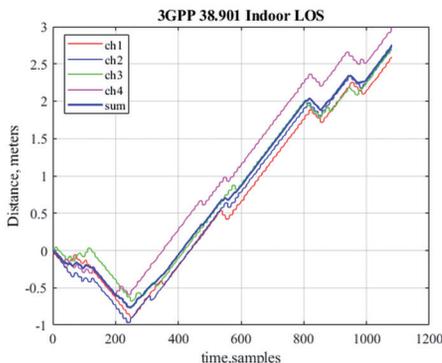


Рис. 4. Результат моделирования алгоритма (39) при сценарии 3GPP 38.901 Indoor LOS.

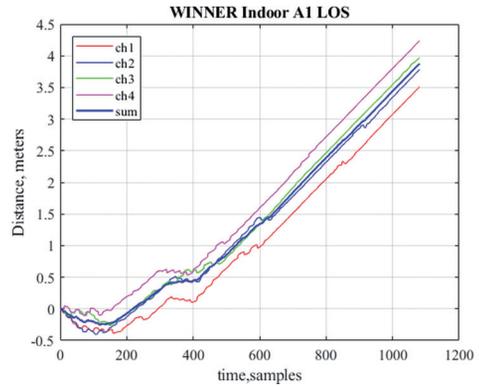


Рис. 5. Результат моделирования алгоритма (39) при сценарии WINNER Indoor A1 LOS.

эффекта, и число перескоков в оценках фазы оказывается некоторым средним. Отсюда можно сделать вывод, что постановка задачи синтеза была излишне упрощенной.

4 ЭМПИРИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ИСКЛЮЧЕНИЯ МНОГОЛУЧЕВОСТИ

Принимая во внимание большое число перескоков при оценке фазы единственного сигнала, была предпринята попытка создания избыточности в самом излучаемом сигнале. Поскольку в данном частотном диапазоне в рамках полосы до 50 МГц многолучевость частотно-селективная, был создан OFDM сигнал с ПСП Голда. Спектральное представление данного сигнала изображено на Рис. 6. Кроме того, для дальнейшего повышения избыточности также использовались и все комбинации, доступные от ортогональной поляризации на передатчиках и приемнике.

Оценка фазы при использовании данного сигнала производилась независимо для каждой поднесущей, используя те же алгоритмы, что

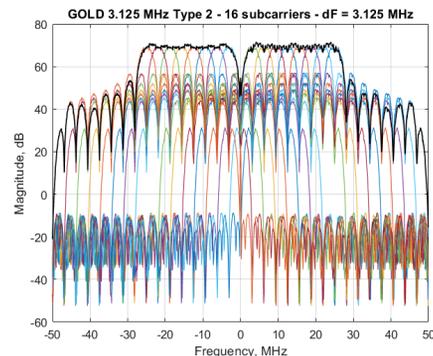


Рис. 6. Спектральное представление сигнала. Каждая поднесущая модулируется одним и тем же кодом Голда (обозначены разными цветами), результат соответствует сумме поднесущих (обозначен черным).

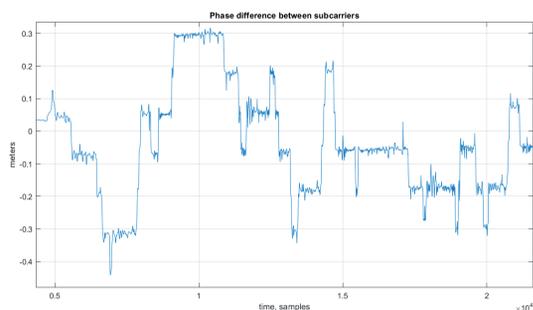


Рис. 7. Разница между оценками фазы поднесущих.

описаны в работе [1]. Однако, было замечено, что при пересчете оценок фазы в метры возможно реализовать алгоритм по детектированию перескоков в оценках. Для этого необходимо вычислить разницу фаз между всеми возможными парами поднесущих, а затем для каждого момента времени выбирать оценку фазы той поднесущей, которая в данный момент времени не подверглась многолучевости. Данные операции необходимо произвести для каждого передатчика независимо. Таким образом могут быть получены оценки приращений фаз, из которых будет исключена большая часть перескоков. На Рис. 7 изображена

разница оценок фаз между поднесущими. Можно видеть, что данный параметр содержит лишь шумы и перескоки, поскольку влияние ВЧ части, движения, а также другие аппаратные эффекты одинаковы на обоих поднесущих и взаимоисключаются. Подробное изложение данного алгоритма представлено в работах [11,12,13].

В результате применения данного алгоритма к экспериментальным данным удалось добиться СКО оценки 2-D позиции порядка 10 см (см. Рис. 8-9).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведена методика описания отраженных сигналов с помощью вектора Джонса, а также синтез оптимальных алгоритмов оценки параметров сигнала в сложных условиях для упрощенных сценариев. С помощью моделирования показано, что синтезированные оптимальные алгоритмы оказываются плохо применимы к реальным ситуациям, однако, позволяют лучше понять физику процессов. На базе данного понимания предложена

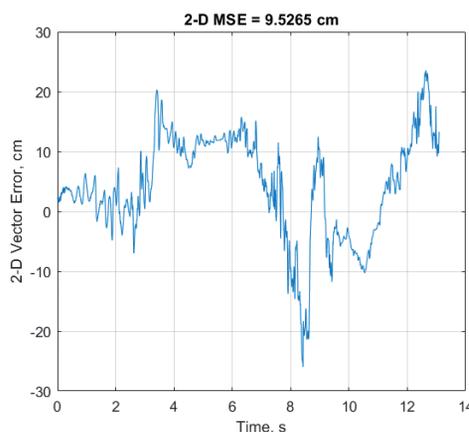
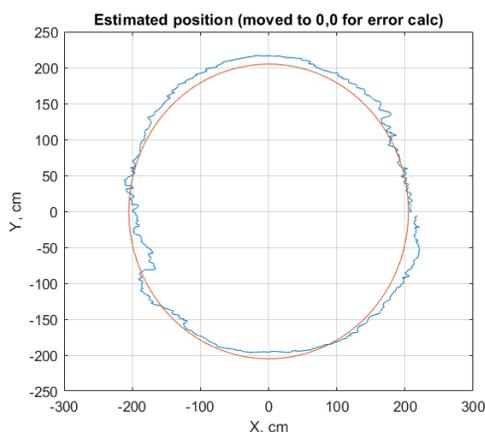


Рис. 8. Результат оценки позиции и СКО ошибки местоопределения на первом круге.

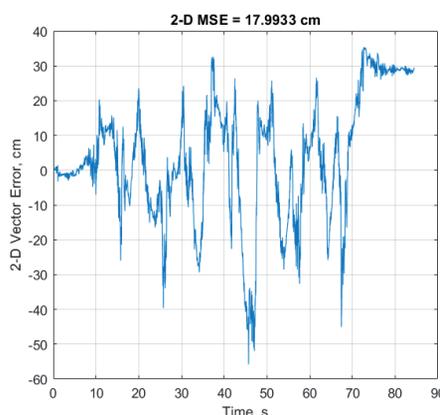
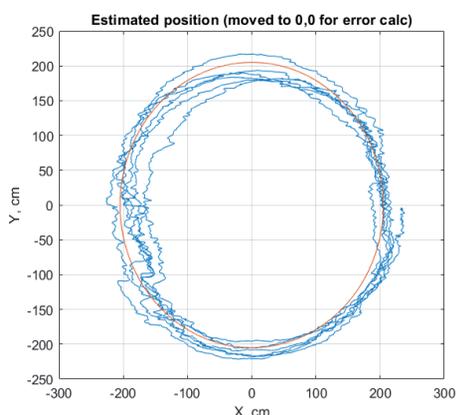


Рис. 9. Результат оценки позиции и СКО ошибки местоопределения за всё время движения.

методика формирования сигналов для создания большой избыточности измерений в приемнике, а также эмпирический метод отбраковки ложных измерений. С помощью данного метода экспериментально показано, что в помещении в сложных условиях и при наличии многолучевости удается достичь среднеквадратичного отклонения ошибки местоопределения менее 10 сантиметров.

Кроме того, проведенные исследования позволили добиться нескольких дополнительных результатов:

- Была создана система, позволяющая формировать сложные конструкции сигналов и оценивать качество оценки фазы.
- Достигнуто понимание, какие именно эффекты оказывает многолучевость на сигналы различной частоты и поляризации.
- Удалось экспериментально показать, что, используя навигационный сигнал с OFDM, возможно добиться неплохих результатов в исключении перескоков из оценок фазы. Таким образом, вероятно, возможно сформулировать задачу синтеза алгоритма оценки фазы, свободной от перескоков, используя подобный навигационный сигнал с частотным и поляризационным мультиплексированием, который потенциально может решить задачу относительного местоопределения с сантиметровой точностью в сложных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серкин Ф.Б. Локальная система местоопределения с интегрированным каналом передачи данных. *Диссертация на соискание ученой степени к.т.н.*, Москва, МАИ, 2016, 128 с.
2. Татаринов ВН, Татаринов СВ, Лигтхарт ЛП. *Введение в современную теорию поляризации радиолокационных сигналов. Том 1. Поляризация плоских электромагнитных волн и её преобразование.* Томск, Изд-во Том. ун-та, 2006, 380 с.
3. IEEE Standards Association, Part 11: Wireless LAN Medium Access Control (MAC) and Physical Layer (PHY) Specifications. New York, 2012, 2793 p.
4. Борискин АД, Вейцель АВ, Вейцель ВА, Жодзишский МИ, Милютин ДС. *Аппаратура высокоточного позиционирования по сигналам глобальных навигационных спутниковых систем: приемники-потребители навигационной информации.* М., МАИ-ПРИНТ, 2010, 292 с.
5. Козлов НИ, Логвин АИ, Сарычев ВА. *Поляризация радиоволн. Поляризационная структура радиолокационных сигналов.* М., Радиотехника, 2005, 704 с.
6. Березин АВ, Вейцель ВА. *Теория и проектирование радиосистем.* Под ред. В.Н. Типугина. Учебное пособие для вузов. М., Сов. радио, 1977, 448 с.
7. Лившиц НА, Пугачев ВН. *Вероятностный анализ систем автоматического управления.* Том 1. М., Сов. радио, 1963, 896 с.
8. Поздняк СИ, Мелитицкий ВА. *Введение в статистическую теорию поляризации радиоволн.* М., Сов. радио, 1974, 480 с.
9. Котельников ВА. *Теория потенциальной помехоустойчивости.* М., Госэнергоиздат, 1956, 151 с.
10. Тихонов ВИ, Харисов ВН. *Статистический анализ и синтез радиотехнических устройств и систем.* М., Радио и связь, 2004, 608 с.
11. Vazhenin NA, Serkin FB, Veitsel AV. Reducing multipath effects in navigation radio systems. *Application PCT/RU2021/000011, Topcon Positioning Systems*, 2021.
12. Serkin FB, Vazhenin NA, Veitsel VV, Chereshev KV, Fomin IA. Method and apparatus for orthogonal frequency division multiplexing (OFDM)-based local positioning system. *Application PCT/RU2022/000273, Topcon Positioning Systems*, 2022.
13. Vazhenin NA, Veitsel AV, Veitsel VV, Serkin FB. Position determination of a mobile station using modified Wi-Fi signals. *Patent No.: US 10,274,580 B2*, Apr. 30, 2019.

Серкин Федор Борисович

к.т.н., доцент

Московский авиационный институт

4, Волоколамское ш., Москва 125993, Россия

E-mail: serkinfb@list.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.095

Исследование треков странного излучения около ламп накаливания и электролитической ячейки

¹Жигалов В.А., ²Пархомов А.Г., ¹Неволин В.К.

¹Московский институт электронной техники, <http://miet.ru/>

Москва, Зеленоград 124498, Российская Федерация

²Опытно-конструкторская лаборатория "К.И.Т."

Москва 121108, Российская Федерация

E-mail: zhigalov@gmail.com, alexparb@mail.ru, vkn@miec.ru

Поступила 10.02.2023, рецензирована 17.02.2023, принята 24.02.2023

Представлена действительным членом РАЕН А.А. Корниловой

Аннотация: Описаны результаты исследований двух источников странного излучения: реактора на основе ламп накаливания и электролитической ячейки. Приводятся новые виды треков странного излучения: капельные треки и диффузные пятна. Анализируются возможные причины вариативности интенсивности треков.

Ключевые слова: странное излучение, треки, капельные треки, лампы накаливания, электролиз

УДК 53.043

Благодарности: Авторы выражают благодарность Л.А. Барсукову за помощь в проведении экспериментов с электролизом.

Для цитирования: Жигалов В.А., Пархомов А.Г., Неволин В.К. Исследование треков странного излучения около ламп накаливания и электролитической ячейки. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(1):95-105. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.095.

Investigation of strange radiation tracks near incandescent lamps and an electrolytic cell

Vladislav A. Zhigalov, Vladimir K. Nevolin

Moscow Institute of Electronic Technology, <http://miet.ru/>

Moscow, Zelenograd 124498, Russian Federation

E-mail: zhigalov@gmail.com, vkn@miec.ru

Alexander G. Parkhomov

Experimental design laboratory "K.I.T."

Moscow 121108, Russian Federation

E-mail: alexparb@mail.ru

Received February 10, 2023, peer-reviewed February 17, 2023, accepted February 24, 2023

Abstract: The results of studies of two sources of strange radiation are described: a reactor based on incandescent lamps and electrolytic cell. New types of strange radiation tracks are presented: drip tracks and diffuse spots. Possible reasons for the variability of track intensity are analyzed.

Keywords: strange radiation, tracks, drip tracks, incandescent lamps, electrolysis

UDC 53.043

Acknowledgments: The authors are grateful to L.A. Barsukov for help in conducting experiments with electrolysis.

For citation: Vladislav A. Zhigalov, Alexander G. Parkhomov, Vladimir K. Nevolin. Investigation of strange radiation tracks near incandescent lamps and an electrolytic cell. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(1):95-105e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.095.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (96)
 2. УСТРОЙСТВО РЕАКТОРОВ (96)
 3. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РЕАКТОРУ НВ (97)
 - 3.1. ОБЩАЯ СТАТИСТИКА ПО РЕАКТОРУ НВ (97)
 - 3.2. ПРИМЕР ТИПИЧНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ (19-26.07.22) (98)
 - 3.3. КАПЕЛЬНЫЕ ТРЕКИ ОТ ЭЛЕКТРОЛИЗА (ЭКСПОЗИЦИЯ 27.07-17.08) (98)
 - 3.4. ЭКСПОЗИЦИЯ ПОСЛЕ ЗАМЕНЫ ЛАМПЫ (13.08-17.08) (99)
 - 3.5. ЭКСПОЗИЦИЯ С ЭКРАНИРОВКОЙ БУМАГОЙ (17.08-31.08) (99)
 - 3.6. ЭКСПОЗИЦИЯ С ДИФFUЗНЫМИ ТРЕКАМИ (31.08-10.09) (99)
 - 3.7. ЭКСПОЗИЦИЯ 10.09-23.09 (101)
 - 3.8. КОРОТКАЯ ЭКСПОЗИЦИЯ ПОСЛЕ ЗАМЕНЫ ЛАМПЫ 23.09 (101)
 - 3.9. ЭКСПОЗИЦИЯ 24.09 – 16.10 (101)
 4. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ЭЛЕКТРОЛИЗУ Ni + H₂SO₄ (101)
 5. ПОПЫТКИ СОЗДАНИЯ РЕПЛИКИ РЕАКТОРА НВ (102)
 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ (103)
 7. ВЫВОДЫ (104)
- ЛИТЕРАТУРА (105)**

1. ВВЕДЕНИЕ

Треки странного излучения считаются сопутствующим фактором для процессов LENR (Low Energy Nuclear Reactions) [1,2]. В работах [3,4,9] был предложен новый подход к построению реакторов LENR, при котором процесс разогрева металла и процесс ядерных превращений отделены друг от друга. В частности, было показано, что вблизи обычных ламп накаливания происходят ядерные превращения с избыточным выделением тепла.

Мы решили проверить, сопровождается ли работа таких реакторов выходом странного излучения. В настоящей работе описаны результаты экспериментов 2021 года с одним из реакторов на основе ламп накаливания. Методика, используемая для определения интенсивности странного излучения, описана в [5], в качестве чувствительного материала используются диски DVD-R с предварительным контролем перед экспозицией.

Кроме того, в ходе проверки результатов, представленных в работе [6] (повышение гамма-фона при электролизе), для электролизных ячеек выполнялись эксперименты с накоплением треков по той же методике.

Помимо проверки на наличие треков в настоящей работе также делались попытки продвинуться в понимании природы странного излучения. Во многом это происходило непреднамеренно, т.к. в ходе экспериментов обнаружались неожиданные проявления странного излучения – капельные треки и диффузные пятна. Часть экспериментов делалась для уточнения предварительных результатов по экранированию странного излучения [7]. Наконец, попытка создать реплику используемого реактора немного приоткрыла причину вариативности интенсивности странного излучения.

2. УСТРОЙСТВО РЕАКТОРОВ

Использовались два типа реакторов: реактор на основе ламп накаливания «НВ» (Накаливания с Водяным охлаждением, работал в лаборатории "К.И.Т.", Москва) и электролизная ячейка с никелевыми электродами в растворе серной кислоты (работала в МИЭТе, Зеленоград).

Устройство реактора НВ следующее: стандартная галогеновая лампа накаливания номинальной мощностью 300 Вт помещается в кварцевой трубке, через которую прокачивается вода (Рис. 1). Контакты лампы герметизируются слоями силиконового герметика. На лампу подаётся повышенное напряжение (320 В)

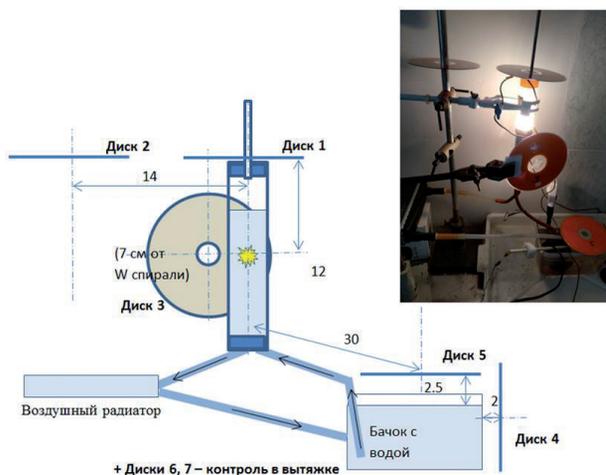


Рис. 1. Устройство реактора НВ и пример расположения DVD дисков при экспозиции (расстояния – в см).

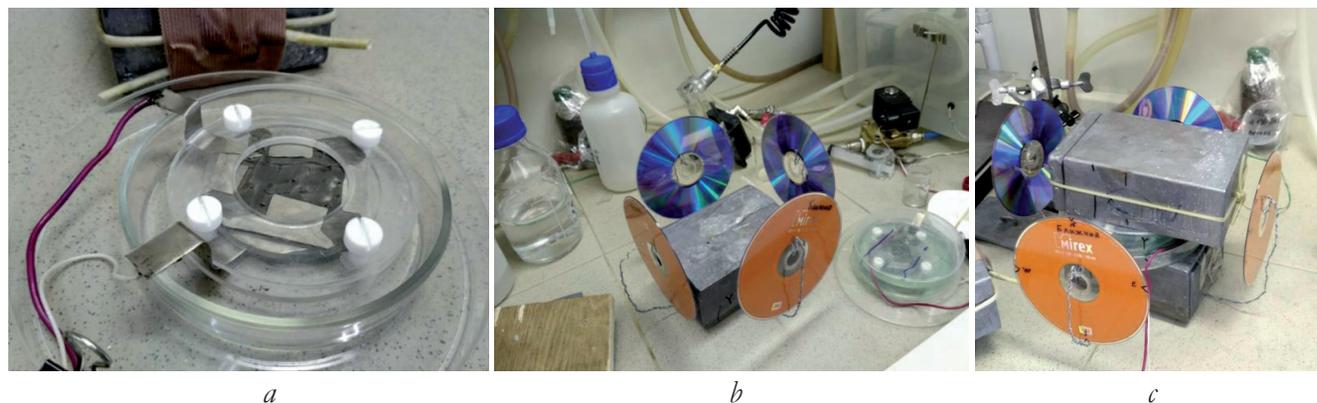


Рис. 2. Фото экспериментов по накоплению треков странного излучения от электролиза: (а) – электролизная ячейка H_2SO_4 с Ni электродами; (b) и (с) – расположение дисков во время экспериментов. Сверху и снизу ячейки – Pb контейнеры с дозиметрами внутри.

для повышения температуры вольфрамовой спирали до $\sim 2500^\circ C$. Для выравнивания давления над водой с атмосферным из верхней пробки выходит вверх металлическая трубка, т.е. устройство не герметично. Вода циклически прокачивается через трубку с лампой и охлаждающий воздушный радиатор, используя погружной насос. Снаружи кварцевая трубка частично оборачивается Al фольгой для защиты от световой и тепловой компонент излучения лампы.

Диски располагались на различных расстояниях от реактора по одному и стопками, в ряде экспериментов диски дополнительно закрывались бумажными экранами.

Диски также ставились рядом с работающей электролитической ячейкой (30% раствор H_2SO_4 с Ni электродами) – **Рис. 2**. Ток в ячейках составлял порядка 1 А. Параллельно с накоплением треков странного излучения на той же установке шло измерение гамма-радиации счётчиками Гейгера. На **Рис. 2с** счётчик Гейгера в свинцовом контейнере с отверстием внизу накрывает сверху электролизную ячейку. Результаты по гамма-радиации будут опубликованы в отдельной статье. Водород как продукт электролиза мог свободно выходить из ячейки в вытяжной шкаф.

3. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РЕАКТОРУ НВ

3.1. ОБЩАЯ СТАТИСТИКА ПО РЕАКТОРУ НВ

У реактора НВ было сделано 9 основных экспозиций с общим числом дисков 46, затем ещё три дополнительные экспозиции с числом дисков 16 (дополнительные экспозиции описаны

в разделе 5). Усреднение суммарной длины треков по основным экспозициям показано на **Рис. 3**. Эти результаты подтверждают ранее полученные данные на других типах реакторов: Ni-H реактора, и плазменного электролиза в воде [5]: в среднем порядка 1000 мм треков на один диск в ближней зоне реакторов (до 20 см) и на два порядка меньше - в дальней зоне (дальше 20 см).

На **Рис. 4** показано распределение суммарной длины треков от расстояния. Можно условно считать *заметным* числом треков на один диск более 100 мм, а *большим* числом треков – больше 1000 мм на диск. Тогда видно, что дальше 20 см заметного числа треков не наблюдается, а диски с большим числом треков все располагались на расстоянии до 12 см от реактора.

Треки, которые появляются в результате экспозиций, схожи с теми, которые наблюдались у других типов реакторов LENR



Рис. 3. Результаты 9 экспозиций у реактора НВ. Показаны средние значения по суммарным длинам треков на 46 дисках (мм).

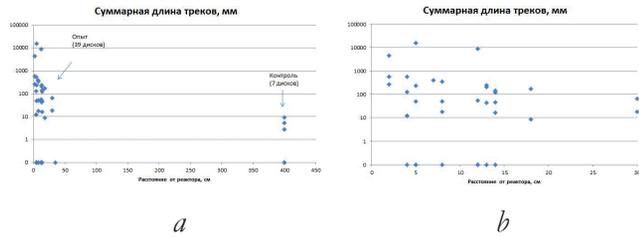


Рис. 4. Распределение суммарной длины треков от расстояния до реактора (по оси *y* – логарифмическая шкала). (а) – все экспозиции, (б) – только до 30 см.

[5], их детальное рассмотрение приведено в [8].

Далее более детально рассмотрены результаты некоторых экспозиций.

3.2. ПРИМЕР ТИПИЧНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ (19.07 – 26.07)

5 опытных дисков были поставлены на различном расстоянии < 1 м от реактора НВ (Рис. 5). Два контрольных диска размещались на расстоянии 4 м в вытяжке в той же лаборатории. Диски 1-3 были направлены чувствительной стороной к реактору, диски 4 и 5 – к бачку с водой. Суммарное время активной работы реактора (т.е. включённая лампа и циркулирующая вода) составило 34 часа. Диски стояли у реактора на протяжении календарной недели.

Результаты на Рис. 5 показывают наибольшее число треков у диска, который был расположен ближе всего к лампе накаливания (7 см). Остальные диски показали незначительное число треков.

3.3. КАПЕЛЬНЫЕ ТРЕКИ ОТ ЭЛЕКТРОЛИЗА (ЭКСПОЗИЦИЯ 27.07 – 17.08)

Эта экспозиция почти повторяла по геометрии предыдущую, все диски чувствительной стороной смотрели на реактор, но один из

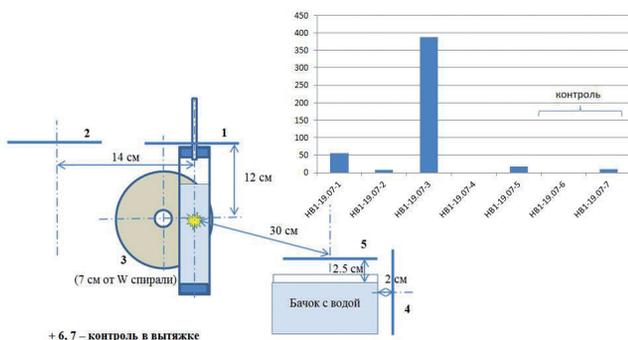


Рис. 5. Суммарная длина треков (мм) по дискам из эксперимента 19.07. Показана суммарная длина треков в мм.

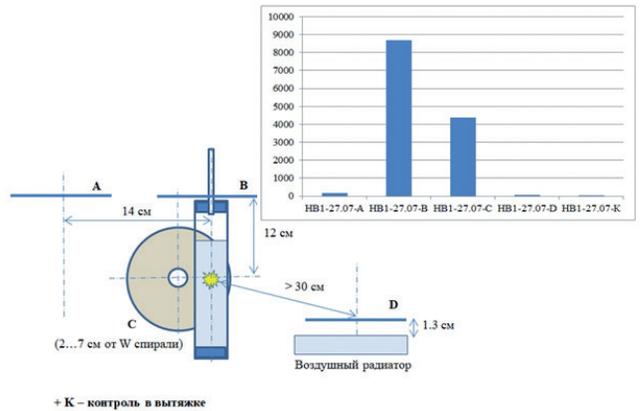


Рис. 6. Эксперимент 27.07 и его результаты. Показана суммарная длина треков, мм.

дисков располагался рядом с воздушным радиатором и был повернут к нему. Схема расположения дисков и результаты показаны на Рис. 6. Диски стояли на том же месте в течение трёх календарных недель.

Здесь также в целом подтвердилась зависимость от расстояния, а также большая вариативность интенсивности треков: в «результативных» дисках В и С, расположенных в ближней зоне, треков оказалось на порядок больше, чем в предыдущей экспозиции, при времени работы реактора меньшей (11 ч).

В ход данного эксперимента непреднамеренно были внесены изменения: помимо штатной работы ~10 ч, из-за повреждения герметичности изоляции контактов лампы реактор работал около часа в режиме электролиза. Это привело к тому, что на диске В, расположенном над негерметичной пробкой, образовались нетипичные «капельные» треки (Рис. 7). Эти треки образованы засохшими следами от капель воды, по-видимому выходящих в виде аэрозоля в режиме электролиза вместе с водородом. Но от обычных капель их отличает линейное (иногда проходящие через

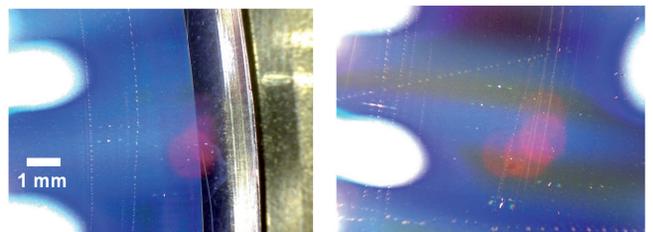


Рис. 7. Примеры «капельных» треков у реактора НВ после режима электролиза (оптический микроскоп).

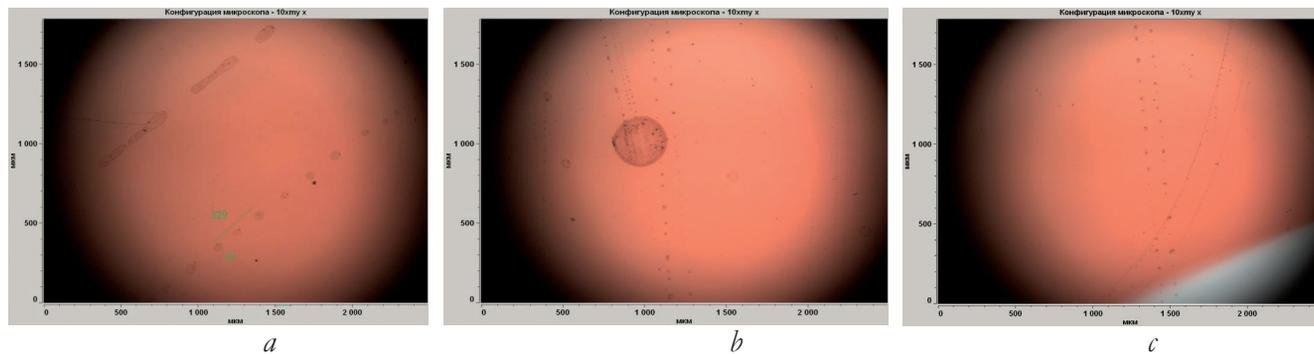


Рис. 8. Расположение капель в капельных треках (оптический микроскоп).

весь диск) расположение, чаще всего в виде параллельных линий (Рис. 8).

Практически все треки на этом диске имеют такой «капельный» вид. Размер капель и шаг между каплями в составе различных треков варьируются в больших пределах.

Среди капельных треков иногда встречаются и обычные треки, идущие параллельно капельным (Рис. 8с).

3.4. Экспозиция после замены лампы (13.08-17.08)

Короткая экспозиция была выполнена после замены лампы в реакторе. Время активной работы реактора составило всего 1 час, остальное время реактор стоял выключенным. При этом успело образоваться значительное число треков на единственном экспонированном диске (575 мм). Расстояние от диска до центра реактора составляло 2 см, диск располагался вертикально.

3.5. Экспозиция с экранировкой бумагой (17.08-31.08)

В ходе данной экспозиции было решено проверить накопительные/экранирующие свойства бумаги. Для этого один диск располагался вертикально без бумаги на расстоянии 2 см, а ещё 4 диска – стопкой,

проложенной бумажными дисками (офисная бумага для принтеров, полностью закрывающая поверхность дисков) на расстоянии 13 см от центра реактора (Рис. 9). Время работы реактора составило 1.5 часа.

В стопке дисков В-С-D-E есть заметное число треков только у крайних дисков В и Е, при этом их поверхность была закрыта бумагой, а диск Е смотрел от реактора. Это говорит о том, что странное излучение проходит через бумагу. Данный результат подтверждает более ранние результаты 2018 года, когда несколько дисков были стопкой размещены в общем бумажном конверте для защиты от пыли (Рис. 10) и экспонировались у реактора плазменного электролиза в воде «Дятел». Тогда крайние диски также показали большое число треков, в том числе диск, отвернутый от реактора и закрытый бумагой.

3.6. Экспозиция с диффузными треками (31.08-10.09)

В ходе этой экспозиции делалась попытка изучить зависимость интенсивности треков от расстояния в ближней зоне. Для этого 4 диска располагались горизонтально почти вплотную к реактору НВ с разделением 2 см между дисками,

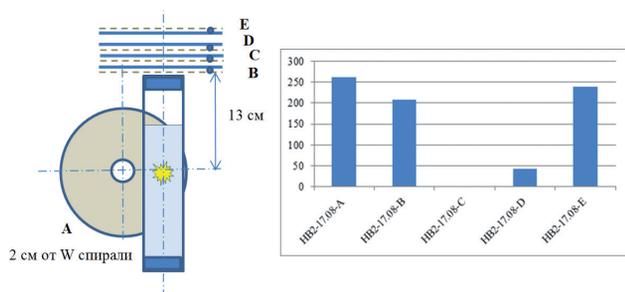


Рис. 9. Схема экспозиции 17.08-31.08 у реактора НВ-2 и её результаты (суммарная длина треков, мм). Точками помечена чувствительная сторона.

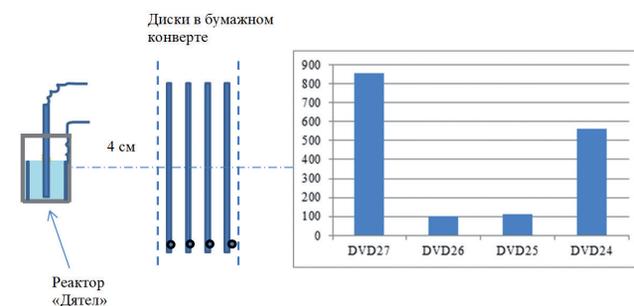


Рис. 10. Схема эксперимента 2018 года и его результаты (диски располагались в бумажном конверте в порядке 27-26-25-24 подряд от реактора).



Рис. 11. Схема экспозиции 31.08-10.09 у реактора НВ и её результаты по дискам (суммарная длина треков, мм). ещё один диск был контролем (в вытяжке) – Рис. 11.

Для диска А, единственного со значительным числом треков, построено распределение суммарных длин треков в зависимости от расстояния участков диска от поверхности реактора по сегментам 10-15 мм, 15-20 мм и т.д. (Рис. 12).

Этот результат по одному диску сам по себе недостаточно репрезентативен, хотя он не противоречит ранее полученным данным. Он говорит о том, что треки на этом диске образуются в зоне 10...45 мм от поверхности реактора, с пиком в районе 25-30 мм.

Кроме того, эта экспозиция выявила некоторую особенность участков поверхности экспонированных дисков на расстоянии порядка 1 см от поверхности реактора. Образования, которые можно охарактеризовать

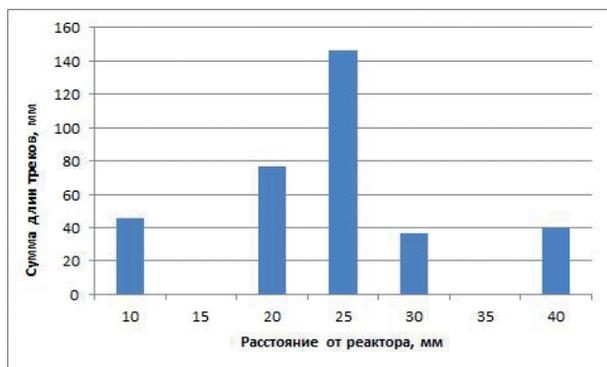


Рис. 12. Распределение суммарных длин треков (мм) по фотографиям участков диска А в зависимости от расстояния от поверхности реактора.

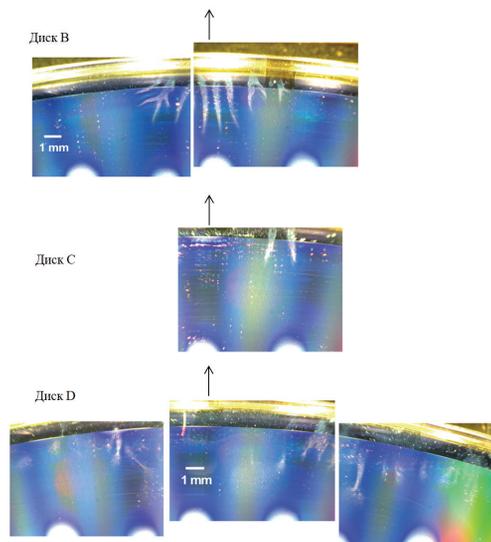


Рис. 13. Диффузные пятна на дисках В, С, D, край, примыкающий к поверхности реактора. Стрелкой показано направление на реактор.

как диффузные пятна, встречаются на дисках В, С и D (Рис. 13). Причём эти диски обычных линейных треков почти не содержат.

Подобные пятна уже замечались в экспозициях 2018 года у различных реакторов (18 дисков) и в 1 контрольном диске. Пример выдающегося диффузного пятна при экспозиции у горячего Ni-H реактора приведён на Рис. 14. Такие диски также не показывали заметного числа обычных треков.

Если вернуться к Рис. 13, и учесть взаимное расположение дисков в экспозиции, мы можем предположить объёмный характер явления – как будто что-то «взорвалось» вблизи от края дисков, у диска А от этого «взрыва» появились обычные линейные тонкие треки (собранные, как обычно,

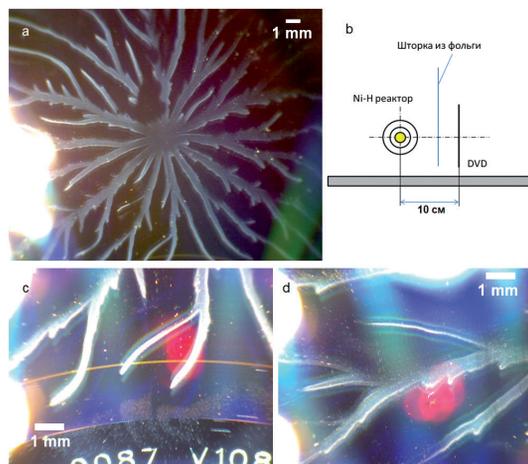


Рис. 14. Диффузное пятно на поверхности диска DVD28 (2018 год), экспозиция у Ni-H реактора: (а) – общий вид, (б) – схема экспозиции, (с, d) – детали.

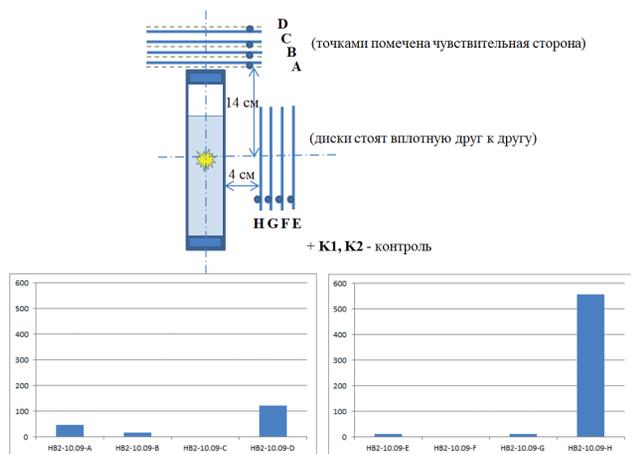


Рис. 15. Расположение дисков в экспозиции 10.09-23.09 у реактора и результат экспозиции.

в группы порядка 1 см²), а на дисках В, С, D появились рукава в виде диффузных пятен. Таким образом, диаметр пространственной области следов подобного «взрыва» – порядка 6 см.

3.7. Экспозиция 10.09-23.09

Как продолжение экспериментов с бумажными прокладками была сделана следующая экспозиция. Верхняя стопка дисков с бумажными дисками была расположена в той же геометрии, и добавлена стопка дисков, стоящих вплотную друг к другу без бумаги (**Рис. 15**). Время работы реактора 38 часов.

Результаты представлены на рис. 15. Хотя абсолютное число треков в стопке дисков с бумагой невелико, их относительное значение подтверждает ранее полученные результаты: бумага не препятствует возникновению треков странного излучения. В то же время расположенные вплотную диски экранируют друг друга, что подтверждает более ранние эксперименты с экранированием [7]. Два контрольных диска показали отсутствие треков.

3.8. Короткая экспозиция после замены лампы 23.09

23.09 перегорела галогеновая лампа в реакторе НВ, была поставлена новая, и через 20 минут она также перегорела. Но во время работы

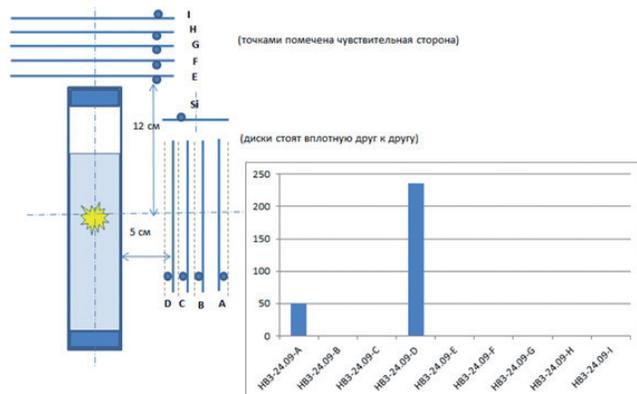


Рис. 16. Экспозиция 24.09 и ее результаты.

новой лампы были поставлены 2 новых диска – один сверху на расстоянии 14 см, второй сбоку, на расстоянии 4 см, аналогично предыдущей экспозиции. Они показали 143 мм и 127 мм треков соответственно. Обращает на себя внимание то, что это количество треков было получено всего за 20 минут работы реактора.

3.9. Экспозиция 24.09 – 16.10

Ещё одна экспозиция с бумажными дисками и без них была проведена по схеме, аналогичной предыдущей, но диски без бумаги располагались стопкой над реактором, а диски с бумагой – сбоку (**Рис. 16**). Также ставился образец полированного кремния (Si). Суммарное время работы реактора составило 83 часа. Заметное число треков показал только диск D, расположенный ближе к реактору и закрытый лишь бумагой. На кремнии треков не было обнаружено.

4. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ЭЛЕКТРОЛИЗУ Ni + H₂SO₄

Было проведено 3 экспозиции с одинаковым расположением дисков у электролизной ячейки. Диски располагались на расстоянии 10 см от ячейки (A, B, C, D), также было несколько контрольных (K) дисков, располагавшихся на расстоянии 2 м. В первой экспозиции время электролиза составило 4 часа, во второй – полтора часа, в третьей – 10 часов. Результаты представлены на **Рис. 17**.



Рис. 17. Суммарная длина треков (мм) от трёх экспозиций дисков при электролизе H₂SO₄ + Ni.

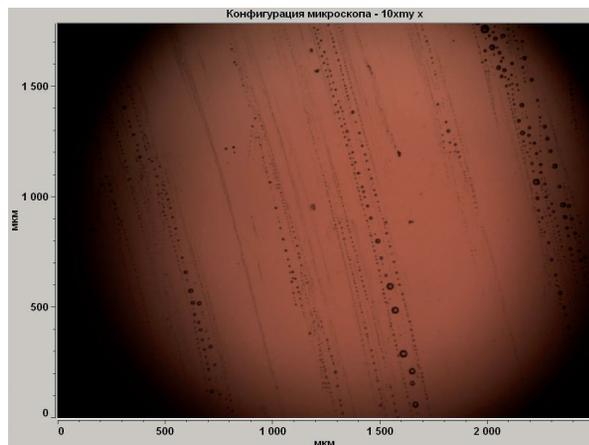


Рис. 18. Примеры капельных треков на дисках у электролитической ячейки H_2SO_4 с Ni электродами.

Видно, что только первые две экспозиции были результативны в плане количества треков (были диски с превышением 100 мм). Средняя суммарная длина треков в опыте 234 мм (12 дисков), в контроле 10 мм (5 дисков).

В ходе обработки дисков обнаружился капельный характер треков от электролиза (Рис. 18). Аналогичные по характеру треки наблюдались в реакторе НВ также в режиме электролиза. Видим, что наличие влажной среды (аэрозоль, выходящий из зоны электролиза вместе с газом) способствует появлению капельных треков.

5. ПОПЫТКИ СОЗДАНИЯ РЕПЛИКИ РЕАКТОРА НВ

Реактор НВ (Накаливания с Водяным охлаждением) работал в лаборатории "К.И.Т." в Москве и показывал типичное для реакторов LENR количество треков странного излучения, с присущей данному явлению большой вариативностью интенсивности треков. Параллельно с экспозициями на этом реакторе, в лаборатории в МИЭТе, г. Зеленоград, шло создание аналогичного реактора на основе ламп накаливания. В течение нескольких итераций был создан реактор (Рис. 19), повторяющий все основные параметры



Рис. 19. Реактор – реплика НВ в МИЭТе (слева) и пример экспозиции дисков на нём (справа).

реактора НВ: тип ламп, напряжение питания ламп, температура нити накаливания, циркуляция воды, материал трубки (кварц).

Были опробованы различные режимы работы реактора, в ходе которых экспонировались диски на расстоянии 2...10 см. Ни в одной из экспозиций в МИЭТе не было получено заметного (>100 мм) количества треков при времени активной работы, схожем с работой реактора НВ в лаборатории "К.И.Т." в Москве. Параллельно с работой реплики с нулевыми результатами в Зеленограде, в Москве шли результативные экспозиции на оригинальном реакторе НВ. Кроме того, от электролитных ячеек в той же МИЭТовской лаборатории получались капельные треки. Поэтому влияние места работы установки, а также каких-либо «сезонных» факторов можно исключить.

В ходе анализа ситуации была выдвинута гипотеза о том, что предположительный источник странного излучения – лампы накаливания – отличаются в МИЭТе от тех, которые использовались в лаборатории "К.И.Т.". Они были той же мощности и той же конструкции, но другого производителя. Для проверки неравнозначности ламп было сделано дополнительно три экспозиции на оригинальном реакторе НВ. Для этих экспозиций использовались лампы того же производителя и купленные одновременно с теми же, что и в экспериментах в МИЭТе и не показывающие там заметного числа треков. На каждой из этих трёх экспозиций была новая лампа.

Для сравнения результативности экспозиций ламп в реакторе НВ на Рис. 20 показана суммарная длина треков по дискам, а также скорость образования треков (суммарная длина треков делится на время активной работы реактора). Экспозиции с лампами, привезенными из Зеленограда, отмечены в конце фигурной скобкой. Красным цветом выделены экспозиции со свежеставленными лампами лаборатории "К.И.Т.", зелёным – экспозиции с лампами, привезёнными из МИЭТа.

Видно, что ни одна из трёх проверочных экспозиций в оригинальном реакторе НВ с лампами из МИЭТа не показала заметного числа треков (превышающего 100 мм на диск), кроме того, эти экспозиции показывают скорости

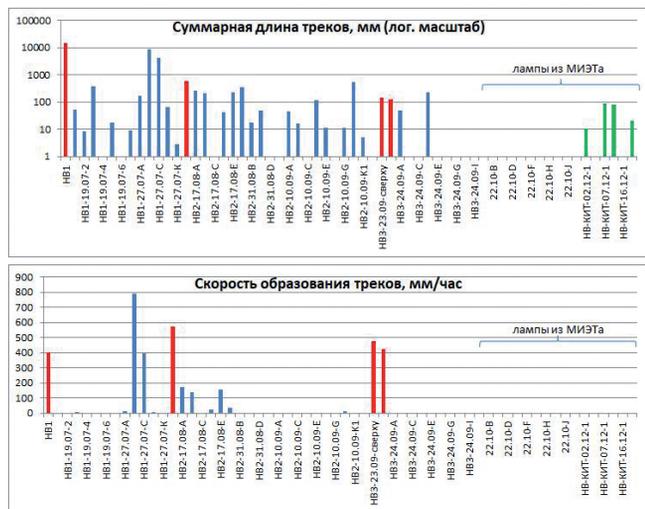


Рис. 20. Суммарная длины треков (мм) и скорость образования треков (мм/час) у реактора НВ по всем экспериментам. Красным помечены экспозиции со свежезамененными лампами накаливания (лампы из "КПТ"), зелёным – лампы того же вида, которые использовались в реплике (лампы из МИЭТа).

накопления треков, близкие к нулевым. Средняя суммарная длина треков по таким экспозициям составляет 12 мм (по 16 дискам), что соответствует значениям контроля (см. Рис. 3), т.е. фоновым значениям.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из задач данного исследования было обнаружить источник странного излучения. Несмотря на тривиальность данного вопроса на первый взгляд, было не очевидно, что именно лампа накаливания является таким источником, им могла быть, например, вода как накопитель странного излучения. Результаты, тем не менее, говорят в пользу того, что не просто трубка с находящейся лампой и циркулирующей водой внутри, но именно сама лампа накаливания является источником странного излучения из реактора. Об этом говорит прежде всего тот факт, что замена лампы на новую приводила к значительному повышению скорости образования треков сразу же после такой замены (см. красные столбики на Рис. 20 внизу).

Ещё один аргумент в пользу лампы как источника: мы видим, что не все лампы работают эффективным источником странного излучения. Замена лампы «эффективных» серий

на «неэффективные» приводила к пропаданию треков в оригинальном реакторе НВ.

Это различие является статистически значимым. На Рис. 21 показаны средние скорости образования треков в трёх категориях экспозиций: от только что поставленных ламп «эффективных» серий, последующие экспозиции от тех же «эффективных» ламп, и экспозиции от «неэффективных» серий ламп. Все эти экспозиции были на одном и том же реакторе НВ, менялись только лампы.

Здесь следует вернуться к вопросу, что же странного в поведении треков. Помимо загадочных треков-близнецов (точных копий), периодических треков, существует ещё «парадокс оболочки»: те твёрдые частицы, которые оставляют треки на чувствительной поверхности детекторов в ближней зоне, не нарушают герметичности оболочки реакторов. В работе [8] показано, что треки образованы движением твёрдых частиц размера порядка микрон – десятков микрон. Очевидно, что частицы такого размера, если бы они вылетали из центра реакторов (в случае лампы накаливания, например, из вольфрамовой спирали), нарушали бы герметичность колбы. Тем не менее этого не происходит. Что же выходит из LENR реакторов и в каком виде?

Результаты данной работы позволяют немного расширить наши представления о треках странного излучения. Капельные треки подтверждают гипотезу о том, что треки образованы твёрдыми частицами, только в условиях аэрозольной среды вблизи электролиза эти частицы начинают захватывать ещё и капли

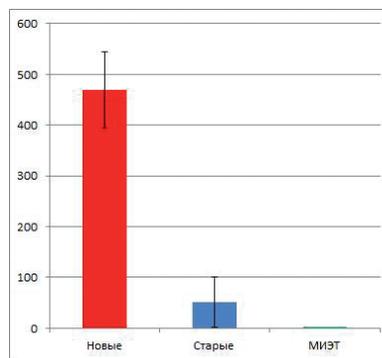


Рис. 21. Средняя скорость образования треков, мм/ч, по экспозициям от новых ламп («Новые»), последующим экспозициям от тех же ламп («Старые»), и экспозициям от ламп из МИЭТа («МИЭТ»).

электролита и размазывать их по поверхности. Капельные треки очень наглядно показывают факт движения частиц вдоль поверхности: эти частицы оставляют свои «водяные знаки», и чем больше размер частицы, тем большие капли она захватывает при движении (Рис. 7, 8, 18).

Довольно важным, на наш взгляд, является наблюдение, что капельные треки гораздо длиннее обычных треков: в ходе электролиза в обычной водопроводной воде образовывались треки, проходящие почти через весь диск, с длиной несколько см, в то время как обычные треки имеют характерную длину на порядок меньше.

Почему капельные треки длиннее обычных? Можно высказать предположение, что в этом случае процесс движения частиц идёт с меньшими силами трения, т.к. в нём участвует жидкость. Твёрдые частицы, обладая гидрофильными свойствами, движутся в жидкой оболочке, энергии на такое скольжение тратится меньше. Надо напомнить, что треки странного излучения только тогда можно объяснить движением твёрдых частиц, если существуют внешние силы, инициирующие такое движение. Мы оцениваем порядок величины таких сил как 10^{-3} Н [8]. Эти силы совершают работу на движение частиц против сил трения, эта работа переходит в нагрев как самих скользящих либо катящихся частиц, так и в нагрев и плавление материала поверхности. Вполне возможно, что частицы в капельных треках движутся с большей скоростью, чем в обычных треках. Кроме того, они должны при этом меньше нагреваться и медленнее разрушаться.

Вопрос, который часто поднимается при обсуждении природы треков: могут ли они образовываться частицами пыли? Это вполне разумное предположение, и в настоящей работе часть экспериментов имеет к нему некоторое отношение. Между кварцевой трубкой, очевидно, остающейся целой, и дисками находится воздушный промежуток с конвекционными потоками с неконтролируемым количеством пыли. В ряде экспериментов применялись бумажные экраны, покрывающие поверхность дисков. От этого треки не перестают образовываться, кроме того, у дисков, которые направлены чувствительной стороной

вниз, треки всё равно образуются. Значит, вряд ли приводится в движение пыль, которая уже лежит на дисках, в противном случае диски, накрытые бумагой и развёрнутые вниз, должны бы показывать заметно меньшее число треков в силу малой запылённости, а этого не происходит (см. Рис. 9, 10, 11, 15, 16). Более того, и в прошлых экспериментах мы не наблюдали корреляции числа треков и запылённости дисков. Возможно, эти частицы, уже двигаясь под действием сил, залетают под бумагу параллельно поверхности, или же пробивают бумагу (мы не анализировали бумагу после экспозиций).

Предыдущие предварительные результаты по экранированию показывали, что закрытые коробки, в которые помещают диски, защищают их от треков, а диски, расположенные в стопках один за другим, также защищают друг друга [7]. В настоящей работе мы не делали сплошных экранов, но по меньшей мере результаты со стопками дисков подтверждают предыдущие результаты по экранированию.

Наконец, довольно интересные результаты с диффузными пятнами скорее порождают больше вопросов, чем дают ответов. На Рис. 13 видно, что такие пятна образуются вблизи реактора (на расстоянии порядка сантиметра от кварцевой трубки). Является ли это стадией образования твердых частиц? Что за вещество составляет белый налёт на дисках? Почему они имеют вид, схожий со стримерами молний (Рис. 14)? Это всё открытые вопросы, на которые у нас пока нет ответов. Но можно заметить, что в экспозиции на Рис. 11 у дисков В, С, D диффузные пятна заканчиваются примерно на том же расстоянии от края дисков (1 см), где начинаются обычные треки у диска А, а дальше чем на 40 мм от реактора в этой экспозиции нет ни диффузных пятен, ни обычных треков.

7. ВЫВОДЫ

Нижеследующие выводы могут считаться предварительными. Это обусловлено недостаточной статистикой в ряде случаев и тем, что некоторые описанные в статье явления наблюдаются, по-видимому, впервые. Необходимо продолжение экспериментов.

1. Лампы накаливания являются эффективными источниками странного излучения,

- образующего треки, с теми же характерными особенностями по интенсивности в ближней зоне, и характеру треков, что и от других реакторов LENR.
2. Электролиз также является источником треков. Аэрозольная атмосфера при электролизе приводит к капельным трекам, которые могут быть на порядок длиннее обычных треков.
 3. Капельные треки имеют вид параллельных линий, образованных микрокаплями различных размеров.
 4. Источником странного излучения в реакторе НВ является именно лампа накаливания, однако не любой экземпляр лампы накаливания эффективен как источник странного излучения.
 5. Скорость образования треков больше в первые часы работы новых ламп накаливания.
 6. Треки эффективно образуются также при защите поверхности чувствительного материала бумагой.
 7. Иногда вместо обычных протяженных треков образуются диффузные пятна неясной природы.
 - и структура треков странного излучения от двух типов реакторов LENR. *ЖФНН*, 2018, 21-22(6):10-25, <http://www.unconv-science.org/pdf/21/zhigalov1.pdf>.
 6. Неволин ВК. *Субатомы водорода в экспериментах*. М., Техносфера, 2021, 152 с.
 7. Жигалов ВА. Опыты с экранированием и последствием странного излучения. *ЖФНН*, 2019, 25-26(7):62-66, <http://www.unconv-science.org/n25/zhigalov/>.
 8. Жигалов ВА, Пархомов АГ. Треки странного излучения – движение твердых частиц вдоль поверхности. *Материалы XXVII Российской конференции «Холодная трансмутация ядер химических элементов и шаровая молния»*, с. 51-64, 2022, Москва, Инлис, ISBN 978-5-4499-3591-5.
 9. Пархомов АГ, Белоусова ЕО. Огромное разнообразие нуклидов, возникающих в процессах LENR. Попытка объяснения. *Journal of Modern Physics*, 2022, 13(3):274-284; doi: 10.4236/jmp.2022.133019.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уруцкоев ЛИ, Ликсонов ВИ, Циноев ВГ. Экспериментальное обнаружение 'странного' излучения и трансформация химических элементов. *Прикладная физика*, 2000, 4:83-100, http://www.urleon.ru/files/article_58.pdf.
 2. Жигалов ВА. Странное излучение и LENR: какая связь? *РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2021, 13(3):329-348. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.329.
 3. Пархомов АГ. Новый подход к созданию LENR-реакторов. *Журнал Формирующихся Направлений Науки (ЖФНН)*, 2021, 27(8):107-115, <http://www.unconv-science.org/n27/parkhomov1/>.
 4. Пархомов АГ, Карабанов РВ. Исследование элементных и изотопных изменений в веществе около ламп накаливания. *ЖФНН*, 2021, 27(8):116-119, <http://www.unconv-science.org/n27/parkhomov2/>.
 5. Жигалов ВА, Забавин СН, Пархомов АГ, Соболев АГ, Тимербулатов ТР. Статистика
- Жигалов Владислав Анатольевич**
 к.т.н.
 Московский институт электронной техники
1, пл. Шокина, Москва, Зеленоград 124498, Россия
E-mail: zhigalov@gmail.com
- Пархомов Александр Георгиевич**
 к.ф.-м.н., член-корреспондент РАЕН
 Опытнo-конструкторская лаборатория "К.И.Т."
10/2, ул. Герасима Курина, Москва 121108, Россия
E-mail: alexparh@mail.ru.
- Неволин Владимир Кириллович**
 д.ф.-м.н.
 Московский институт электронной техники
1, пл. Шокина, Москва, Зеленоград 124498, Россия
E-mail: vkn@miec.ru.



Российская Федерация, 630090 Новосибирск

<http://grapheneconf.nsu.ru>

PACS: 01.10 Fv

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.106

<p>ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОНФЕРЕНЦИИ АЛЕКСАНДР В. ОКОТРУБ <i>д.ф.-мл., проф., ИИХ СО РАН, Новосибирск</i> spectrum@niic.nsc.ru</p>	<p><i>Новосибирский государственный университет Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Институт физики полупроводников им. А.В. Рязанова СО РАН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Сибирское отделение Российской академии наук</i></p>								
<p>ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ БРЫДОВ К. А., д.х.н., профессор РАН, ИИХ СО РАН, Новосибирск БУХТИЯРОВ В. И., академик РАН, ИК СО РАН, Новосибирск ГУБИН С. П., д.х.н., профессор, ИОНХ РАН, Москва ЕВЛЕНКО А. В., д.ф.-мл., профессор, НИУ "МЭИ", Москва КУЗНЕЦОВ В. А., к.х.н., ИК СО РАН, Новосибирск ДАТЫШЕВ А. В., академик РАН, ИФП СО РАН, Новосибирск МАКСИМЕНКО С. А., д.ф.-мл., профессор, БГУ, Минск НАСИБУЛИН А. Г., д.т.н., профессор, Сколтех, Москва ОБРАЗЦОВ А. Н., д.ф.-мл., профессор, ИГУ, Москва ОКОТРУБ А. В., д.ф.-мл., профессор, ИИХ СО РАН, Новосибирск ФЕДОРУК М. П., академик РАН, ИГУ, Новосибирск ЧЕРНОЗЯТОНСКИЙ Д. А., д.ф.-мл., профессор, ИБХФ РАН, Москва</p>	<p>GM2dC'2023 — бренд российской конференции «Графен — молекула и 2D-кристалл», посвященной результатам и перспективам исследований графена и родственных материалов. Конференция носит заведомо междисциплинарный характер, как и сама проблема. Одной из задач конференции является выработка общего языка (терминологии) в обсуждении уникальных свойств графена для специалистов из разных областей науки, единого взгляда на перспективы в этом направлении Языки конференции русский и английский (с синхронным переводом)</p> <p>ГМС ПРЕДАГАЕМЫЕ ТЕМЫ</p> <ul style="list-style-type: none"> • Химический и CVD-синтез графена и родственных материалов • Химическая модификация графена и гибридных 2D-материалов • Топологические изоляторы и полуметаллы Вейля • Диагностика графена и других двумерных материалов • Теория, структура и моделирование свойств графена и связанных с ним низкоразмерных материалов • Графеновая электроника • Механические и электромагнитные свойства и области применения • Оптические и электромагнитные свойства и приложения 								
<p>GM2dC'2023/НОВОСИБИРСК СЕКРЕТАРИАТ ВОРФОЛОМЕЕВА А.А., м.н.с. ИИХ СО РАН, Новосибирск НЕБОГАТИКОВА Н.А., к.ф.-мл.н., ИФП СО РАН, Новосибирск ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЧТА КОНФЕРЕНЦИИ graphene@niic.nsc.ru +7 383 330 5352 (ИИХ СО РАН)</p>	<p>КЛЮЧЕВЫЕ ДАТЫ</p> <table border="0"> <tr> <td>Прием заявок (анкета)</td> <td>Май 01.2023</td> </tr> <tr> <td>Прием тезисов докладов</td> <td>Май 01.2023</td> </tr> <tr> <td>Оплата регистрационного взноса</td> <td>Июнь 01.2023</td> </tr> <tr> <td>Прием статей в Journal of Structural Chemistry и РЭНСИТ</td> <td>Декабрь 10.2023</td> </tr> </table>	Прием заявок (анкета)	Май 01.2023	Прием тезисов докладов	Май 01.2023	Оплата регистрационного взноса	Июнь 01.2023	Прием статей в Journal of Structural Chemistry и РЭНСИТ	Декабрь 10.2023
Прием заявок (анкета)	Май 01.2023								
Прием тезисов докладов	Май 01.2023								
Оплата регистрационного взноса	Июнь 01.2023								
Прием статей в Journal of Structural Chemistry и РЭНСИТ	Декабрь 10.2023								
	<p>МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ Новосибирск, Академгородок, Новосибирский государственный университет</p> <p>РАЗМЕЩЕНИЕ УЧАСТНИКОВ Гостиница "Золотая долина" (с трансфером из аэропорта в гостиницу) Гостиница и общежития ИГУ</p>								
									

Сдано в набор 24.03.2023. Подписано в печать 26.03.2023. Формат 60×88¹/₈.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ.л. 15,6. Тираж 100 экз. Зак. 531-21.

Компьютерный набор, верстка, графика, фотоработы – Редакция журнала РЭНСИТ.