

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

DEVICES AND METHODS
OF MEASUREMENTS

Том 15

№ 1

Vol. 15

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Научно-технический журнал

Основан в 2010 г.

Учредитель

Белорусский национальный технический университет

Выходит 4 раза в год

Журнал включен в базы данных:

Web of Science Core Collection (ESCI),
EBSCO, DOAJ, WorldCat, OpenAIRE, Google Scholar, РИНЦ,
ЭБС «Лань», НЭБ «КиберЛенинка», Соционет

Том 15

№ 1

2024

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Гусев О.К., д.т.н., профессор, проректор Белорусского национального технического университета
(г. Минск, Беларусь)

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Маляревич А.М., член-корреспондент НАН Беларуси, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой
«Лазерная техника и технология» Белорусского национального технического университета (г. Минск,
Беларусь)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Алексеев В.А., д.т.н., профессор, профессор кафедры «Физика и оптотехника» Ижевского
государственного технического университета имени М.Т. Калашиникова (г. Ижевск, Россия)

Анищик В.М., д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физики твёрдого тела и нанотехнологий
Белорусского государственного университета (г. Минск, Беларусь)

Бубулис А., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Научного центра мехатроники Каунасского
технологического университета (г. Каунас, Литва)

Вайн А.А., д.т.н., профессор Тартуского университета (г. Тарту, Эстония)

Виба Я., член-корреспондент Латвийской академии наук, д.т.н., профессор, Институт механики и
машиностроения Рижского технического университета (г. Рига, Латвия)

Гуттен М., д.т.н., заведующий кафедрой метрологии и прикладной электротехники Жилинского
университета (г. Жилина, Словакия)

Дмитриев С.М., д.т.н., профессор, ректор Нижегородского государственного технического
университета имени Р.Е. Алексеева (г. Нижний Новгород, Россия)

Дэнилак С., профессор Производственно-исследовательского центра Технологического института
штата Джорджия (г. Атланта, США)

Жарин А.Л., д.т.н., профессор, профессор кафедры «Информационно-измерительная техника и
технологии» Белорусского национального технического университета (г. Минск, Беларусь)

Жуковский П., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой электрических аппаратов и техники высоких
напряжений Люблинского технического университета (г. Люблин, Польша)

Колтунович Т.Н., д.т.н., профессор, Люблинский технический университет (г. Люблин, Польша)

Комаров Ф.Ф., академик НАН Беларуси, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией элионики Института прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко Белорусского государственного университета (г. Минск, Беларусь)

Кучинский П.В., д.ф.-м.н., доцент, директор Института прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко Белорусского государственного университета (г. Минск, Беларусь)

Кэмп А., профессор Института фотоники Страсклайдского университета (г. Глазго, Великобритания)

Матеос Х., к.ф.-м.н., доцент, университет Ровира и Вирхилий (г. Таррагона, Испания)

Пилипенко В.А., член-корреспондент НАН Беларуси, д.т.н., профессор, заместитель директора ГЦ «Белмикроанализ» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» (г. Минск, Беларусь)

Плескачевский Ю.М., член-корреспондент НАН Беларуси, д.т.н., профессор (г. Минск, Беларусь)

Распопов В.Я., д.т.н., профессор, профессор кафедры «Приборы управления» Тульского государственного университета (г. Тула, Россия)

Це Ли, заместитель директора Северо-Восточного НИИ техники датчиков (г. Харбин, КНР)

Чижик С.А., академик НАН Беларуси, д.т.н., профессор, Первый заместитель Председателя Президиума НАН Беларуси, заведующий кафедрой «Микро- и нанотехника» Белорусского национального технического университета (г. Минск, Беларусь)

Шкадаревич А.П., академик НАН Беларуси, д.ф.-м.н., профессор, директор НТЦ «ЛЭМТ» Белорусского оптико-механического объединения (г. Минск, Беларусь)

Юмашев К.В., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой «Экспериментальная и теоретическая физика» Белорусского национального технического университета (г. Минск, Беларусь)

**Издание зарегистрировано в Министерстве информации Республики Беларусь 25 июня 2010 г.
Регистрационный номер 1372**

**В соответствии с решением ВАК от 8 июля 2011 г. № 13/1 журнал включен в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований; научное направление: «Средства и методы измерений, контроля, диагностики и оценки качества объектов и процессов» (технические и физико-математические науки)
ISSN 2220-9506**

Подписка осуществляется через почтовые отделения связи по «Каталогу газет и журналов Республики Беларусь».

Подписные индексы – 74835; 748352.

Ведущий научный редактор: Шахлевич Л.Н.

Технический редактор: Чабарова О.Л.

Набор и верстка выполнены в редакции журнала «Приборы и методы измерений».

Подписано в печать .2024. Формат бумаги 60×84 1/8. Бумага мелованная.

Гарнитура Times New Roman. Печать цифровая. Усл. печ. л. 8,14. Уч.-изд. л. 6,27. Тираж 45 экз.

Дата выхода в свет .2024. Заказ № .

Отпечатано в Белорусском национальном техническом университете. ЛП № 38200000006896 от 03.03.2014.

Пр-т Независимости, 65, 220013, г. Минск

АДРЕС РЕДАКЦИИ:

Белорусский национальный технический университет
пр-т Независимости, 65, корп. 17, комн. 432,
220013, г. Минск, Республика Беларусь,
тел.: +375 (17) 293 96 67, факс: +375 (17) 292 67 94
e-mail: pimi@bntu.by
<http://pimi.bntu.by>

DEVICES AND METHODS OF MEASUREMENTS

Scientific and Engineering Journal

Founded in 2010

Founder
Belarusian National Technical University

Issued four times a year

The Journal is included in the following databases:
Web of Science Core Collection (ESCI),
EBSCO, DOAJ, WorldCat, OpenAIRE, Google Scholar,
RISC, Lan, CyberLeninka, Socionet

Volume 15

№ 1

2024

EDITOR-IN-CHIEF

Oleg K. Gusev, *Doctor of Science (Engineering), Professor, Vice-Rector of Belarusian National Technical University (Minsk, Belarus)*

DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF

Aliaksandr M. Malyarevich, *Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Head of Laser Equipment and Technology Department, Belarusian National Technical University (Minsk, Belarus)*

EDITORIAL BOARD

Vladimir A. Alekseev, *Doctor of Science (Engineering), Professor, Department of Physics and Optical Engineering, Kalashnikov Izhevsk State Technical University (Izhevsk, Russia)*

Victor M. Anishchik, *Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Department of Solid State Physics and Nanotechnology, Belarusian State University (Minsk, Belarus)*

Algimantas Bubulis, *Doctor of Science (Engineering), Professor, Kaunas University of Technology (Kaunas, Lithuania)*

Arvid A. Vain, *Doctor of Science (Engineering), Professor, University of Tartu (Tartu, Estonia)*

Janis Vība, *Corresponding Member of the Latvian Academy of Sciences, Doctor of Science (Engineering), Professor, Institute of Mechanics and Mechanical Engineering, Riga Technical University (Riga, Latvia)*

Miroslav Gutten, *Doctor of Science (Engineering), Head of Department of Metrology and Applied Electrical Engineering, University of Žilina (Žilina, Slovakia)*

Sergei M. Dmitriev, *Doctor of Science (Engineering), Professor, Rector of R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University (Nizhny Novgorod, Russia)*

Steven Danyluk, *PhD, Professor, Production and Research Center, Georgia Institute of Technology (Atlanta, USA)*

Anatoly L. Zharin, *Doctor of Science (Engineering), Professor, Information and Measuring Technologies Department, Belarusian National Technical University (Minsk, Belarus)*

Paweł Żukowski, *Doctor of Science (Engineering), Professor, Head of Department of Electrical Devices and High Voltages Technology, Lublin University of Technology (Lublin, Poland)*

Tomasz N. Koltunowicz, *Doctor of Science (Engineering), Professor, Lublin University of Technology (Lublin, Poland)*

Fadey F. Komarov, *Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Elionics Laboratory, A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University (Minsk, Belarus)*

Petr V. Kuchynski, *Doctor of Science (Physics and Mathematics), Director of A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University (Minsk, Belarus)*

Alan Kemp, *PhD, Professor, Institute of Photonics, University of Strathclyde (Glasgow, United Kingdom)*

Xavier Mateos, *PhD, Associate Professor, Rovira i Virgili University (Tarragona, Spain)*

Vladimir A. Pilipenko, *Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of Science (Engineering), Professor, Deputy Director of the State Center "Belmicroanalysis" of JSC "INTEGRAL" – "INTEGRAL" Holding Managing Company (Minsk, Belarus)*

Yuriy M. Pleskachevsky, *Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of Science (Engineering), Professor (Minsk, Belarus)*

Vladimir Ya. Raspopov, *Doctor of Science (Engineering), Professor, Control Devices Department, Tula State University (Tula, Russia)*

Tse Li, *Deputy Director of Northeast Scientific Research Institute of Sensor Technology (Harbin, China)*

Sergei A. Chizhik, *Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Professor, Doctor of Science (Engineering), the First Vice Chairman of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Head of Micro- and Nanotechnics Department, Belarusian National Technical University (Minsk, Belarus)*

Alexey P. Shkadarevich, *Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Director of the Scientific and Technical Center "LEMT" of the BelOMO (Minsk, Belarus)*

Konstantin V. Yumashev, *Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Head of Experimental and Theoretical Physics Department, Belarusian National Technical University (Minsk, Belarus)*

ADDRESS:

Belarusian National Technical University
Nezavisimosty Ave., 65, Building 17, Room 432
Minsk 220013, Belarus
Tel.: +375 (17) 293 96 67, fax: +375 (17) 292 67 94
e-mail: pimi@bntu.by
<http://pimi.bntu.by>

СОДЕРЖАНИЕ

Средства измерений

Г.Б. Мельникова, Д.В. Сапсальев, Т.Н. Толстая, И.В. Корольков, С.А. Чижик, Н.Н. Жуманазар,
А.С. Баранова, М.В. Здоровец

Наноструктурированные покрытия на основе Ленгмюра–Блоджетт плёнок
перфтордекановой кислоты для гибких датчиков анализа ионов свинца в воде (*in English*)... 7

И.А. Таратын, О.Г. Реутская, Г.Г. Горох, И.В. Сердюк, В.С. Федосенко

Газочувствительные характеристики маломощных полупроводниковых газовых сенсоров
при воздействии СО и Н₂..... 18

Методы измерений, контроля, диагностики

В.В. Матвеев, И.А. Бехлер, Е.И. Понитков, М.Г. Погорелов

Методы оценки точности систем гироскопической стабилизации видеокамеры
на подвижном объекте..... 30

М.С. Степанов, И.Г. Кошлякова

Оценка точности метода измерения температуры в процессе микродугового нагрева
на основе показателей воспроизводимости и неопределённости (*in English*)..... 40

А.С. Ясюкевич, В.Э. Кисель, Е.Е. Трусова, Г.Е. Рачковская, Г.Б. Захаревич, К.Б. Подболотов,
В.С. Гурин

Определение концентрации ионов Тm³⁺ и Ho³⁺ в стеклянной и кристаллической фазах
в оксифторидной стеклокерамике в результате анализа спектров поглощения (*in English*)... 50

В.А. Лапицкая, Т.А. Кузнецова, С.А. Чижик

Определение трещиностойкости покровного и предметного стекла методом
индентирования с визуализацией методом атомно-силовой микроскопии..... 60

М.В. Бельков, К.Ю. Кацалап, М.А. Ходасевич, Д.А. Королько, А.В. Асеев

Калибровка состава низколегированных сталей интервальным методом частичных
наименьших квадратов по эмиссионным спектрам низкого разрешения с коррекцией
базовой линии..... 68

CONTENTS

Measuring Instruments

G.B. Melnikova, D.V. Sapsaliou, T.N. Tolstaya, I.V. Korolkov, S.A. Chizhik, N.N. Zhumanazar, A.S. Baranova, M.V. Zdorovets

Nanostructured Coatings Based on Langmuir–Blodgett Films of Perfluorodecanoic Acid for Flexible Sensors for the Analysis of Lead Ions in Water..... 7

I. Taratyn, O. Reutskaya, G. Gorokh, I. Serdyuk, V. Fedosenko

Gas-Sensitive Characteristics of Low-Power Semiconductor Gas Sensors to CO and H₂ (in Russian) 18

Methods of Measurements, Monitoring, Diagnostics

V.V. Matveev, I.A. Behler, E.I. Ponitkov, M.G. Pogorelov

Methods for Assessing the Accuracy of Video Camera Gyroscopic Stabilization Systems on a Moving Object (in Russian)..... 30

M.S. Stepanov, I.G. Koshlyakova

Temperature Measuring Method Accuracy Evaluation in the Microarc Heating Process Based on Reproducibility and Uncertainty Indicators..... 40

A.S. Yasukevich, V.E. Kisel, E.E. Trusova, G.E. Rachkovskaya, G.B. Zakharevich, K.B. Podbolotov, V.S. Gurin

Determination of the Concentration of Tm³⁺ and Ho³⁺ Ions in the Glass and Crystalline Phases in Oxyfluoride Glass Ceramics by Absorption Spectra Analysis..... 50

V.A. Lapitskaya, T.A. Kuznetsova, S.A. Chizhik

Determination of Crack Resistance of the Cover and Slide Glass by Indentation Method with the Visualization Using Atomic Force Microscopy..... 60

M.V. Belkov, K.Y. Catsalap, M.A. Khodasevich, D.A. Korolko, A.V. Aseev

Calibration of the Composition of Low-Alloy Steels by the Interval Partial Least Squares Using Low-Resolution Emission Spectra with Baseline Correction (in Russian)..... 68

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-7-17

Nanostructured Coatings Based on Langmuir–Blodgett Films of Perfluorodecanoic Acid for Flexible Sensors for the Analysis of Lead Ions in Water

G.B. Melnikova¹, D.V. Sapsaliou¹, T.N. Tolstaya¹, I.V. Korolkov^{2,3}, S.A. Chizhik¹,
N.N. Zhumanazar², A.S. Baranova¹, M.V. Zdorovets^{2,3,4}

¹A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
P. Brovki str., 15, Minsk 220072, Belarus

²Institute of Nuclear Physics,
Ibragimov str., 1, Almaty 050032, Kazakhstan

³L.N. Gumilyov Eurasian National University,
Satpaev str., 2, Astana 010008, Kazakhstan

⁴Ural Federal University,
Mira str., 19, Ekaterinburg 620002, Russia

Received 13.11.2023

Accepted for publication 15.01.2024

Abstract

As a result of anthropogenic activities, the environment is polluted by heavy metals. The most important task is to find methods to control their content in water. Track-etched membranes (TeMs) can be relatively easily modified by nanometer layers of functional materials with using the Langmuir–Blodgett technique, which makes it possible to specifically change the structural, selective properties of the membrane surface and obtain new materials with desired properties. The aim of the work was to develop flexible sensors for the analysis of lead ions in water based on poly(ethylene terephthalate) (PET) TeMs with perfluorodecanoic acid (PFDA) nanolayers. Techniques for modifying TeMs based on PET with a monolayer coating based on PFDA by the Langmuir–Blodgett method, and with two-layer coatings, formed by soaking PET TeMs/PFDA in xylene orange solutions have been developed. The microstructure and local mechanical properties of the sensor surface were studied by atomic force microscopy, and the wettability and values of the specific surface energy of PET TeMs before and after modification were evaluated using the "sessile" drop method. Based on the measurement of electrochemical characteristics, it was found that PET TeMs/PFDA have a higher response of electrochemical characteristics compared to PET TeMs and PET TeMs/PFDA/XO. The limit of detection for lead ions in aqueous solutions at pH = 12 was of 0.652 µg/l within 5 measurements.

Keywords: atomic force microscopy, flexible sensors, Langmuir–Blodgett technology, perfluorodecanoic acid

Адрес для переписки:

Мельникова Г.Б.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, г. Минск 220072, Беларусь
e-mail: galachkax@gmail.com

Address for correspondence:

Melnikova G.B.
A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
P. Brovki str., 15, Minsk 220072, Belarus
e-mail: galachkax@gmail.com

Для цитирования:

G.B. Melnikova, D.V. Sapsaliou, T.N. Tolstaya, I.V. Korolkov,
S.A. Chizhik, N.N. Zhumanazar, A.S. Baranova, M.V. Zdorovets.
Nanostructured Coatings Based on Langmuir–Blodgett Films
of Perfluorodecanoic Acid for Flexible Sensors for the Analysis
of Lead Ions in Water.

Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 7–17.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-7-17

For citation:

Melnikova GB, Sapsaliou DV, Tolstaya TN, Korolkov IV,
Chizhik SA, Zhumanazar NN, Baranova AS, Zdorovets MV.
Nanostructured Coatings Based on Langmuir–Blodgett Films
of Perfluorodecanoic Acid for Flexible Sensors for the Analysis
of Lead Ions in Water.

Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):7–17.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-7-17

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-7-17

Наноструктурированные покрытия на основе Ленгмюра–Блоджетт плёнок перфтордекановой кислоты для гибких датчиков анализа ионов свинца в воде

Г.Б. Мельникова^{1,3}, Д.В. Сапсалиев¹, Т.Н. Толстая¹, И.В. Корольков^{2,3}, С.А. Чижик¹,
Н.Н. Жуманазар², А.С. Баранова¹, М.В. Здоровец^{2,3,4}

¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, г. Минск 220072, Беларусь

²Институт ядерной физики,
ул. Ибрагимов, 1, г. Алматы 050032, Казахстан

³Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
ул. Сатпаева, 2, г. Астана 010008, Казахстан

⁴Уральский федеральный университет,
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург 620002, Россия

Поступила 13.11.2023

Принята к печати 15.01.2024

В результате антропогенной деятельности в окружающую среду поступает большое количество тяжёлых металлов. Важнейшей задачей является поиск методов контроля их содержания в воде. Трековые мембраны могут быть относительно легко модифицированы нанометровыми слоями функциональных материалов с использованием метода Ленгмюра–Блоджетт, что позволяет направленно изменять структурные, селективные свойства поверхности мембран и получать новые материалы с заданными характеристиками. Цель работы – разработка гибких сенсоров на основе трековых мембран из полиэтилентерефталата с нанослоями перфтордекановой кислоты для анализа ионов свинца в воде. Разработаны методики модификации полиэтилентерефталатных трековых мембран (ПЭТФ ТМ) монослойным покрытием на основе перфтордекановой кислоты (ПФДК) методом Ленгмюра–Блоджетт, а также двухслойными покрытиями ПФДК/ксиленоловый оранжевый (КО) путём выдерживания ПЭТФ ТМ/ПФДК в растворах красителя. Методом атомно-силовой микроскопии изучена микроструктура и локальные физико-механические свойства поверхности датчиков, методом «лежащей» капли оценена смачиваемость и значения удельной поверхностной энергии ПЭТФ ТМ до и после модификации. На основании измерения вольт-амперных характеристик установлено, что ПЭТФ ТМ/ПФДК имеют более высокий отклик электрохимических характеристик по сравнению с ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ/ПФДК/КО. Предельно допустимая концентрация обнаружения ионов свинца в водных растворах при pH = 12 составила 0,652 мкг/л в пределах 5 измерений.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, гибкие датчики, технология Ленгмюра–Блоджетт, перфтордекановая кислота

Адрес для переписки:

Мельникова Г.Б.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, г. Минск 220072, Беларусь
e-mail: galachkax@gmail.com

Address for correspondence:

Melnikova G.B.
A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
P. Brovki str., 15, Minsk 220072, Belarus
e-mail: galachkax@gmail.com

Для цитирования:

G.B. Melnikova, D.V. Sapsaliou, T.N. Tolstaya, I.V. Korolkov,
S.A. Chizhik, N.N. Zhumanazar, A.S. Baranova, M.V. Zdorovets.
Nanostructured Coatings Based on Langmuir–Blodgett Films
of Perfluorodecanoic Acid for Flexible Sensors for the Analysis
of Lead Ions in Water.

Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 7–17.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-7-17

For citation:

Melnikova GB, Sapsaliou DV, Tolstaya TN, Korolkov IV,
Chizhik SA, Zhumanazar NN, Baranova AS, Zdorovets MV.
Nanostructured Coatings Based on Langmuir–Blodgett Films
of Perfluorodecanoic Acid for Flexible Sensors for the Analysis
of Lead Ions in Water.

Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):7–17.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-7-17

Introduction

Heavy metals are one of the main environmental pollutants. There are a number of traditional methods for detecting metal ions: atomic absorption spectrometry, mass spectrometry with inductively coupled plasma, mass spectrometry and X-ray fluorescence spectroscopy which are characterized by high sensitivity, good specificity, high accuracy, fast detection, strong interference immunity and wide linear range. However, the above methods are characterized by hardware complexity, high cost and duration. Development of new reliable and portable control methods is a promising task in the development of micro-electromechanical systems.

Among sensors for monitoring of the medium, electrochemical sensors are widely used. Electrochemical analysis is portable, sensitive, and can be used to analyze metals in trace amounts. Increasing the sensitivity and selectivity is actual in the field of developing the efficiency of detecting heavy metals by electrochemical methods [1]. Performance and sensitivity of the developed sensor largely depend on the choice of suitable materials for nanocomposite sensitive layers formation.

Track-etched membranes (TeMs) have the potential to be used as universal and cost-effective flexible sensors for a variety of applications including environmental monitoring, medical diagnostics, and food safety [2, 3]. In general, choice of material for TeMs used in sensor systems depends on the specific requirements of the application, including pore size, shape, and chemical or biological function [4–8].

For example, grafting poly(4-vinylpyridine) into nanopores poly(vinylidene fluoride) (PVDF) TeMs reduces the limit of detection of mercury ions to 5 ng/l, which is much lower than the maximum allowable concentration for water [9]. PVDF TeMs modified by graft polymerization of bis[2-(methacryloyloxy)ethyl]phosphate can be used to detect uranium (detection limit of 17 ppb) [10]. Graft polymerization of methacrylic acid makes it possible to reduce the detection limit of cadmium ions by a factor of 10 compared to unmodified membranes [11]. Modified electrode of electrochemical sensors based on track poly(ethylene terephthalate) (PET) TeMs [12, 13] obtained by photograft polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and subsequent formation of interpolyelectrolyte complexes with poly(allylamine), additional modification with 4-mercaptophenylbo-

ronic acid, has a detection limit of Cd (II) and Pb (II) ions of 50 µg/l–4.25 mg/l and 10 µg/l–4.25 mg/l, respectively. Ions of alkali and alkaline earth metals, with the exception of magnesium (up to 1 mg/l) do not affect detecting of lead and cadmium in the analyzed sample. The grafting (co)polymerization of glycidyl methacrylate and acrylonitrile (AN) with PET TeMs [14] makes it possible to obtain sensors with a detection limit of uranium up to 5.45 µg/l. Modification of membranes with copolymers with functional carboxyl and aminogroups leads to an increase in the detection accuracy of heavy metal ions due to the formation of more stable complexes. Thus, UV-induced graft copolymerization of acrylic acid and 4-vinylpyridine on PET TeMs [15] makes it possible to create sensors with detection limits of 2.22 µg/l (Cu^{2+}), 1.05 µg/l (Pb^{2+}), and 2.53 µg/l (Cd^{2+}). For sensors modified with poly(4-vinylpyridine), detection limits are of 5.23 µg/l (Cu^{2+}), 1.78 µg/l (Pb^{2+}) and 3.64 µg/l (Cd^{2+}) µg/l. Electrodes modified with copolymers of poly(acrylic acid) and poly(4-vinylpyridine) are sensitive at concentrations of ions Cu^{2+} – 0.74 µg/l, Pb^{2+} – 1.13 µg/l, Cd^{2+} – 2.07 µg/l.

Track-etched membranes can be relatively easily modified with nanometer layers of functional materials by the Langmuir–Blodgett (LB) method. This method makes it possible to especially change the structural properties and selectivity of the membrane surface and obtain new materials with desired characteristics. The introduction of anionic dyes into the composition of the LB-coating increases the selectivity of the separation and determination of metal cations in water. A wide range of ligands are available that can bind selectively to metal ions, including crown ethers, calixarenes, and porphyrins. These ligands can be incorporated into an organic matrix to provide a selective and sensitive metal ion sensor. For example, crown ethers are well known for their ability to selectively bind with alkali and alkaline earth metal ions [16], while porphyrins have a high affinity for transition metal ions [17]. In [18], multi-purpose mass-sensitive and electrochemical LB-multilayer sensors of dicyclicene were used to detect Cu^{2+} up to 10^{-9} M in an aqueous solution containing other analogous metal ions (Zn^{2+} and Ni^{2+}). There are research results [19] showing the possibility of using sensitive LB membranes made of poly(glutamate) containing ionophores coated with a layer of cross-linked polymer phthalocyanine-polysiloxane to determine sodium ions in aqueous solution.

Polymeric materials can also be used as a matrix material for the nanocomposite layer to provide mechanical stability and control the thickness of the layer. Polymers such as poly(ethylene glycol), poly(vinyl alcohol), and poly(acrylic acid) have been used in the formation of metal cation-sensitive nanocomposite layers [20]. In addition, quantum dots, nanoparticles (for example, gold, silver), as well as functionalized ligands sensitive to metal ions, can be included in the nanocomposite layer to increase the sensitivity and selectivity of the sensor.

The aim of the work was to develop flexible sensors for the analysis of lead ions in water based on poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes with perfluorodecanoic acid nanolayers.

Materials and research methods

PET TeMs with pore diameters of 50 and 100 nm were used as a flexible polymer substrate. The technique for obtaining TeMs is described in [21, 22].

Nanostructured sensitive coatings on the membrane surfaces were formed by LB-method using a horizontal type of precipitation during monolayer compression achieved by the simultaneous movement of two barriers on the "Automated complex for modifying membrane surfaces with molecular and ultrathin layers". The surface pressure (π) of the film release was chosen on the basis of the experimentally obtained isotherms "surface pressure – area per molecule" in the area of the densest film layer formation ("solid film" phase state).

Monomolecular layers of perfluorodecanoic acid (PFDA, AlfaAesar) were applied from 1 mg/ml solutions in a mixture of ethyl nonafluorobutyl and ethyl nonafluoroisobutyl ethers (Novek 7200). According to PFDA compression isotherms, the "solid film" phase state corresponds to surface pressure (π) is of 5.0 mN/m (Figure 1).

The study of the structure and properties of monolayers was carried out on pre-hydrophilized single-crystal silicon wafers in a mixture of aqueous solutions of hydrogen peroxide and ammonia.

The modified TeMs were soaked in aqueous solutions of xylenol orange (XO) with a dye concentration of 0.01; 0.1 and 1 mg/ml during 10 min, 1 hour and 1 day. The samples were washed in a stream of distilled water and dried in the air.

The surface structure of the membranes was studied by atomic force microscope (AFM, NT-206, ALC "Microtestmachines", Republic of Belarus) using standard silicon cantilevers FMG 01 ("TipsNano", Russian Federation) and curvature radius no more than 10 nm.

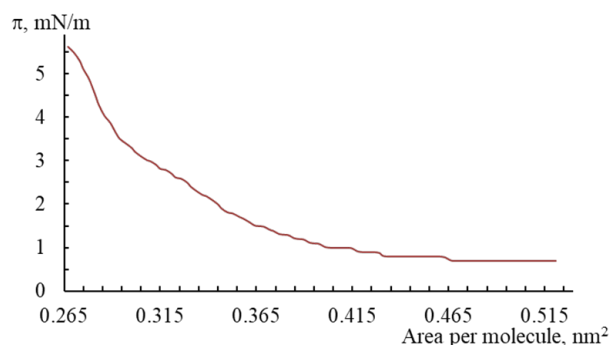


Figure 1 – Compression isotherm of perfluorodecanoic acid

The local values of elasticity modulus (E) and adhesion force (F_a) were calculated according to the Johnson–Kendall–Roberts model based on the data of the approach–retraction cantilever to the sample surface in the AFM contact mode (function "static force spectroscopy") with using cantilevers NSC 11 A (stiffness 3 N/m, Mickromash, Estonia).

The surface wettability was evaluated based on the measured values of the contact angle (CA) using DSA 100E by the "sessile" drop method using two test liquids – distilled water and diiodomethane (pure 99 %), the volume of the drops – 2 μ l. Based on the CA values, the specific free surface energy (w) was calculated by Owens–Wendt–Rabel–Kjellble method.

Sensors were made on the basis of TeMs. Gold layers 60 nm thick were deposited on both sides of TeMs by magnetron sputtering using a template (Figure 2).

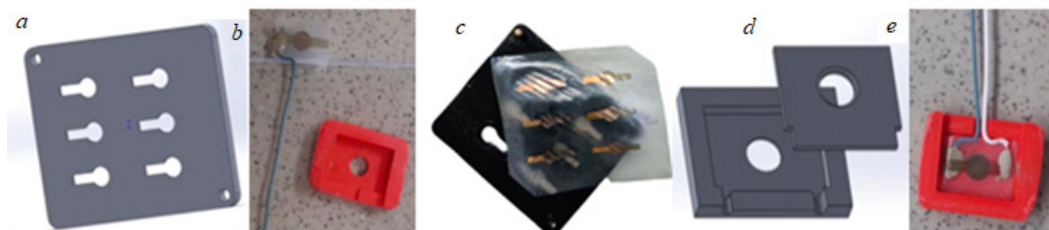


Figure 2 – Template layout for spraying (a), sensor holder (b), poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes with a sprayed layer of gold (c), sensor holder layout (d), sensor based on poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes (e)

Size of sensor is 5×10 mm. Connections were isolated by fingernail varnish and wax. One side of the membrane was used as working electrode, another side was used as counter electrode. These surfaces were connected to potentiostat EmStat 3 + (PalmSens) using 0.4 mm diameter copper cables with silver paste. An Ag/AgCl electrode in 3 M KCl solution was used as a reference electrode.

Calibration and determination of the sensors performance characteristics of the were carried out in solutions prepared by sequential dilution of a standard solution of lead ions (NK-EK, 10 g/ml), varying the concentration of lead ions from 0.01 mg/l to 1 mg/l. The pH of the medium in which the measurements were carried out was changed using solutions of sodium hydroxide and acetic acid.

Square wave anodic stripping voltammetry curves (SW-ASV) was performed using a standard solution of lead in an electrolyte of 0.1 M sodium acetate was performed at deposition potential of 1.2 V for 60 s, then scanning from -1 to 1 V at a frequency of 50 Hz and amplitude of 20 mV was done.

Research results

Based on AFM studies, it was shown that PFDA monolayer films on the surface of silicon wafers and PET TeMs form a uniform dense LB-layer. A number of pores on the membrane surface are closed by a modifier monolayer, the diameter of open pores decreases by 1.5–2.0 times (Figure 3). Roughness values (R_a , R_q) of modified membranes (PET-50) are reduced (Table 1).

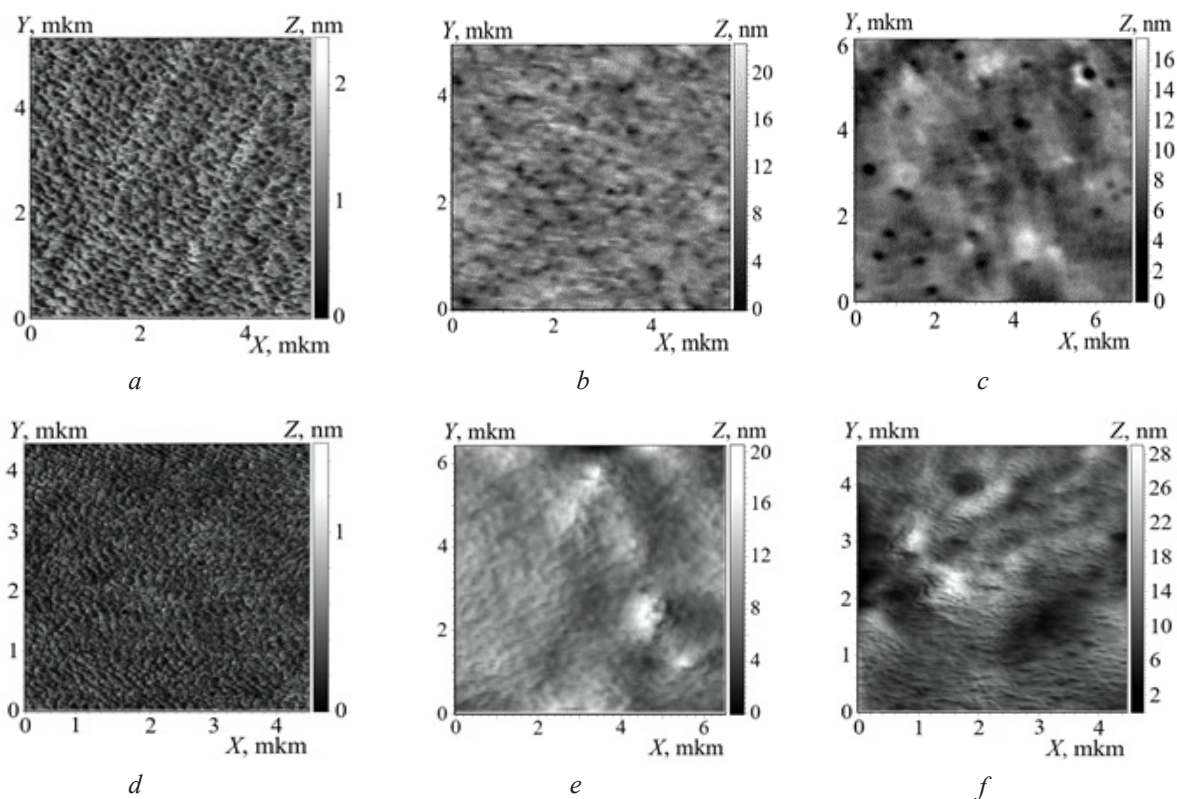


Figure 3 – Structure of initial samples of silicon (a), poly(ethylene terephthalate)-50 (b) and poly(ethylene terephthalate)-100 (c) membranes and samples modified ones with perfluorodecanoic acid Langmuir–Blodgett film (d–f)

Table 1

Roughness values of single-crystal silicon wafers and poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes modified with a monolayer of perfluorodecanoic acid

Roughness values, nm	Si	Si/PFDA	PET-50	PET-50/PFDA	PET- 100	PET-100/PFDA
R_a	0.1	0.3	2.3	1.5	3.0	3.0
R_q	0.2	0.5	3.0	2.1	4.0	4.0

Table 2

Roughness values of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes/perfluorodecanoic acid/xylenol orange (soaking time – 10 min)

C (XO)	0.01 mg/ml		0.1 mg/ml		1 mg/ml	
Sample	PET-50	PET-100	PET-50	PET-100	PET-50	PET-100
R_a , nm	1.5	1.3	1.7	2.3	1.8	1.0
R_q , nm	1.9	1.7	2.2	3.0	2.4	1.3

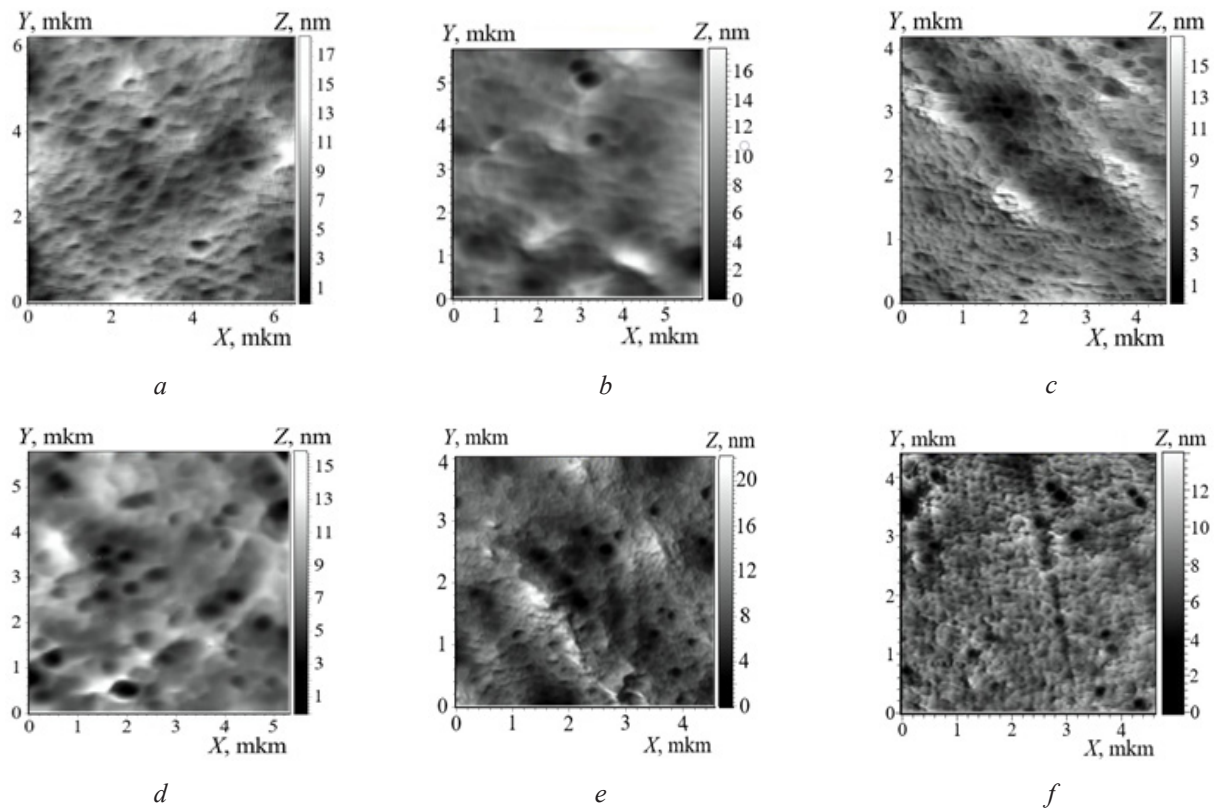


Figure 4 – Structure of poly(ethylene terephthalate)-50 (*a–c*) and poly(ethylene terephthalate)-100 (*d–f*) membranes modified with a monolayer of perfluorodecanoic acid after soaking in aqueous solutions of xylenol orange with concentrations of 0.01 M (*a, d*), 0.1 M (*b, e*), 1 M (*c, f*) during 10 min

Results of XO modification

After soaking of membrane samples with a monolayer of PFDA in XO solutions with concentrations of 0.01 mg/ml, 0.1 mg/ml and 1 mg/ml for 10 min pores on the membrane surface are "opening" (Figure 4), while the values roughness for PET-50 remains unchanged, for PET-100 are increasing significantly (Table 2) compared to membranes modified with a fluorinated fatty acid film.

The densest dye layer (according to the AFM data and the values of root-mean-square roughness R_q) was formed after exposure to an aqueous solution of XO with a concentration of 1 mg/ml.

After soaking for 1 h the pores on the membrane surface are closed, after 1 day conglomerates up to 1 μm in size are formed (Figure 5), roughness values increase for PET-100/PFDA membranes (Table 3).

Thus, the following conditions are optimal for dye adsorption: the concentration of an aqueous solution of XO is of 1 mg/ml, the soaking time is 1 h, which does not lead to desorption of monomolecular layers in aqueous solutions of dyes. The expediency of soaking in the XO solution during 1 h is confirmed by the results of the local mechanical properties of the modified samples (Figure 6).

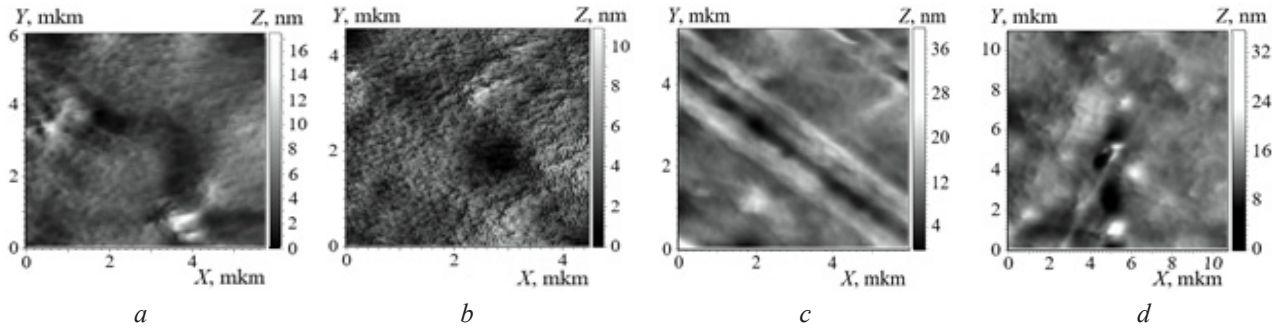


Figure 5 – Structure of poly(ethylene terephthalate)-50 (*a*, *b*) and poly(ethylene terephthalate)-100 (*c*, *d*) membranes modified with a monolayer of perfluorodecanoic acid after soaking in aqueous solutions of xylenol orange with a concentration of 1 mg/ml during 1 h (*a*, *c*) and 1 day (*b*, *d*)

Table 3

Roughness values of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes/perfluorodecanoic acid/xylenol orange (concentration – 1 mg/ml, soaking time – 1 h and 1 day)

Soaking time	1 hour		1 day	
Sample	PET-50	PET-100	PET-50	PET-100
R_a , nm	1.5	2.6	1.1	1.9
R_q , nm	2.0	3.6	1.5	2.7

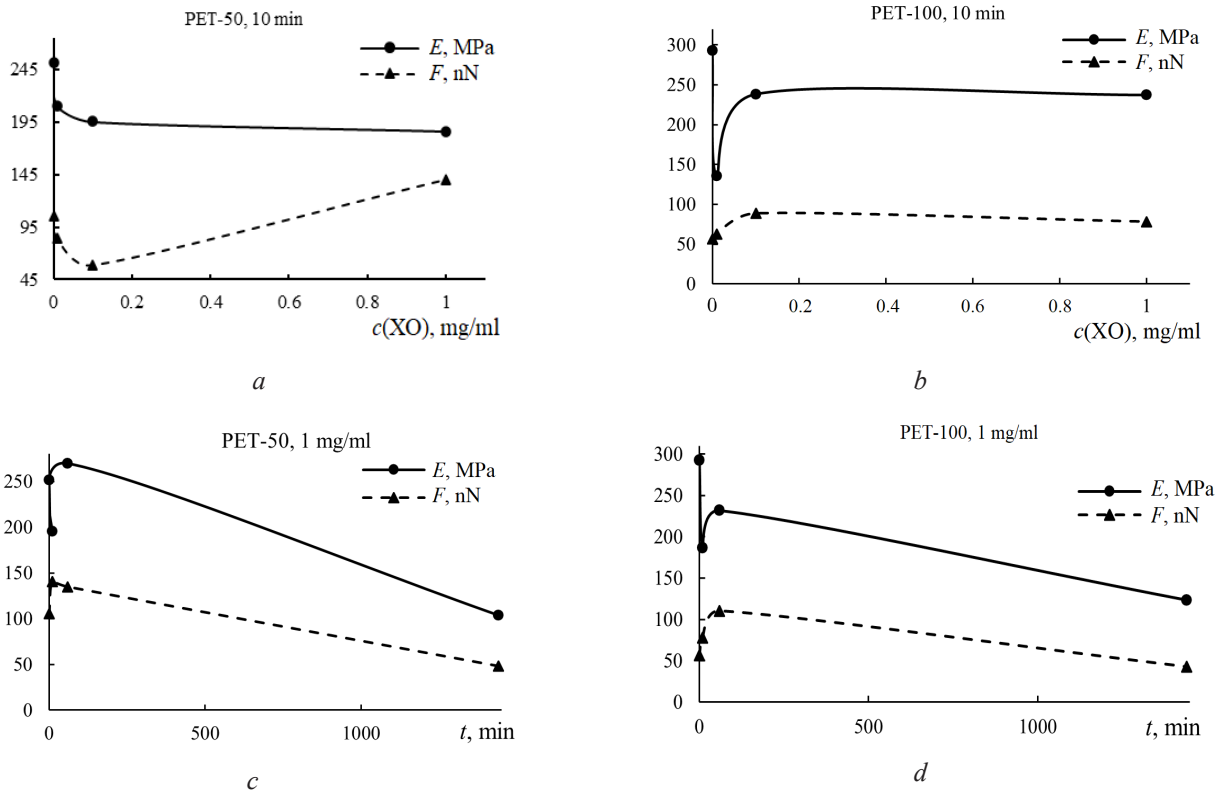


Figure 6 – Values of the elasticity modulus (E) and adhesion force (F_a) of poly(ethylene terephthalate)-50 (*a*, *c*) and poly(ethylene terephthalate)-100 (*b*, *d*) samples modified with a perfluorodecanoic acid monolayer and aged in xylenol orange solutions with a concentration of 0.01 to 1 mg/ml (*a*, *b*) from 10 min to 1 day (*c*, *d*)

The local mechanical properties of membranes modified with PFDA do not change with an increase in the dye concentration XO from 0.1 to 1.0 mg/ml. After soaking in XO during 1 day, the values of the elasticity modulus correspond to the initial values, which indicates that the acid monolayer was washed out from the membrane surface as a result of soaking in aqueous solutions of XO for a long time. An increase in the values of the elasticity modulus and a decrease in the adhesion

force of the coatings after soaking in dye solutions during 1 h are noted.

Based on the analysis of the wettability of the membrane surface, it was found that the formation of LB-films of PFDA on PET TeMs does not significantly change the wettability of the membrane surfaces (Figure 7). The values of the specific surface energy increase due to the increase in the polar component. Subsequent modification with the dye XO does not lead to significant changes in the CA.

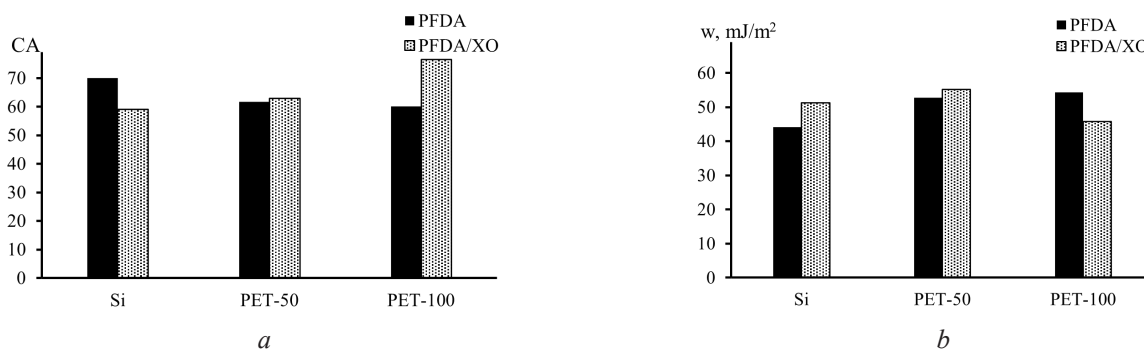
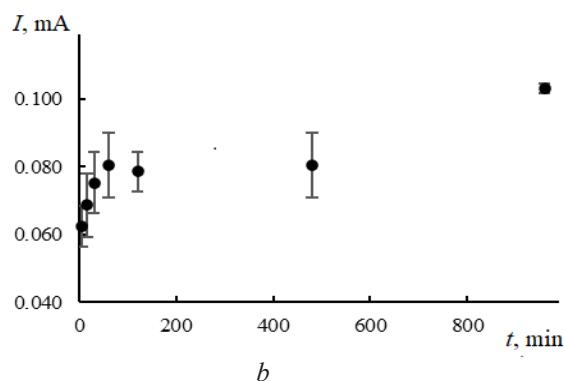
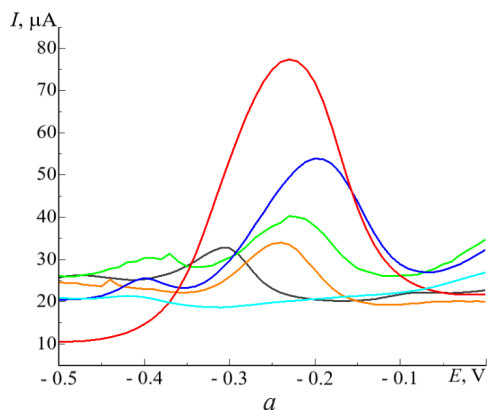


Figure 7 – Values of the contact angle (a) and specific surface energy (b) of samples of single-crystal silicon and poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes modified ones with Langmuir–Blodgett films of perfluorodecanoic acid with xylenol orange

Results of measurement of electrochemical characteristics of sensors

Analysis of the developed sensors on the content of lead ions in aqueous solutions was carried out (Figure 8). To optimize the adsorption time and pH of the medium, sensors based on PET TeMs with a pore diameter of 100 nm were immersed in solutions with a Pb^{2+} concentration of 1 mg/l, varying the time from 5 min to 60 min. According to the results obtained, it was found that the optimal measurement time is 30 min (Figure 8b). Increasing the adsorption time of lead cations is impractical due to the fact that the values of the current strength vary within the

confidence interval. An increase in values was established with an increase in pH from 3 to 7. In the alkaline pH, there was a tendency for a slight increase in values within the confidence interval (Figure 8c), which is associated with the formation of various hydroxyl cationic forms of lead at pH from 6 up to 12. For PET TeMs modified with PFDA LB-film and PFDA/XO multilayer coating, the trend of changing electrochemical characteristics remains at different pH in solution with Pb^{2+} concentration of 1 mg/l (Figure 8c). It was found that at pH = 12 the electrochemical signal is higher compared to pH 7 (Figure 8d). Subsequent studies were carried out at pH = 12.



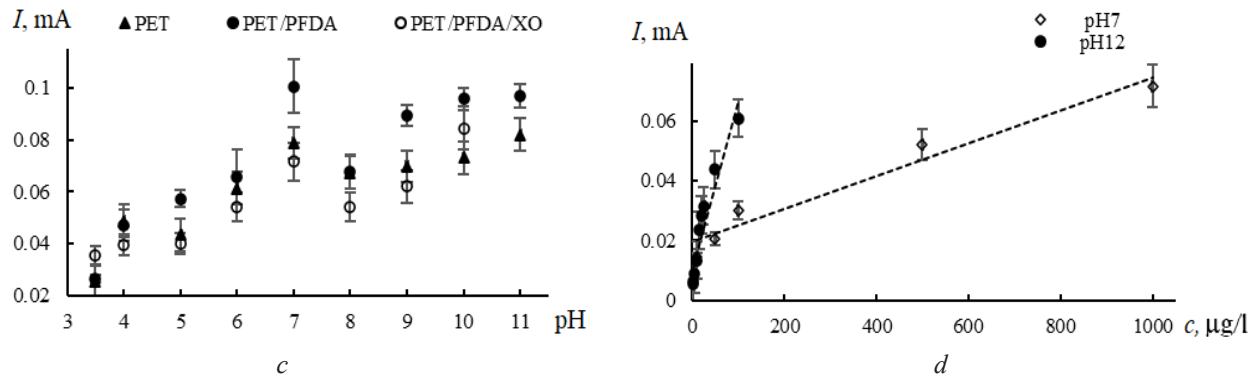


Figure 8 – Typical square wave anodic stripping voltammetry curves ($c = 0.01$ mg/l–1 mg/l, pH = (6,7–7), $t = 30$ min) (a); calibration curves of peak currents for Pb^{2+} of adsorption time based on poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes (b); calibration curves of peak currents for Pb^{2+} of pH (c) after 30 min based of adsorption in appropriate Pb^{2+} solution in 0.1 M sodium acetate electrolyte using sensors based on poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes and modified perfluorodecanoic acid and perfluorodecanoic acid/xylene orange layers; effect of pH on the electrochemical signal for Pb^{2+} using sensors based on poly(ethylene terephthalate)/perfluorodecanoic acid/xylene orange (d)

It has been shown that at pH 12 Limit of Detection concentration (LOD) of Pb^{2+} are of 397 $\mu g/l$, 0.652 $\mu g/l$, 17,7 $\mu g/l$ using sensors based on PET

TeMs, PET TeMs/PFDA, PET TeMs/PFDA/XO, consequently (Figure 9a–c). Modification of XO does not increase the sensor sensitivity (Figure 9, c).

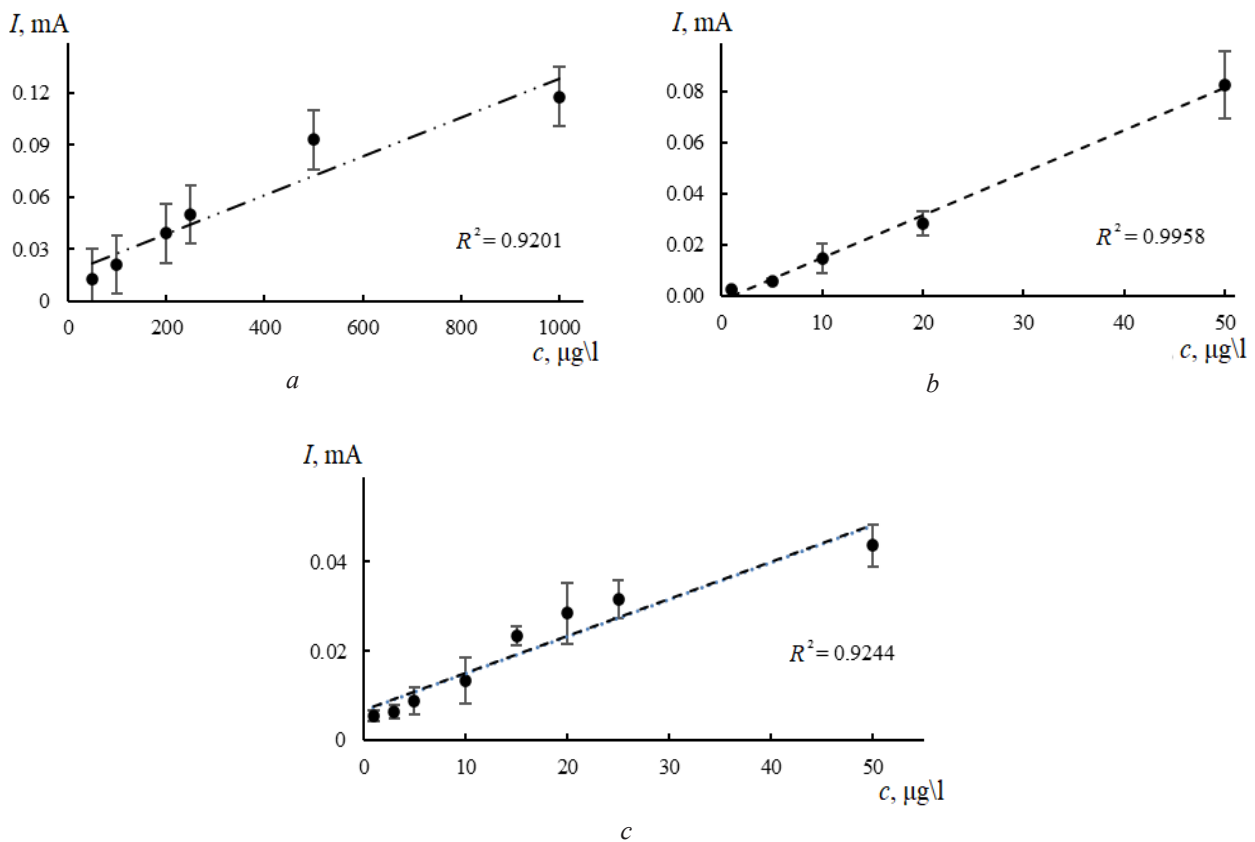


Figure 9 – Calibration curves of peak currents for Pb^{2+} after 30 min using sensors based on poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes (a), poly(ethylene terephthalate)/perfluorodecanoic acid (b), poly(ethylene terephthalate)/perfluorodecanoic acid/xylene orange (c)

We believe that the formation of the LB-layer of PFDA makes it possible to create a sensor for determining lead ions in aqueous solutions at pH = 12.

Conclusion

Structure of the original poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes and the membranes modified with perfluorodecanoic acid and perfluorodecanoic acid/xylene orange coating was studied by atomic force microscopy. Determined that as a result of the modification of track-etched membranes with a pore diameter of 50 nm by the Langmuir–Blodgett layer of perfluorodecanoic acid, the roughness of the surface decreases, which indicates a uniform distribution of the modifier film over the membrane surface. In the case of membranes with a pore diameter of 100 nm, the pore size is reduced by 1.5–2.0 times. Wettability of the track-etched membranes surface changes insignificantly. It is shown that the optimal conditions for the formation of the second layer of the modifier (xylene orange) are concentration of an aqueous solution is of 1 mg/ml, the soaking time in the solution – 1 h.

Based on the results of measuring the electrochemical characteristics, it was found that the developed flexible sensors based on poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes with a sensitive Langmuir–Blodgett layer of perfluorodecanoic acid have the highest response among all types of samples studied, the limit of detection for lead ions in aqueous solutions at pH = 12 was 0.652 µg/l within 5 measurements.

Acknowledgments

The work was supported financially by the Belarusian Republican Foundation for Basic Research (agreement dated 04.05.2022 No. T22MS-029) and Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan (IRN BR09158958).

References

1. Pujol L, Evrard D, Groenen-Serrano K, Freyssinier M, Ruffien-Cizsak A, Gros P. Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: the French groups' contribution. *Front. Chem.* 2014;2(19):24. DOI: 10.3389/fchem.2014.00019
2. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer.* 2006;47(7):2217–2262. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.084

3. Chamani H, Woloszyn J, Matsuura T, Rana D, Chr. Lan Q. Pore wetting in membrane distillation: A comprehensive review. *Progress in Materials Science.* 2021;122:100843. (46 p.). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100843
4. Zhdanov GS. [et al.] Main approaches to the modification of track membranes from polyethylene terephthalate. Series. Critical technologies. Membranes. 2004;2(22):3–8. (In Russ.).
5. Vakulyuk PV. [et al.] Influence of modifying track membranes with oligomeric bianker compounds on their separating characteristics. Series. Critical technology. Membranes. 2003;17:9–15. (In Russ.).
6. Rossouw A. [et al.] Modification of polyethylene terephthalate track etched membranes by planar magnetron sputtered Ti/TiO₂ thin films. *Thin Solid Films.* 2021;725:138641. (9 p.). DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138641
7. Pronin V. [et al.] A. Ion-beam method for modifying the surface of track membranes. *Journal of Technical Physics.* 2001;46:1444–1447. DOI: 10.1134/1.1418510
8. Kravets LI. [et al.] Study of the surface and electrochemical properties of a polypropylene track membrane modified in the plasma of non-polymerizing gases. *JINR Preprint. P18-2012-59.* 2012. 23 p.
9. Bessbousse H. Poly(4-vinyl pyridine) radio-grafted PVDF track etched membranes as sensors for monitoring trace mercury in water. *Radiat. Phys. Chem.* 2016;118: 48–54. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.03.011
10. Pinaeva U. Bis[2-(methacryloyloxy) ethyl]phosphate radiografted into track-etched PVDF for uranium (VI) determination by means of cathodic stripping voltammetry. *React. Funct. Polym.* 2019;142:77–86. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.006
11. Zhumanazar NN. [et al.] Sensors based on track membranes for electrochemical detection of cadmium ions. *Bulletin of NNC RK.* 2021;(1):4–8. (In Russ.).
12. Zhumanazar N. [et al.] Electrochemical detection of lead and cadmium ions in water by sensors based on modified track-etched membranes. *Sensors and Actuators A: Physical.* 2023;354:114094. DOI: 10.1016/j.sna.2022.114094
13. Korolkov IV. [et al.] Enhancement of electrochemical detection of Pb²⁺ by sensor based on track-etched membranes modified with interpolyelectrolyte complexes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2020;31:20368–20377. (10 p.). DOI: 10.1007/s10854-020-04556-4
14. Korolkov IV. [et al.] Photo-induced graft (co)polymerization of glycidyl methacrylate and acrylonitrile on PET ion-track membranes for electrochemical detection of uranyl ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2022;648:129086. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129086

15. Zdorovets MV. [et al.] Functionalization of PET Track-Etched Membranes by UV-Induced Graft (co)Polymerization for Detection of Heavy Metal Ions in Water. *Polymers*. 2019;11(11):1876. (16 p.).

DOI: 10.3390/polym11111876

16. Zawisza I. [et al.] Complexation of metal ions by azocrown ethers in Langmuir-Blodgett monolayers. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 2000: 499-503. **DOI:** 10.1039/A907063J

17. Kalinina MA, Arslanov VV, Vatsadze SZ. Ion-Sensitive Monolayers and Langmuir–Blodgett Films of Amphiphilic Cyclen : Selectivity and Regeneration. *Colloid Journal*. 2003;65(2):177-185.

DOI: 10.1023/A:1023365108235

18. Kalinina MA. [et al.] Conformational tuning of sensing Langmuir – Blodgett membranes for selective determination of metal ions, anions, and molecular fragments. *IEEE Sensors journal*. 2006;6(2):450-457.

DOI: 10.1109/JSEN.2006.870165

19. Erbach R. [et al.] Application of rod-like polymers with ionophores as Langmuir - Blodgett membranes for Si-based ion sensors. *Sensors and Actuators B*. 1992;6:211-216.

DOI: 10.1016/0925-4005(92)80058-6

20. Kalinina MA. [et al.] Langmuir-Blodgett composite films for the selective determination of calcium in aqueous solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2008;82(8):1334-1342.

DOI: 10.1134/S0036024408080165

21. Mashentseva AA. [et al.] Cu/CuO Composite Track-Etched Membranes for Catalytic Decomposition of Nitrophenols and Removal of As(III). *Nanomaterials*. 2020;10:1552. **DOI:** 10.3390/nano10081552

22. Mashentseva AA. [et al.] Application of Silver-Loaded Composite Track-Etched Membranes for Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue under Visible Light. *Membranes*. 2021;11:60.

DOI: 10.3390/membranes11010060

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

Газочувствительные характеристики маломощных полупроводниковых газовых сенсоров при воздействии CO и H₂

И.А. Таратын^{1,2}, О.Г. Реутская^{1,2}, Г.Г. Горох³, И.В. Сердюк⁴, В.С. Федосенко³

¹Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь

²Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов,
ул. Лейтенанта Кижеватова, 86-2, г. Минск 220024, Беларусь

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск 220013, Беларусь

⁴ОАО «Авангард»,
Кондратьевский пр-т, 72, г. Санкт-Петербург 195271, Россия

Поступила 05.02.2024

Принята к печати 11.03.2024

В связи с жёсткими требованиями по определению концентрации газов в рабочей среде является актуальной разработка полупроводниковых сенсоров для обеспечения оперативного реагирования и безопасности персонала в промышленных и бытовых помещениях. Целью работы являлось исследование газочувствительных и динамических характеристик высокочувствительных маломощных сенсоров, изготовленных на тонких нанопористых подложках с газочувствительными слоями из полупроводниковых оксидов металлов. В этой связи разработана конструкция полупроводникового газового сенсора на подложке из анодного оксида алюминия. Изготовлены датчики с газочувствительными слоями из полупроводниковых оксидов металлов, полученных методом осаждения из водных растворов с последующим отжигом, на основе In₂O₃+Ga₂O₃, In₂O₃+SnO₂ и SnO₂+Pd, нанесённых на измерительные электроды сенсоров. Проведённые исследования газочувствительных характеристик показали, что максимальной чувствительностью, около 85 %, и высоким быстродействием к воздействию 10 ppm H₂ при 410 °C обладают сенсоры с плёнками из SnO₂ с добавлением наночастиц Pd. Наибольшая чувствительность сенсора – 250 % при воздействии 10 ppm CO и температуре 220 °C достигнута при использовании In₂O₃+SnO₂, время срабатывания τ₉₀ составило 5 с, тогда как чувствительность In₂O₃+Ga₂O₃ и SnO₂+Pd была на уровне 30–50 % при 410–420 °C. Меньшую чувствительность к воздействию водорода показали полупроводниковые оксиды металлов In₂O₃+Ga₂O₃ (70 % при 420 °C) и In₂O₃+SnO₂ (30 % при 250 °C) при времени срабатывания τ₉₀ = 20 с. Подаваемая мощность на нагреватели сенсоров во всех режимах измерений составляла 28–60 мВт. Полупроводниковые газовые сенсоры с низким энергопотреблением могут быть использованы при разработке систем, обеспечивающих контроль концентрации оксида углерода в рабочей зоне, а также обнаружения ранних стадий возгорания.

Ключевые слова: полупроводниковые оксиды металлов, полупроводниковый газовый сенсор, анодный оксид алюминия

Адрес для переписки:

Реутская О.Г.
Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Address for correspondence:

Reutskaya O.G.
Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Для цитирования:

И.А. Таратын, О.Г. Реутская, Г.Г. Горох, И.В. Сердюк, В.С. Федосенко.
Газочувствительные характеристики маломощных полупроводниковых газовых сенсоров при воздействии CO и H₂.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 18–29.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

For citation:

Taratyn I, Reutskaya O, Gorokh G, Serdyuk I, Fedosenko V.
Gas-Sensitive Characteristics of Low-Power Semiconductor Gas Sensors to CO and H₂.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):18–29.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

Gas-Sensitive Characteristics of Low-Power Semiconductor Gas Sensors to CO and H₂

I. Taratyn^{1,2}, O. Reutskaya^{1,2}, G. Gorokh³, I. Serdyuk⁴, V. Fedosenko³

¹Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus

²OJSC "Minsk Research Institute of Radiomaterials"
Lieutenant Kizhevatov str., 86-2, Minsk 220024, Belarus

³Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Brovki str., 6, Minsk 220013, Belarus

⁴JSC "Avangard",
Kondratievsky Ave., 72, St. Petersburg 195271, Russia

Received 05.02.2024

Accepted for publication 11.03.2024

Abstract

Strict requirements for determining of gases concentration in the working environment it is relevant to develop of semiconductor sensors which provide rapid response and safety of personnel in industrial and domestic premises. The aim of the work was to study gas-sensitive and dynamic characteristics of high-sensitive low-power sensors made on thin nanoporous substrates with gas-sensitive layers of semiconductor metal oxides. The low-power semiconductor gas sensor on the anodic alumina substrate has been developed. Sensors with gas-sensitive semiconductor metal oxide layers based on In₂O₃+Ga₂O₃, In₂O₃+SnO₂ and SnO₂+Pd deposited from aqueous solutions with subsequent firing on sensor information electrodes are manufactured. Studies of gas-sensitive characteristics have shown that sensors with SnO₂ films with the addition of Pd nanoparticles have maximum sensitivity of about 85 % and high response rate to 10 ppm H₂ at 410 °C. The maximum sensitivity of 250 % to 10 ppm CO at 220 °C was shown by films based on In₂O₃+SnO₂, the response time τ_{90} was 5 s, while the sensitivity of In₂O₃+Ga₂O₃ and SnO₂+Pd was 30–50 % at 410–420 °C. Semiconducting metal oxides In₂O₃+Ga₂O₃ (70 % at 420 °C) and In₂O₃+SnO₂ (30 % at 250 °C) showed lower sensitivity to hydrogen, with response time τ_{90} = 20 s. The sensors power consumption in all measurements was 28–60 mW. Semiconductor gas sensors with low energy consumption can be used in the systems development that monitor the carbon monoxide concentration in the work area, as well as detect ignition's early stages.

Keywords: semiconductor metal oxides, semiconductor gas sensor, anodic aluminum oxide

Адрес для переписки:

Реутская О.Г.
Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Address for correspondence:

Reutskaya O.G.
Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Для цитирования:

И.А. Таратын, О.Г. Реутская, Г.Г. Горох, И.В. Сердюк, В.С. Федосенко.
Газочувствительные характеристики маломощных
полупроводниковых газовых сенсоров при воздействии CO и H₂.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 18–29.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

For citation:

Taratyn I, Reutskaya O, Gorokh G, Serdyuk I, Fedosenko V.
Gas-Sensitive Characteristics of Low-Power Semiconductor Gas
Sensors to CO and H₂.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):18–29.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

Введение

Среди всего многообразия сенсоров в современной аналитической аппаратуре особое место занимают полупроводниковые газовые сенсоры, принцип действия которых основан на способности оксидов, таких как Ga_2O_3 , SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , MoO_3 , WO_3 и др., изменять свои электрофизические характеристики в результате механизмов адсорбции-десорбции, протекающих на их поверхности при взаимодействии с газовой средой [1–3]. В случае применения полупроводников *n*-типа (SnO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , WO_3 и др.) при адсорбции донорных газов их проводимость увеличивается [4–6]. Для *n*-полупроводников типичными донорами являются газы-восстановители H_2 , CO . Легирование плёнок SnO_2 каталитически активными металлами (Pt , Pd , Ag) ведёт к увеличению чувствительности к CO , H_2 , CH_4 [7–9]. Для достижения высокой чувствительности сенсоров применяют также газочувствительные слои следующего состава: ZnO-SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$, $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и др., которые характеризуются долговременной стабильностью выходных параметров [10–12]. Изменяя состав и режимы термообработки металлооксидных композитов можно оказывать влияние на морфологию, свойства [13, 14], размер зёрен и удельную поверхность, что позволяет улучшить чувствительность сенсоров при воздействии определённых типов газов [15]. Повышение чувствительности полупроводниковых оксидов металлов достигается путём их наноструктурирования при нанесении на поверхность пористого анодного оксида алюминия (далее – АОА), обеспечивающего формирование однородных тонких плёнок. Заполнение упорядоченных матриц АОА, обладающих достаточной механической прочностью и упругостью [16, 17], полупроводниковыми оксидами металлов позволяет формировать наноструктурированные композитные плёнки с большой удельной поверхностью [18]. Использование таких плёнок на АОА в качестве чувствительных слоёв газовых сенсоров позволяет существенно улучшить рабочие характеристики сенсоров, способствует снижению их энергопотребления и обеспечивает высокую адгезию платины к подложке [19–21].

Большое влияние на рабочие параметры плёнок металлоксидов, кроме состава и легирующих добавок, оказывают методы их формирования, которые определяют толщину, морфологию и их состав [22, 23]. При адсорбции газов интегральные изменения электрофизических характеристик плёнки определяются процессами, происходящими на поверхности. Среди известных методов формирования многокомпонентных полупроводниковых оксидов металлов наиболее эффективными, обеспечивающими широкие возможности регулирования микроструктуры плёнок и многослойных композиций, являются методы жидкой химии – золь-гель, химическое осаждение, характеризующиеся простотой, дешевизной технологии, возможностью проводить синтез разнообразных плёночных систем различной толщины микроструктуры и состава [24–26]. Большое значение для эффективной и стабильной работы сенсоров имеют конструктивные решения, способные в полной мере реализовать достоинства и возможности используемых материалов, и главное, понизить энергопотребление в широком диапазоне рабочих температур. На практике найдено решение, способное комплексно решить эту проблему – использование в качестве основы, на которой изготавливают сенсор, подложки из АОА [27–29]. К достоинствам АОА относятся высокие электрофизические свойства, стабильные химические и механические характеристики [30]. Это позволяет использовать его как в качестве диэлектрической подложки для размещения конструктивных элементов, так и в качестве наноструктурированной матрицы для формирования чувствительного слоя путём заполнения пор газочувствительным материалом. Нанопористая структура АОА обеспечивает структурирование газочувствительных плёнок, многократное увеличение их активной поверхности и снижение потребляемой мощности [31, 32].

Целью работы являлось исследование газочувствительных и динамических характеристик полупроводниковых маломощных сенсоров, изготовленных на тонких нанопористых подложках из анодного оксида алюминия с газочувствительными слоями из полупроводниковых оксидов металлов на основе индия, олова, галлия и наночастиц

палладия при воздействии низких концентраций водорода и оксида углерода.

Конструктивно-технологические решения

В качестве подложки для маломощного полупроводникового газового сенсора использовали АОА толщиной 50 мкм. На основании проведённых расчётов, с точки зрения минимизации тепловых потерь, определены размеры конструктивных элементов сенсора. Кристалл устройства представляет собой подложку из пористого АОА. На нижней его стороне, размером $1,35 \times 1,35$ мм², в центральной области подложки, площадью 180×180 мкм², размещён платиновый нагреватель размером 140×140 мкм². На расстоянии 20 мкм от него

расположены Г-образные сквозные окна в подложке размером 440×130 мкм². Ширина проводников нагревателя составляет 30 мкм, зазор между ними – 5 мкм. Геометрическая форма и размеры нагревателя показаны на рисунке 1а. На обратной стороне подложки в центральной части кристалла, размером 180×180 мкм², расположены измерительные электроды напротив центральной части нагревателя (рисунок 1б). Данные элементы конструкции выполнены из платины шириной 30 мкм каждый, расстояние между ними 10 мкм. Соединительные проводники нагревателя, измерительных электродов, контактных площадок расположены на противоположных сторонах кристалла, зеркально друг к другу.

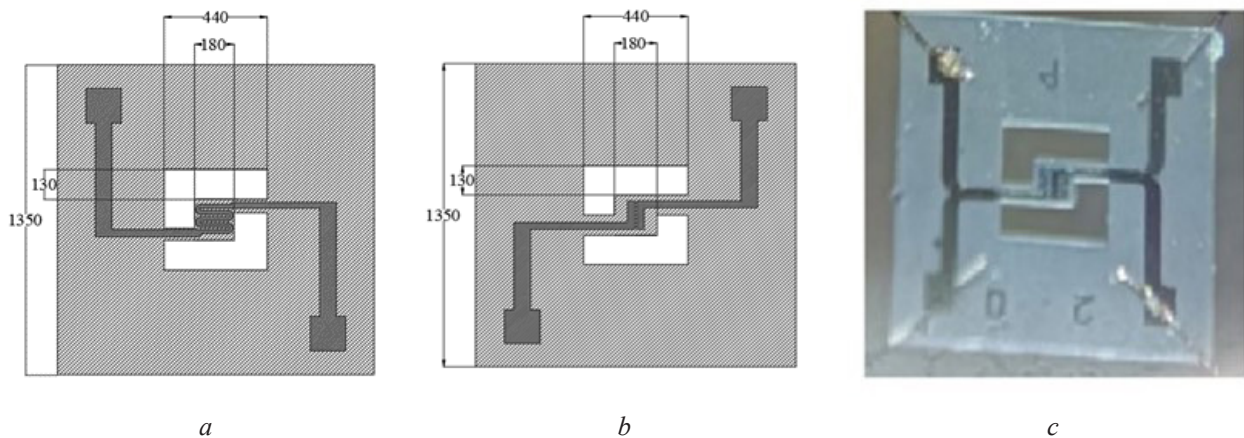


Рисунок 1 – Топология кристалла полупроводникового газового сенсора с указанием геометрических размеров: *a* – нагреватель; *b* – измерительные электроды; *c* – фотография кристалла, разваренного на гибкие проводники

Figure 1 – Topology of semiconductor gas sensor with its geometric dimensions: *a* – heater; *b* – measuring electrodes; *c* – photo of crystal boiled into flexible conductors

Подложки АОА получали путём электрохимического анодирования заготовок из фольги Al (99,99 %) размером 60×48 мм². Перед анодированием проводили химическую и механическую обработку заготовок. Сначала удаляли органические загрязнения бензином «Калоша» и сглаживали микронеровности на поверхности заготовок в растворе NaOH (10 % мас.) в течение 15–20 с. После чего осуществляли уплотнение фольги, механическое полирование поверхности и терморихтовку [32]. После обработки чистота поверхности алюминиевых заготовок соответствовала 12 классу.

Подготовленные полированные алюминиевые заготовки подвергали операции двухстороннего электрохимического анодирования

в водном растворе $C_2H_2O_4$ (6,3 % мас.) на глубину 5 мкм при напряжении 50 В с предварительной разверткой 1 В/с при температуре 14–16 °С. Скорость анодирования в этих условиях составляла 0,272 мкм/мин. Сформированный «жертвенный» слой АОА селективно удаляли в растворе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида [33, 34]. В результате этой операции на поверхности алюминия сохранился упорядоченный микрорельеф отпечатков оксидных ячеек «жертвенного» слоя оксида. Далее одну из сторон полученных заготовок закрывали слоем химически стойкого лака (далее – ХСЛ) толщиной около 15 мкм и сушили при комнатной температуре в течение 40 мин и в термокамере при

температуре 90 °С в течение 10 мин. Повторное одностороннее анодирование алюминиевой заготовки проводили в тех же электрохимических условиях, что и первое анодирование. Время анодирования составляло 245 мин. За это время на непокрытой лаком стороне формировался слой АОА толщиной 50 ± 1 мкм. Электрические режимы анодирования задавали с помощью системного источника питания постоянного тока *Keysight N5752A*, регистрацию и мониторинг *in situ* параметров процесса проводили с помощью цифрового мультиметра *Keysight 34470A*, соединённого посредством USB-интерфейса с персональным компьютером с установленным программным обеспечением *Bench Vue*.

После формирования слоя АОА требуемой толщины с подложки удалили слой ХСЛ и селективно стравили оставшийся после анодирования слой алюминия в растворе следующего состава: CuCl_2 – 1,25 г/л, HCl – 1 л,

дистиллированная вода 158 мл/л при температуре 18–22 °С в течение 25 мин. Для очистки пористой структуры от загрязнений и корректировки пористости сформированную подложку последовательно обрабатывали в HNO_3 (90 % мас.) при 18–20 °С в течение 1 мин и в растворе H_2SO_4 (20 % мас.) при 50 °С в течение 10 мин. Пористость оксида составляла около 18 %. Полученные подложки АОА промывали в дистиллированной воде, сушили при температуре 160 °С в течение 30 мин. Морфологию поверхности и поперечные сколы нанопористых подложек из АОА наблюдали в сканирующий электронный микроскоп *Hitachi S-806* при ускоряющем напряжении 20 кВ. На рисунке 2 приведены фотографии поверхности (рисунок 2а), поперечного сечения (рисунок 2б) и обратной стороны (рисунок 2с) нанопористой подложки из АОА, сформированной по описанному технологическому маршруту.

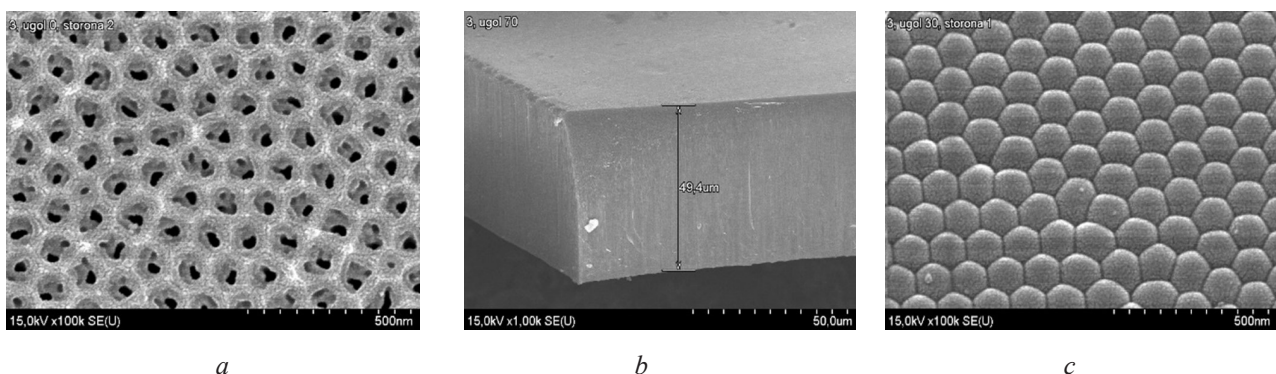


Рисунок 2 – Изображения подложки анодного оксида алюминия, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: *a* – поверхность 100^x увеличение; *b* – скол 1000^x увеличение; *c* – обратная сторона 100^x увеличение

Figure 2 – Scanning electron microscope images of the anodic aluminum oxide substrate: *a* – surface 100^x magnification; *b* – cross-section 1000^x magnification; *c* – bottom side 100^x magnification

Далее на подложку с двух сторон методом магнетронного осаждения с использованием вакуумной установки *Edwards ESM100* при рабочей мощности $W = 100$ Вт и давлении в рабочей камере $P = 5 \times 10^{-3}$ мбар наносили платину толщиной 300 нм. Затем проводили двухстороннюю фотолитографию и методом плазмохимического травления платины в атмосфере $\text{C}_3\text{F}_8/\text{N}_2$ формировали топологию нагревателя с одной стороны подложки, а с обратной стороны – топологию измерительных электродов и внешних контактных

площадок. Разделение подложки на отдельные кристаллы заданного размера и формирование в них сквозных отверстий осуществлялось одновременно жидкостным травлением АОА в H_3PO_4 (50 % мас.) при температуре 50 °С в течение 5 мин. На рисунке 1с показана фотография кристалла сенсора, разваренного на внешние контакты корпуса сенсора. До проведения испытаний были измерены вольтамперные характеристики и зависимости температуры нагрева кристалла от подаваемой мощности на нагреватель. Измерения

температуры осуществляли бесконтактным методом в пределах 200–550 °С стационарным высокоточным цифровым инфракрасным пирометром *IMPAC IPE – 140* со спектральным диапазоном 3,9 мкм. Сопротивление нагревателей в отобранных для проведения испытаний сенсорах составляло $22,0 \pm 2,0$ Ом. На рисунке 3 представлена зависимость температуры сенсора от подаваемой мощности на нагреватель.

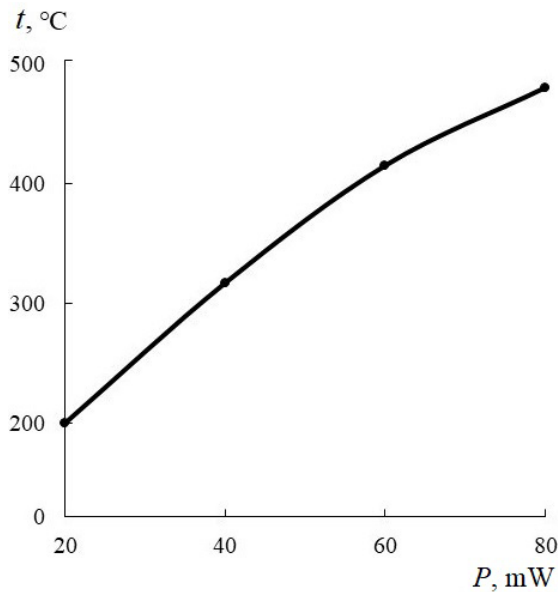


Рисунок 3 – Зависимость температуры кристалла сенсора от подаваемой на нагреватель мощности

Figure 3 – Dependence of sensor temperature on the supplied power to heater

В качестве газочувствительных слоёв использовали следующие составы оксидных композиций, широко используемых в сенсоре: $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ [35, 36]; $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ [37–39]; $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$ [40–43]. Для получения индий-галлиевых оксидных композиций сначала готовили раствор нитратов этих металлов путём растворения 10 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ в 20 мл деионизованной воды и 30 г $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ в 20 мл деионизованной воды. Растворы смешивали, осаждение гидроксидов индия и олова осуществляли водным раствором NH_3 (30 % мас.) до значения $\text{pH} = 7,5$. Коллоидный раствор гидроксидов (золь), полученный после очистки от электролитов центрифугированием и химической активации в ультразвуковой ванне (2 мин) наносили дозами по 2 мкл на поверхность измерительных электродов при 70 °С. Каждый

нанесенный слой выдерживали при этой температуре в течение 20 с. Для получения однородных газочувствительных плёнок достаточной толщины (≈ 5 мкм) наносили до 10 слоёв, после чего кристаллы отжигали в муфельной печи при 700 °С в течение 40 мин.

Для формирования газочувствительного слоя на основе оксидной композиции $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ первоначально растворяли 30 г $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ в 20 мл деионизованной воды и 15 г SnSO_4 в 30 мл водного раствора KOH (1 % мас.). Полученные растворы смешивали и доводили pH состава до значения 8 путём добавления раствора KOH (1 % мас.). Подготовку золя и его нанесение проводили по вышеописанной методике. Для получения однородных газочувствительных плёнок заданной толщины (≈ 7 мкм) наносили до 20 слоёв.

Оксид олова получали путём растворения 10 г SnCl_4 в 20 мл деионизованной воды и добавления водного раствора аммиака (50 % мас.) до $\text{pH} = 8$. Полученную суспензию выдерживали 2 ч, затем гидроксид олова выделяли центрифугированием, отмывали от избытка электролитов и активировали в ультразвуковой ванне. После чего в суспензию добавляли 5 мл водного раствора PdCl_2 (5 % мас.). Приготовленный таким образом коллоидный раствор наносили на разогретую поверхность подложки (кристалла) капельным способом по 2 мкл. Промежуточную сушку слоёв проводили при $T = 100$ °С, для формирования газочувствительного слоя $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$ плёнки отжигали при температуре $T = 700$ °С в течение 40 мин.

Исследование газочувствительных характеристик

Исследование газочувствительных характеристик полупроводниковых газовых сенсоров проводили при воздействии малых концентраций водорода и оксида углерода. Отклик химического сенсора к H_2 и CO исследовался при значениях потребляемой мощности в диапазоне от 28 мВт до 60 мВт, что обеспечивало температуру нагрева чувствительного элемента в диапазоне от 220 °С до 420 °С. Исследование характеристик химических сенсоров проводилось с использованием

экспериментального стенда, состоящего из газового баллона ГСО ПГС, редуктора БКО-25-МГ, газосмесительной установки EAST-GAS, измерителей температуры и влажности TESTO 625, измерителя газового потока. Газом-разбавителем служил искусственный воздух (состав: N_2 – 79 %, O_2 – 21 %). Непосредственно измерения параметров сенсора проводились в составе модуля управления и первичной обработки, состоящего из источника питания (Keysight N5752A), цифрового мультиметра Keysight 34470A, нормирующего усилителя и микроконтроллера, обеспечивающего съём, усиление и передачу оцифрованного сигнала (протокол UART), а также отображение выходного сигнала на мониторе компьютера. Оперативный контроль за ходом эксперимента осуществлялся по информации, фиксируемой измерительными приборами, а также манометром и расходомерами газогенератора, которые передавались на персональный компьютер. Повторный цикл измерений начинался с включения клапанов газогенератора в сочетании, обеспечивающем минимальное содержание исходного газа в газовой смеси. После предварительной прокачки смесь подавалась в измерительную ячейку. На основании информации, получаемой после проведения пяти циклов измерений и последующего усреднения данных, зафиксированных при одинаковых концентрациях газовой смеси, рассчитывалось значение сопротивления чувствительного слоя сенсора. Сенсорный отклик ($\Delta R = R_{gas} - R_{air}$) определялся как разность между сопротивлением сенсора при воздействии активного газа (R_{gas}) и сопротивлением сенсора в воздухе (R_{air}) при одном и том же значении мощности нагревателя. Чувствительность (сигнал) сенсора рассчитывалась как $S = (R_{gas}/R_{air}) \times 100$ %. Время срабатывания τ_{90} определялось от момента реакции сенсора при воздействии концентрации газа до времени достижения 90 % уровня стабильного значения сигнала.

На рисунке 4 приведены зависимости сигналов сенсоров с газочувствительным слоем $In_2O_3+Ga_2O_3$ от времени воздействия H_2 с концентрацией 10 ppm (рисунок 4a) $\tau_{90} = 10$ с и CO с концентрацией 10 ppm (рисунок 4b) за время $\tau_{90} = 30$ с при разной температуре кристалла сенсора. Время возврата при

воздействии водорода составляет 25–30 с, при воздействии оксида углерода 10–20 с.

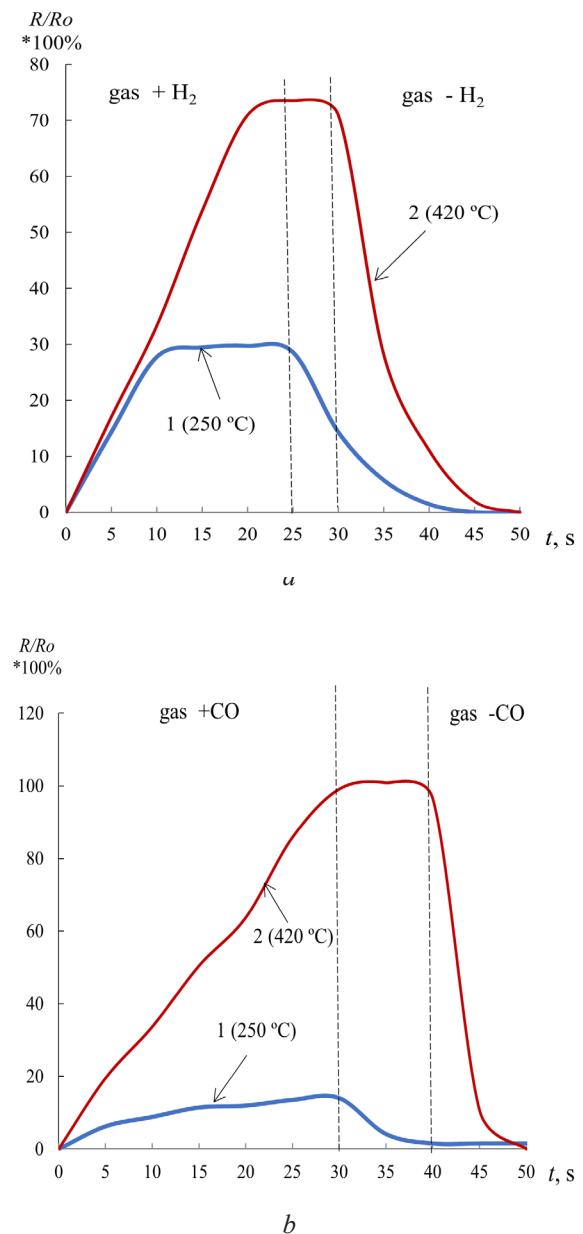


Рисунок 4 – Зависимость величины сигнала сенсора с газочувствительным слоем $In_2O_3+Ga_2O_3$ от времени воздействия газов с концентрацией 10 ppm: а – H_2 при температуре 250 °C (кривая 1) и 420 °C (кривая 2); б – CO при температуре 250 °C (кривая 1) и 420 °C (кривая 2)

Figure 4 – Dependence of sensor signal on exposure time with $In_2O_3+Ga_2O_3$ gas-sensitive layer to gases with concentration of 10 ppm: а – H_2 at 250 °C (curve 1) and 420 °C (curve 2); б – CO at 250 °C (curve 1) and 420 °C (curve 2)

Из полученных зависимостей следует, что на чувствительность сенсора на основе

$\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ при воздействии водорода и монооксида углерода с концентрацией 10 ppm решающее влияние оказывает температура, при этом максимальный сигнал сенсора 70 % к H_2 (рисунок 4а, кривая 2) достигается при температуре 420 °С и 80 % к CO (рисунок 4б, кривая 2) при температуре 420 °С, что соответствует потребляемой мощности на нагревателе 33 мВт и 60 мВт, соответственно. При температуре 250 °С (33 мВт) чувствительность к водороду составила всего 30 % (рисунок 4а,

кривая 1), а к CO – 10 % (рисунок 4б, кривая 1) при 250 °С (33 мВт). При этом для плёнок $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ зависимость чувствительности к CO от температуры имеет более выраженный характер.

На рисунке 5 приведены графики зависимости сигналов сенсоров с газочувствительным слоем SnO_2+Pd от времени воздействия H_2 с концентрацией 10 ppm (рисунок 5а) и CO с концентрацией 10 ppm (рисунок 5б) при разной температуре кристалла сенсора.

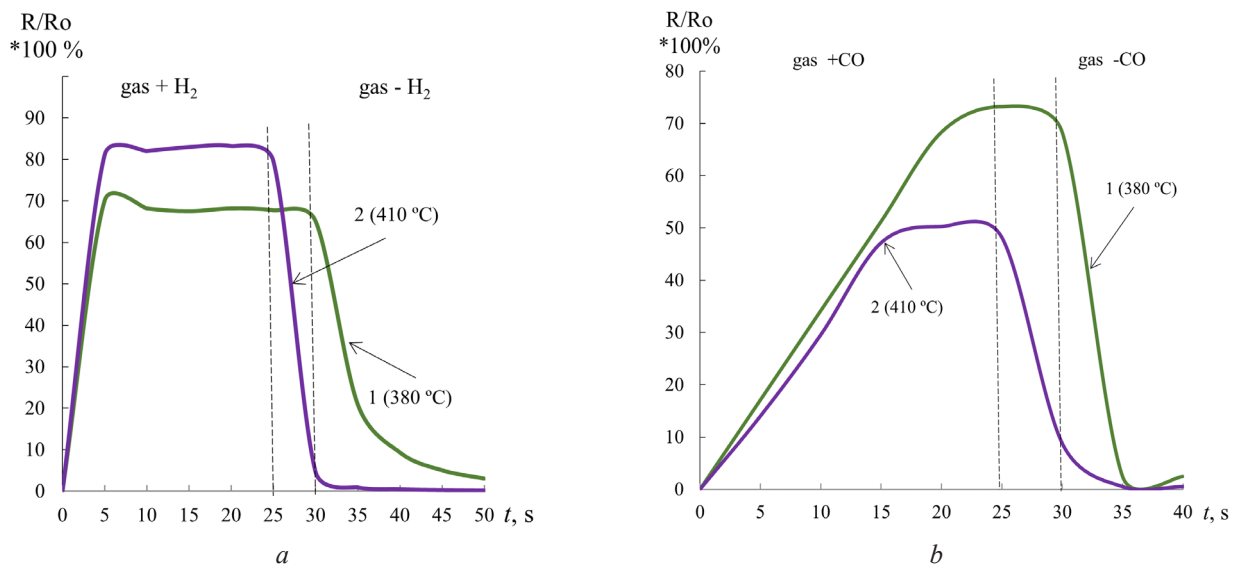


Рисунок 5 – Зависимость величины сигнала сенсора с газочувствительным слоем SnO_2+Pd от времени воздействия газов с концентрацией 10 ppm: а – H_2 при температуре 380 °С (кривая 1) и 410 °С (кривая 2); б – CO при температуре 380 °С (кривая 1) и 410 °С (кривая 2)

Figure 5 – Dependence of sensor signal on exposure time with SnO_2+Pd gas-sensitive layer to gases with concentration of 10 ppm: а – H_2 at 380 °С (curve 1) and at 410 °С (curve 2); б – CO at 380 °С (curve 1) and at 410 °С (curve 2)

Максимальное значение сигнала сенсора на основе оксида олова и палладия при воздействии H_2 с концентрацией 10 ppm составило 85 % при температуре 410 °С и подаваемой мощности на нагреватель 57 мВт (рисунок 5а, кривая 2). При несколько меньшей температуре, около 380 °С (54 мВт), значение сигнала такого сенсора уже равно 67 % (рисунок 5а, кривая 1). При этом время срабатывания составляет $\tau_{90} = 5$ с. Чувствительность к CO достигает максимального значения только через 20–25 с, и её величина составляет 70 % при температуре 380 °С (54 мВт). При температуре 410 °С (57 мВт) чувствительность сенсора принимает значение 45 % при $\tau_{90} = 25$ с. Время возврата

при воздействии водорода и оксида углерода составляет 10–20 с. Большое влияние на сенсорные свойства тонких плёнок, в том числе и на SnO_2 , оказывает морфология, так как вклад поверхности в изменение электрофизических характеристик при адсорбции газов является определяющим.

На рисунке 6 представлены зависимости сигналов сенсора с газочувствительным слоем из полупроводниковых металлоксидов $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ от времени воздействия детектируемых газов.

Сигнал сенсора с газочувствительным слоем на основе композиции $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ при воздействии CO с концентрацией 10 ppm

при температуре 220 °С (28 мВт) составил 150 % в течение 5 с, но продолжал расти в течение 30 с после подачи газа и достиг 250 % (рисунок 6, кривая 2). При воздействии H_2 с концентрацией 10 ppm при температуре 220 °С (28 мВт) чувствительность составила всего около 30 % (рисунок 6, кривая 1). Достигнутая мощность потребления 28 мВт, необходимая для поддержания непрерывной температуры газочувствительного слоя полупроводникового сенсора на уровне 220 °С, может быть значительно уменьшена до единиц милливатт при использовании режима импульсного нагрева [44, 45].

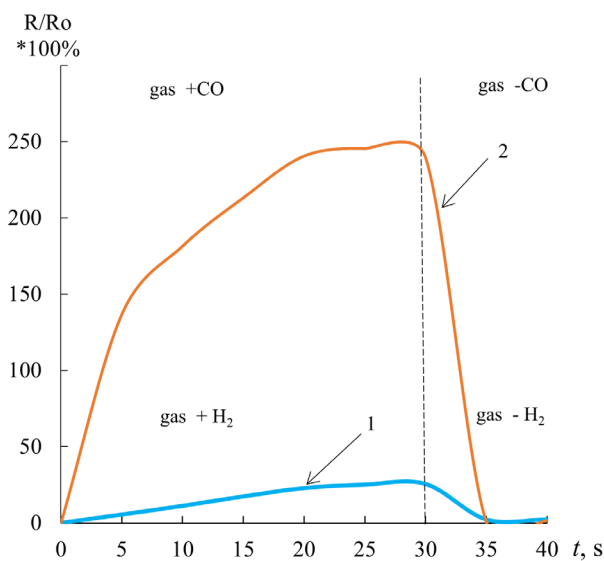


Рисунок 6 – Зависимость сигнала сенсора с газочувствительным слоем $In_2O_3+SnO_2$ от времени воздействия газов с концентрацией 10 ppm: H_2 при температуре 220 °С (кривая 1), CO при температуре 220 °С (кривая 2).

При сравнении результатов исследований характеристик газовых сенсоров с газочувствительными слоями из смешанных полупроводниковых оксидов металлов (рисунок 7), обнаружено, что максимальной чувствительностью к водороду обладают сенсоры с плёнками из SnO_2 содержащими микро- и наночастицы Pd (85 % при 410 °С) (рисунок 7а). Эти же плёнки характеризуются высокой скоростью реакции при воздействии водорода ($\tau_{90} = 5$ с).

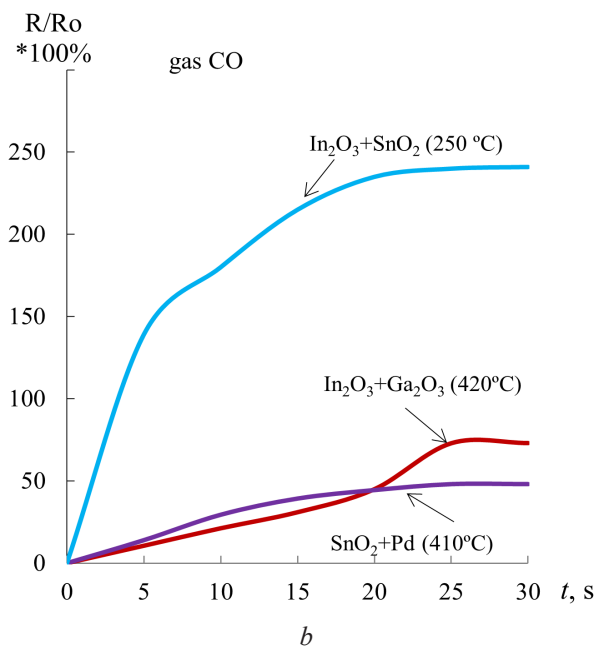
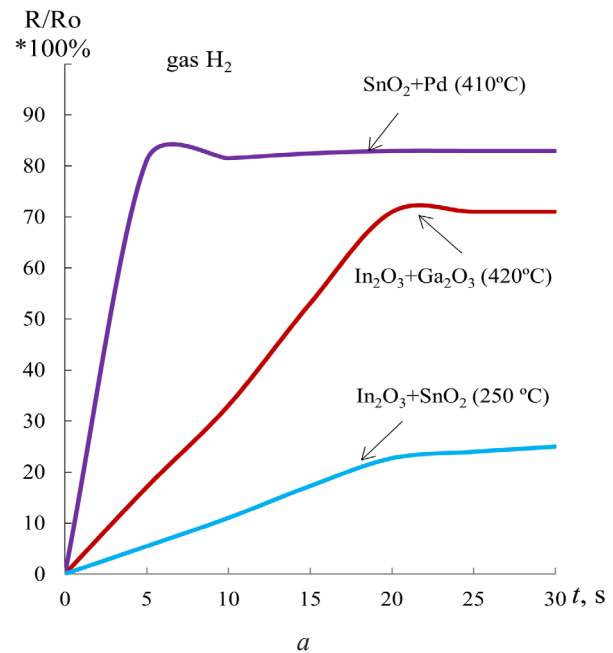


Рисунок 7 – Зависимость сигнала сенсора с газочувствительным слоем $In_2O_3+Ga_2O_3$, $In_2O_3+SnO_2$ и SnO_2+Pd от времени воздействия газов: а – H_2 с концентрацией 10 ppm; б – CO с концентрацией 10 ppm

Figure 7 – Dependence of sensor signal on exposure time with a gas-sensitive layers $In_2O_3+Ga_2O_3$, $In_2O_3+SnO_2$ and SnO_2+Pd : а – H_2 with the concentration 10 ppm; б – CO with the concentration 10 ppm

Меньшую чувствительность к водороду показали полупроводниковые соединения $In_2O_3+Ga_2O_3$ (70 % при 420 °С) и $In_2O_3+SnO_2$ (30 %

при 220 °C) при $\tau_{90} = 20$ с. Сигнал сенсора при воздействии монооксида углерода представлен на рисунке 7b. Максимальную чувствительность 250 % при 220 °C показали сенсоры с плёнками на основе $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ за время $\tau_{90} = 30$ с, тогда как чувствительность $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ и $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$ была на уровне 30–50 % при 410–420 °C.

Заключение

Разработана конструкция и технология получения полупроводниковых газовых сенсоров с низким энергопотреблением на основе оксида алюминия толщиной 50 ± 1 мкм, что позволяет с высокой чувствительностью детектировать воздействие монооксида углерода и водорода в воздушной среде с концентрациями 10 ppm. Приведены результаты экспериментальных исследований. Определён рабочий диапазон температур, который составил 220–420 °C. Быстродействие сенсоров с учётом типа газа и газочувствительного слоя определяется в диапазоне от 5 с до 20 с при мощности потребления от 28 мВт до 60 мВт.

Представленные в работе сенсоры могут быть использованы при разработке систем, обеспечивающих контроль концентрации оксида углерода в рабочей зоне, а также обнаружении ранних стадий возгорания.

References

1. Linlin Wang, Jun Gao, Baofeng Wu, Kan Kan, Shuang Xu, Yu Xie, Li Li, Keying Shi Designed synthesis of In_2O_3 Beads@ TiO_2 - In_2O_3 composite nanofibers for high performance NO_2 sensor at room temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015;7:27152–27159. DOI: 10.1021/acsami.5b09496
2. Zhang H, Feng J, Fei T, Liu S, Zhang T. SnO_2 nanoparticles-reduced graphene oxide nanocomposites for NO_2 sensing at low operating temperature. *Sensors and Actuators. B Chem*. 2014;190:472–478. DOI: 10.1016/j.snb.2013.08.067
3. Park S, Sun GJ, Jin C, Kim HW, Lee S, Lee C. Synergistic effects of a combination of Cr_2O_3 -functionalization and UV-irradiation techniques on the ethanol gas sensing performance of ZnO nanorod gas sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016;8:2805–2811. DOI: 10.1021/acsami.5b11485
4. Kim H-J, Le J-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B: Chem*. 2014;192:607–627. DOI: 10.1016/j.snb.2013.11.005
5. Védérine JC. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts*. 2017;7:341. DOI: 10.3390/catal7110341
6. Liu XY, Wang A, Zhang T, Mou CY. Catalysis by gold: new insights into the support effect. *Nano Today*. 2013;8:403–416. DOI: 10.1016/j.nantod.2013.07.005
7. Comini E. Metal oxides nanowires chemical/gas sensors: recent advances. *Materials Today Advances*. 2020;7:100099. DOI: 10.1016/j.mtadv.2020.100099
8. Li G, Du K, Wang X, Qiu C, Xu J. Pd nanoparticles decorated SnO_2 ultrathin nanosheets for highly sensitive H_2 sensor: Experimental and theoretical studies 2024. *International Journal of Hydrogen Energy. Part A*. 2024;50:761–771. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.263
9. Pineau NJ, Keller SD, Güntner AT, Pratsinis SE. Palladium embedded in SnO_2 enhances the sensitivity of flame-made chemoresistive gas sensors. *Microchim Acta*. 2020;187:1–9. DOI: 10.1007/s00604-019-4080-7
10. Sivaperuman K, Thomas A, Thangavel R, Thirumalaisamy L, Palanivel S, Pitchaimuthu S, Ahsan N, Okada Y. Binary and ternary metal oxide semiconductor thin films for effective gas sensing applications: A comprehensive review and future prospects. *Progress in Materials Science*. 2024;142:101222. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101222
11. Meng X, Bi M, Xiao O, Gao W. Ultrasensitive gas sensor based on $\text{Pd}/\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposites for rapid detection of H_2 . *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022;359:131612. DOI: 10.1016/j.snb.2022.131612
12. Jeong HM, Kim JH, Jeong SY, Kwak CH, Lee JH. Co_3O_4 - SnO_2 hollow heteronanostructures: facile control of gas selectivity by compositional tuning of sensing materials via galvanic replacement. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016;8:7877–7883. DOI: 10.1021/acsami.6b00216
13. Kumpika T, Kantarak E, Sroila W, Panthawan A, Sanmuangmoon P, Thongsuwan W, Singjai P. Fabrication and composition control of porous ZnO - TiO_2 binary oxide thin films via a sparking method. *Optik*. 2017;133:114–121. DOI: 10.3390/ma11050841
14. Arfaoui A. [et al.] Investigations into the physical properties of $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ and SnO_2/WO_3 bi-layered structures along with photocatalytic and antibacterial applications. *Thin Solid Films*. 2018;648:12–20. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.01.002
15. Eshmakov R, Filatova D, Konstantinova E, Rumyantseva M. Effect of Manganese Distribution on Sensor Properties of $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ Nanocomposites. *Nanomaterials*. 2023;13:1437. DOI: 10.3390/nano13091437
16. Gorokh G, Belahurau Y, Zakhlebaeva A, Taratyn I, Khatko V. Ring gyroscope sensitive element based on nanoporous alumina. *Aircr. Eng. Aerosp. Technol*.

2018;90:43–50.

DOI: 10.1108/AEAT-01-2015-0026

17. Ali HO. Review of porous anodic aluminium oxide (AAO) applications for sensors, MEMS and biomedical devices. *Transactions of the IMF. The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. 2017;95:290–296. **DOI:** 10.1080/00202967.2017.1358514

18. Han J, Cheng P, Wang H, Zhang C, Zhang J, Wang Y, Duan L, Ding G. MEMS-based Pt film temperature sensor on an alumina substrate. *Materials Letters*. 2014;125:224–226.

DOI: 10.1016/j.matlet.2014.03.170

19. Gorokh GG, Zakhlebayeva AI, Belahurau YA, Khatko VV, Taratyn IA. Chemical gas sensors on the nanoporous anodic alumina substrate. *J. Nano Microsyst. Technol.* 2014;9:45–51.

DOI: 10.1108/AEAT-01-2015-0026

20. Ghasemi-Varnamkhistia M, Lozano J. Electronic nose as an innovative measurement system for the quality assurance and control of bakery products: A review. *Engineering in Agriculture, Environment and Food*. 2017;9:365–374. **DOI:** 10.1016/j.eaef.2016.06.001

21. Gorokh G, Zakhlebayeva A, Lazavenka A, Sobolev N, Zhylynski V, Bogomazova N, Yarmolich M, Kallanda N. Functional Multicomponent Metal Oxide Films Based on Sr, Sn, Fe and Mo in the Anodic Alumina Matrices. *Phys. Status Solidi*. 2020;257:1900283.

DOI: 10.1002/pssb.201900283

22. Korotcenkov G. Current Trends in Nanomaterials for Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors: Advantages and Limitations. Part 1: 1D and 2D Nanostructures. *Nanomaterials*. 2020;7(10):1392.

DOI: 10.3390/nano10071392

23. Zakhlebayeva A, Lazavenka A, Gorokh G. Multicomponent Sn–Mo–O-Containing Films Formed in Anodic Alumina Matrixes by Ionic Layer Deposition. *Mater. Today Proc.* 2021;37:4064–4070.

DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.252

24. Tolstoy VP. Successive ionic layer deposition. The use in nanotechnology. *Russian Chemical Reviews*. 2006;2(75):161–175.

DOI: 10.1070/RC2006v075n02ABEH001197

25. Gorokh G, Bogomazova N, Taleb A, Zhylynski V, Galkovsky T, Zakhlebayeva A, Lozovenko A, Iji M, Fedosenko V, Tolstoy V. Spatially Ordered Matrix of Nanostructured Tin–Tungsten Oxides Nanocomposites Formed by Ionic Layer Deposition for Gas Sensing. *Sensors*. 2021;21:4169. **DOI:** 10.3390/s21124169

26. Kim JH, Jeong HM, Na ChW, Yoon JW, Abdel-Hady F, Wazzan AA, Lee JH. Highly selective and sensitive xylene sensors using Cr_2O_3 - ZnCr_2O_4 heteronanostructures prepared by galvanic replacement. *Sensor. Actuator. B Chem.* 2016;235:498–506.

DOI: 10.1016/j.snb.2016.05.104

27. Santos A, Kumeria T, Losic D. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *Trends in Analytical Chemistry*. 2013;44:25–38.

DOI: 10.1016/j.snb.2016.05.104

28. Mohd Ch SA, Hamidon MN, Mamat MS, Ertugrul M, Abdullah NH. A Hydrogen Gas Sensor Based on TiO_2 Nanoparticles on Alumina Substrate. *Sensors*. 2018;18:2483. **DOI:** 10.3390/s18082483

29. Kumeria T, Santos A, Losic D. Nanoporous Anodic Alumina Platforms: Engineered Surface Chemistry and Structure for Optical Sensing Applications. *Sensors*. 2014;14:11878–11918. **DOI:** 10.3390/s140711878

30. Tsyntsaru N, Kavas B, Sort J, Urgen M, Celis J-P. Mechanical and frictional behavior of nano-porous anodized aluminum, *Materials Chemistry and Physics*. 2014;148:887–895.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.066

31. Belahurau YA, Khatko VV, Gorokh GG, Zakhlebayeva AI, Reutskaya OG, Taratyn IA. Low-power gas sensor on nanostructured dielectric membrane. *J. Nano Microsyst. Tech.* 2015;6:34–42.

32. Gorokh G, Taratyn I, Fiadosenka U, Reutskaya O, Lozovenko A. Heater Topology Influence on the Functional Characteristics of Thin-Film Gas Sensors Made by MEMS-Silicon Technology. *Chemosensors*. 2023;11:443. **DOI:** 10.3390/chemosensors11080443

33. Gorokh G, Zakhlebayeva A, Taratyn I, Lozovenko A, Zhylynski V, Iji M, Fedosenko V, Taleb A. A Micro-powered Chemoresistive Sensor Based on a Thin Alumina Nanoporous Membrane and $\text{Sn}_x\text{Bi}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ Nanocomposite. *Sensor*. 2022;22:3640. **DOI:** 10.3390/s22103640

34. Kutukov P, Rumyantseva M, Krivetskiy V, Filatova D, Batuk M, Hadermann J, Khmelevsky N, Aksenenko A, Gaskov A. Influence of Mono- and Bimetallic PtO_x , PdO_x , PtPdO_x Clusters on CO Sensing by SnO_2 Based Gas Sensors. *Nanomaterials*. 2018;8:917.

DOI: 10.3390/nano8110917

35. Sui N, Zhang P, Zhou T, Zhang T. Selective ppb-level ozone gas sensor based on hierarchical branch-like In_2O_3 nanostructure. *Sensors Actuators B Chem.* 2021;336:129612. **DOI:** 10.1016/j.snb.2021.129612

36. Majhi SM, Navale S, Mirzaei A, Kim HW, Kim SS. Strategies to Boost Chemiresistive Sensing Performance of In_2O_3 -based Gas Sensors: An Overview. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2023;10:3428–3467.

DOI: 10.1039/D3QI00099K

37. Malik R, Tomer VK, Chaudhary V, Dahiya MS, Nehra SP, Duhan S, Kailasam K. A low temperature, highly sensitive and fast response toluene gas sensor based on In (III)- SnO_2 loaded cubic mesoporous graphitic carbon nitride. *Sensors Actuators B Chem.* 2018;255:3564–3575.

DOI: 10.1016/j.snb.2017.09.193

38. Cao J, Zhang N, Wang S, Zhang H. Electronic structure-dependent formaldehyde gas sensing perfor-

mance of the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ core/shell hierarchical heterostructure sensors. *Journal Colloid Interface Science*. 2020;577:19-28. **DOI:** 10.1016/j.jcis.2020.05.028

39. Staerz A, Suzuki T, Weimar U, Barsan N. SnO_2 : The most important base material for semiconducting metal oxide-based materials. *Tin Oxide Mater*, Elsevier. 2020;345-377.

DOI: 10.1016/B978-0-12-815924-8.00012-8

40. Masuda Y. Recent advances in SnO_2 nanostructure-based gas sensors. *Sensors Actuators B Chem*. 2022;131876. **DOI:** 10.1016/j.snb.2022.131876

41. Cai Z, Park S. Synthesis of Pd nanoparticle-decorated SnO_2 nanowires and determination of the optimum quantity of Pd nanoparticles for highly sensitive and selective hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020;322:128651.

DOI: 10.1016/j.snb.2020.128651

42. Yao Dong, Lingling Du, Yingnan Jiang, Yankai Wang, Jie Zhang, Xinyue Wang, Shuli Wei, Mengling Sun, Qing Lu, Guangchao Yin, In_2O_3 - SnO_2 Hedgehog-Like nanostructured heterojunction for acetone detection, *Applied Surface Science*. 2024;654:159543.

DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159543

43. Yang S, Jiang C, Wei S-H. Gas Sensing in 2D Materials. *Applied Physics Reviews*. 2017;4:021304.

DOI: 10.1063/1.4983310

44. Reutskaya OG, Pleskachevsky YM. Measurement of CO and NO_2 gas concentration's by multisensor microsystem in the mode of pulse heating. *Devices and Methods of Measurements*. 2017;8(2):160-167. (In Russ.). **DOI:** 10.21122/2220-9506-2017-8-2-160-167

45. Bubnov YuZ. Analysis of thermal regimes of semiconductor sensors. *Messenger HEE. Instrument making*. 2010;53(4):38-41. (In Russ.).

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-30-39

Методы оценки точности систем гироскопической стабилизации видеокамеры на подвижном объекте

В.В. Матвеев, И.А. Бехлер, Е.И. Понитков, М.Г. Погорелов

Тульский государственный университет,
пр. Ленина, 92, г. Тула 300012, Россия

Поступила 16.01.2024

Принята к печати 04.03.2024

Для повышения качества визуальной информации, поступающей с видеокамер, их устанавливают на платформы систем гироскопической стабилизации, обеспечивающие требуемую ориентацию оптической оси. Целью работы являлась разработка математического описания, позволяющего оценить точность систем гироскопической стабилизации видеокамеры на подвижном объекте, построенной на микромеханических датчиках первичной информации. Рассмотрена двухосная система гироскопической стабилизации видеокамеры на подвижном объекте. Дано математическое описание одного из каналов системы стабилизации с управлением по углу и угловой скорости. Измерение угла отклонения платформы от плоскости горизонта и её угловой скорости обеспечено микромеханическими акселерометрами и гироскопами соответственно. Пояснена физическая природа возникновения синхронных погрешностей системы стабилизации при угловых колебаниях подвижного объекта. Дана оценка синхронной погрешности системы стабилизации при колебаниях объекта с частотой 30 Гц. Приведено аналитическое соотношение для оценки погрешностей системы стабилизации, вызванных случайными погрешностями гироскопов и акселерометров. Показано, что если стабилизация платформы осуществляется только по сигналам гироскопов, содержащих в измерениях случайные погрешности типа белого шума, то это приведёт к дрейфу платформы со средним квадратическим отклонением, пропорциональным корню квадратному из времени. При этом постоянный возмущающий момент не отрабатывается. Приведено математическое описание «смаза» изображения видеокамеры при колебаниях платформы, вызванных случайными погрешностями инерциальных датчиков. Проиллюстрирован эффект смаза изображения при различных параметрах колебаний платформы.

Ключевые слова: система стабилизации, видеокамера, гироскоп, акселерометр, смаз изображения

Адрес для переписки:

Матвеев В.В.
Тульский государственный университет,
пр-т Ленина, 92, г. Тула 300012, Россия
e-mail: matweew.valery@yandex.ru

Address for correspondence:

Matveev V.V.
Tula State University,
Lenina Ave., 92, Tula 300012, Russia
e-mail: matweew.valery@yandex.ru

Для цитирования:

В.В. Матвеев, И.А. Бехлер, Е.И. Понитков, М.Г. Погорелов.
Методы оценки точности систем гироскопической стабилизации видеокамеры на подвижном объекте. Приборы и методы измерений. 2024. Т. 15. № 1. С. 30–39.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-30-39

For citation:

Matveev VV, Behler IA, Ponitkov EI, Pogorelov MG.
Methods for Assessing the Accuracy of Video Camera Gyroscopic Stabilization Systems on a Moving Object. Devices and Methods of Measurements. 2024;15(1):30–39. (In Russ.).
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-30-39

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-30-39

Methods for Assessing the Accuracy of Video Camera Gyroscopic Stabilization Systems on a Moving Object

V.V. Matveev, I.A. Behler, E.I. Ponitkov, M.G. Pogorelov

Tula State University,
Lenina Ave., 92, Tula 300012, Russia

Received 16.01.2024

Accepted for publication 04.03.2024

Abstract

Video camera, are installed on platforms of gyroscopic stabilization systems in order to improve the quality of visual information and provide the required orientation of the optical axis. The goal of the work was to develop a mathematical description that allows evaluating accuracy of gyroscopic stabilization systems for a video camera on a moving object, built on micromechanical sensors for primary information. A biaxial system for gyroscopic stabilization of a video camera on a moving object is considered. A mathematical description of the channel of the stabilization system with control over angle and angular velocity is given. Measuring the angle of deviation of the platform from the horizontal plane and its angular velocity is provided by micromechanical accelerometers and gyroscopes, respectively. Physical nature of the synchronous errors' occurrence in the stabilization system during angular vibrations of a moving object is explained. An assessment of the synchronous error of the stabilization system when the object oscillates with a frequency of 30 Hz is given. An analytical relationship is presented for estimating of the stabilization system errors is caused by random errors of gyroscopes and accelerometers. It is shown that if the platform is stabilized only by gyroscope signals containing random errors such as white noise in the measurements, this will lead to the platform drifting with a standard deviation proportional to the square root of time. In this case, the constant disturbing moment is not processed. A mathematical description of the “blurring” of the video camera image during platform vibrations caused by random errors in inertial sensors is given. Effect of image blur for various platform oscillation parameters is illustrated.

Keywords: stabilization system, video camera, gyroscope, accelerometer, image blur

Адрес для переписки:

Матвеев В.В.
Тульский государственный университет,
пр-т Ленина, 92, г. Тула 300012, Россия
e-mail: matweew.valery@yandex.ru

Address for correspondence:

Matveev V.V.
Tula State University,
Lenina Ave., 92, Tula 300012, Russia
e-mail: matweew.valery@yandex.ru

Для цитирования:

В.В. Матвеев, И.А. Бехлер, Е.И. Понитков, М.Г. Погорелов.
Методы оценки точности систем гироскопической
стабилизации видеокамеры на подвижном объекте.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 30–39.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-30-39

For citation:

Matveev VV, Behler IA, Ponitkov EI, Pogorelov MG.
Methods for Assessing the Accuracy of Video Camera Gyroscopic
Stabilization Systems on a Moving Object.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):30–39. (In Russ.).
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-30-39

Введение

Для повышения качества визуальной информации, поступающей с видеокамер, их устанавливают на платформы систем гироскопической стабилизации (СГС), обеспечивающих требуемую ориентацию оптической оси. Наиболее полную стабилизацию видеокамеры выполняют трёхосные СГС, исключающие влияние произвольного углового движения объекта. Несмотря на то, что двухосные СГС обеспечивают стабилизацию видеокамеры вокруг двух осей, они довольно часто применяются на подвижных объектах, так как просты в конструктивном исполнении и обладают меньшими массо-габаритными характеристиками по сравнению с трёхосными СГС. В качестве датчиков первичной информации СГС среднего и низкого класса точности применяются микромеханические гироскопы (ММГ) и микромеханические акселерометры (ММА), задачей которых является измерение параметров, характеризующих отклонение платформы от заданного положения. Микромеханические гироскопы СГС предназначены для получения сигналов, пропорциональных угловой скорости платформы. ММА в составе СГС при движении объекта без ускорений функционируют в качестве измерителей угловых отклонений платформы от плоскости горизонта.

В настоящее время по теории СГС известна обширная литература [1–11]. В работах [1–3] приводится математическая модель гиростабилизатора, записанная в проекциях абсолютной угловой скорости платформы на связанные с ней оси. Такая математическая модель является довольно продуктивной и получила развитие для анализа и синтеза гиростабилизаторов на различных гироскопических датчиках: динамически настраиваемых гироскопах [4], волоконно-оптических гироскопах [5, 8], на ММГ [7, 11], на механических гироскопах [1, 2], на волновых твердотельных гироскопах [10]. В подавляющем числе источников литературы отсутствует оценка влияния инструментальных погрешностей гироскопических датчиков на точность стабилизации или погрешности автосопровождения объектов.

Целью работы являлась разработка математического описания, позволяющего оценить точность систем гироскопической стабилизации видеокамеры на подвижном объекте, построенной на микромеханических датчиках первичной информации.

Электрокинематическая схема двухосной системы стабилизации

Электрокинематическая схема построения двухосной СГС видеокамеры по углам тангажа и крена приведена на рисунке 1. Платформа с установленной на ней видеокамерой имеет две степени свободы относительно подвижного объекта: вращение вместе с рамой вокруг оси X и собственное вращение вокруг оси Z . На платформе установлен также инерциальный измерительный модуль (ИИМ), включающий в общем случае три ММГ и три ММА. ИИМ выявляют отклонение платформы от требуемого углового положения и формируют сигналы, поступающие в вычислительно-преобразующее устройство, формирующее управляющие сигналы на двигатели стабилизации.

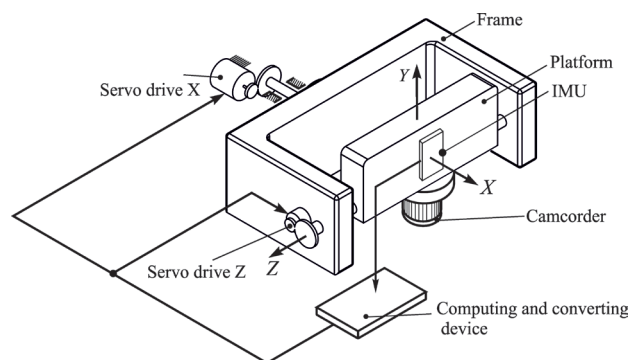


Рисунок 1 – Схема двухосной системы гироскопической стабилизации видеокамеры

Figure 1 – Diagram of a two-axis gyroscopic stabilization system for a video camera

Моменты, развиваемые двигателями стабилизации, возвращают платформу в исходное угловое положение. Чаще всего платформе придаётся неизменное положение относительно плоскости горизонта с точностью до погрешностей стабилизации.

Динамическая модель системы гироскопической стабилизации

Динамические уравнения СГС обычно записываются в абсолютных угловых скоростях платформы [1–3], подобно быстровращающемуся ротору-волчку классического трёхстепенного гироскопа (рисунок 2).

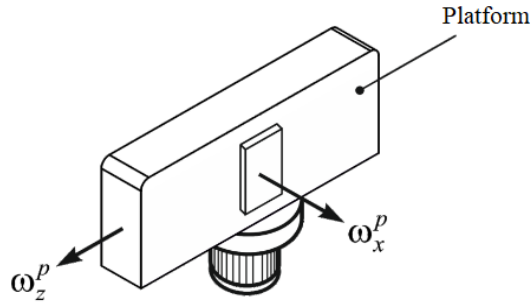


Рисунок 2 – Угловые скорости платформы

Figure 2 – Platform angular velocities

В идеальном случае угловые скорости платформы ω_x^p и ω_z^p при двухосной стабилизации должны быть всегда равны нулю при произвольных эволюциях подвижного объекта. При отличных от нуля угловых скоростях ω_x^p и ω_z^p их интегрирование по времени характеризует угловые погрешности стабилизации:

$$\varepsilon_x = \int_0^t \omega_x^p dt, \quad \varepsilon_z = \int_0^t \omega_z^p dt.$$

Рассмотрим динамику платформы СГС по каналу крена. В этом случае математическую модель СГС можно описать системой уравнений вида [11]:

$$J\dot{\omega}_x^p + b\dot{\alpha} = M_{дв} - k_\alpha \alpha - M_0 \text{sign}(\dot{\alpha}); \quad (1)$$

$$\dot{\alpha} = \omega_x^p - \omega_x; \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon}_x = \omega_x^p; \quad (3)$$

$$T_{дв}\dot{M}_{дв} + M_{дв} u_y; \quad (4)$$

$$T_y \dot{u}_y + u_y = U(\omega_x^p, \varepsilon_x, \alpha, \dots), \quad (5)$$

где J – приведённый к оси вращения X момент инерции СГС; b – коэффициент вязкого трения; $M_{дв}$ – момент, развиваемый двигателем стабилизации; k_α – коэффициент тяжения токоподводов; α – угол поворота рамы относительно подвижного объекта (корпуса

СГС); M_0 – амплитуда момента сил сухого трения в оси стабилизации X ; ω_x – угловая скорость крена подвижного объекта; ε_x – погрешность стабилизации, $T_{дв}$; $k_{дв}$ – постоянная времени и коэффициент передачи по моменту двигателя стабилизации соответственно; u – напряжение, подводимое к двигателю стабилизации; $U(\omega_x^p, \varepsilon_x, \alpha, \dots)$ – функция, реализующая закон управления платформой; T_y, u_y – постоянная времени и выходное напряжение усилителя.

Уравнение (1) характеризует равновесие моментов, действующих по оси стабилизации платформы X , в котором демпфирующий момент $b\dot{\alpha}$, момент сил сухого трения $M_0 \text{sign}(\dot{\alpha})$ и момент тяжения токоподводов зависят от взаимного движения рамы и объекта на угол α с угловой скоростью $\dot{\alpha}$. Кинематическое соотношение (2) характеризует взаимосвязь относительной угловой скорости рамы $\dot{\alpha}$, абсолютной угловой скорости платформы ω_x^p и угловой скорости объекта ω_x . Обычно в режиме стабилизации абсолютная угловая скорость платформы значительно меньше угловой скорости объекта $\omega_x^p \ll \omega_x$, поэтому для момента сил сухого трения сделаем следующее допущение [1]:

$$M_0 \text{sign}(\dot{\alpha}) = M_0 \text{sign}(\omega_x^p - \omega_x) \approx -M_0 \text{sign}(\omega_x). \quad (6)$$

В этом случае момент сил сухого трения при движении объекта рассматривается как возмущающий момент.

Уравнение (3) характеризует взаимосвязь погрешности стабилизации ε_x с абсолютной угловой скоростью платформы ω_x^p . Уравнения (4), (5) характеризуют динамические модели двигателя стабилизации и усилителя.

На рисунке 3 приведена структурная схема одного канала СГС, полученная в соответствии с уравнениями (1)–(5), с учётом допущения (6). На входе СГС действуют возмущающие моменты, которые стремятся отклонить платформу от первоначального положения. В результате платформа вращается в пространстве с абсолютной угловой скоростью ω_x^p , которая представляет собой угловую скорость дрейфа платформы, измеряемую ММГ:

$$U_r \approx k_\omega(\omega_x^p + v_r),$$

где U_r – выходной сигнал гироскопа; k_ω – коэффициент передачи [В/(рад/с)]; v_r – инструментальная погрешность гироскопа.

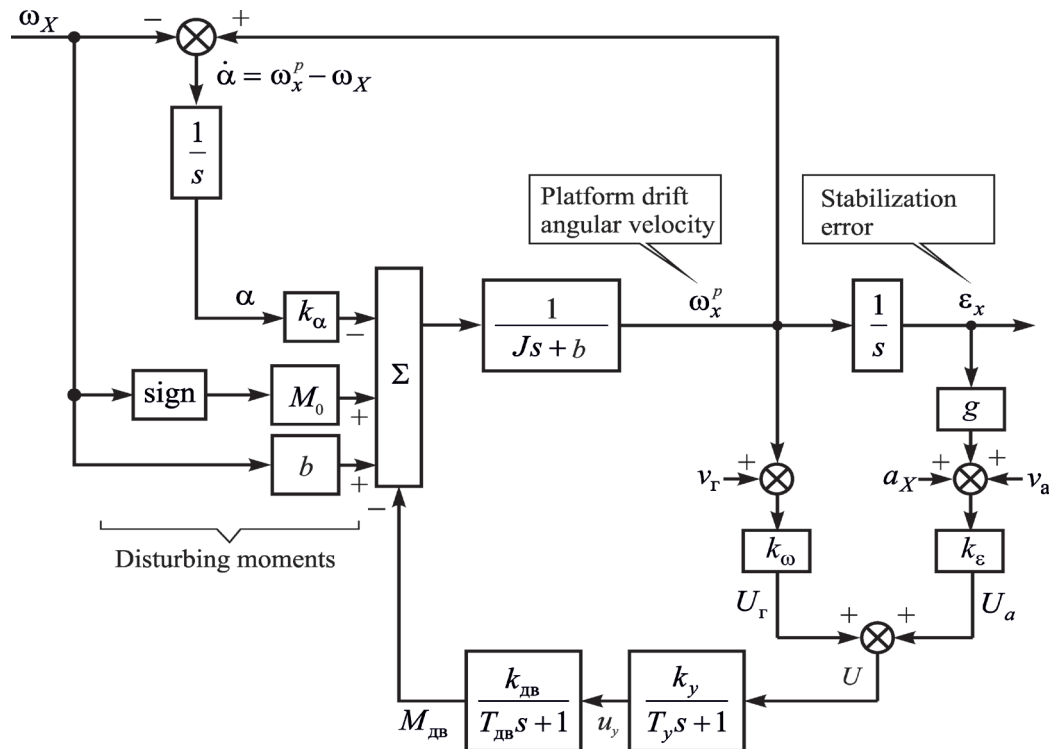


Рисунок 3 – Структурная схема системы гироскопической стабилизации по каналу крена

Figure 3 – Block diagram of the gyroscopic stabilization system along the roll channel

Выше было отмечено, что интеграл по времени от угловой скорости ω_x^p определяет погрешность стабилизации платформы по углу ϵ_x . При малом угле ϵ_x выходной сигнал акселерометра определяется соотношением:

$$U_a \approx k_\epsilon (g\epsilon_x + a_x + v_a),$$

где U_a – выходной сигнал акселерометра; g – ускорение свободного падения; a_x – поступательное ускорение подвижного объекта; v_a – инструментальные погрешности акселерометра; k_ϵ – коэффициент передачи [В/(м/с²)].

Сигнал управления по углу и угловой скорости $U = U_r + U_a$ усиливается и подаётся на двигатель стабилизации. Последний развивает момент разгрузки $M_{дв}$, стремящийся компенсировать влияние возмущающих моментов.

Влияние вибраций основания на точность стабилизации

Под действием всевозможных периодических возмущений подвижный объект совершает угловые колебания вокруг своего центра масс, которые приводят к появлению так называемых синхронных погрешностей

СГС [11]. Возникновение синхронных погрешностей связано с тем, что в процессе колебаний (вибраций) объекта имеет место «захват» платформы моментами сил сухого и вязкого трения, в результате чего в определённые моменты времени платформа движется как единое целое с колеблющимся объектом. Если объект совершает колебания, к примеру, по углу крена с угловой скоростью $\omega_X = A\sin(\omega_0 t)$, где A , ω_0 – амплитуда и круговая частота угловой скорости колебаний объекта соответственно, то из-за вязкого трения на платформу будет действовать гармонический возмущающий момент $Absin(\omega_0 t)$. Что касается момента сил сухого трения, то при описании его функцией $\text{sign}(\)$ гармонические колебания объекта приведут к возмущающему моменту в форме прямоугольной волны (рисунок 4).

При разложении прямоугольной волны $M_0\text{sign}(\sin\omega_0 t)$ в ряд Фурье получим сумму гармоник с амплитудами и частотами, приведёнными на рисунке 5.

Из рисунка 5 следует, что действие сил сухого трения при колебаниях основания эквивалентно сумме гармоник с частотами, кратными частоте колебаний объекта с

коэффициентами 3, 5, 7, На рисунке 5 приведена также единственная гармоника на частоте колебаний носителя ω_0 , вызванная моментом сил вязкого трения.

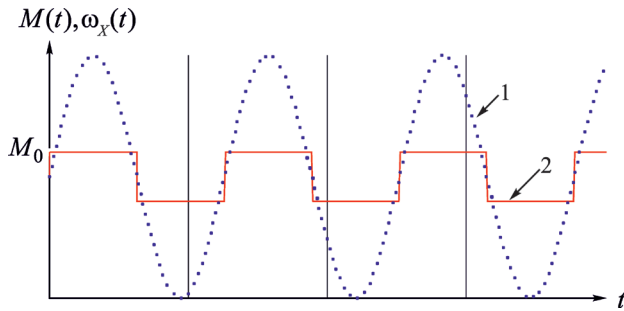


Рисунок 4 – Угловая скорость объекта (1) и момент сил сухого трения (2)

Figure 4 – Angular velocity of the object (1) and moment of dry friction forces (2)

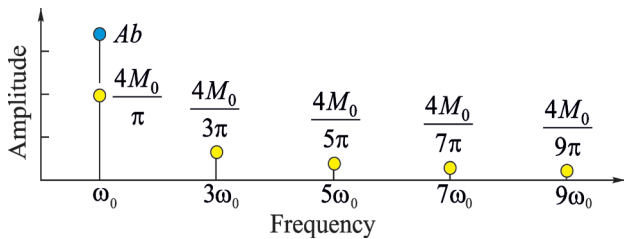


Рисунок 5 – Амплитудный спектр сил сухого и вязкого трения

Figure 5 – Amplitude spectrum of dry and viscous friction forces

Для оценки влияния колебаний объекта рассмотрим передаточную функцию, характеризующую реакцию платформы СГС на суммарный возмущающий момент:

$$\Phi_B(s) = \frac{\varepsilon_x(s)}{M_B(s)} = \frac{(T_{дв}s+1)(T_y s+1)(Js+b)}{(Js+b)[s(T_{дв}s+1)(T_y s+1)(Js+b) + k_y k_{дв}(gk_\varepsilon + k_\omega s)]}. \quad (7)$$

Если ограничиться только первой гармоникой разложения в ряд Фурье момента сил сухого трения, то синхронную погрешность системы стабилизации можно получить из передаточной функции (7) следующим образом:

$$\varepsilon_x = |\Phi_B(j\omega_0)| \left(\frac{4M_0}{\pi} + Ab \right). \quad (8)$$

Оценим синхронную погрешность СГС для следующих параметров: $J = 0,001 \text{ кг}\cdot\text{м}^2$, $k_{дв} = 4 \text{ Н}\cdot\text{м/В}$, $k_T = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ В/(рад/с)}$,

$k_\varepsilon = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ В/(м/с}^2\text{)}$, коэффициент вязкого трения $b = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Н}\cdot\text{м}\cdot\text{с}$, модуль момента сил сухого трения $M_0 = 0,01 \text{ Н}\cdot\text{м}$, постоянные времени усилителя и двигателя $T_y = 10^{-3} \text{ с}$, $T_{дв} = 10^{-2} \text{ с}$. Пусть угловая скорость колебаний объекта происходят с амплитудой $1,65 \text{ рад/с}$ и частотой 30 Гц . В этом случае в соответствии с (8) амплитуда синхронной погрешности составит $0,03^\circ$, которая может привести к смазу изображения при съёмке.

Отметим еще несколько особенностей СГС. При постоянном возмущающем моменте установившаяся погрешность стабилизации определяется соотношением:

$$\varepsilon_x^{уст}(t) = \frac{M_B}{k_{дв} k_y k_\varepsilon g}.$$

Таким образом, точность стабилизации может быть повышена соответствующим выбором произведения $k_{дв} k_y k_\varepsilon g$ с учётом обеспечения необходимых запасов устойчивости. Если бы стабилизация осуществлялась только по гироскопам ($k_\varepsilon = 0$), то передаточная функция замкнутой системы имела бы вид:

$$\Phi_B(s) = \frac{\varepsilon_x(s)}{M_B(s)} = \frac{(T_{дв}s+1)(T_y s+1)(Js+b)}{s(Js+b)[(T_{дв}s+1)(T_y s+1)(Js+b) + k_y k_{дв} k_\omega]}, \quad (9)$$

из которого следует, что СГС не обрабатывает постоянный возмущающий момент в виду наличия в знаменателе передаточной функции (9) в качестве сомножителя оператора Лапласа s .

Для улучшения качества стабилизации СГС, построенной только на гироскопических датчиках угловой скорости в систему обычно вводят изодромное корректирующее устройство [2]:

$$W(s) = \frac{1+T_s}{T_s} = \frac{1}{T_s} + 1,$$

сочетающее пропорциональный и интегрирующий законы регулирования либо интегро-дифференцирующее звено:

$$W(s) = \frac{T_1 s + 1}{T_2 s + 1}, \quad (T_1 < T_2).$$

Наличие интегрирования в изодромном законе может привести к накоплению погрешностей по углу отклонения платформы,

что без специальных мер приведет к уходу платформы от первоначального положения. Кроме того, платформа не избирательна к какому-либо направлению или к плоскости горизонта.

Влияние инструментальных погрешностей гироскопов и акселерометров

Пренебрежём постоянными времени усилителя и двигателя ($T_y \approx 0$, $T_{дв} \approx 0$). В этом случае передаточные функции, характеризующие реакцию платформы на инструментальные погрешности гироскопа и акселерометра, определяются следующим образом:

$$\Phi_r(s) = \frac{\varepsilon_r(s)}{v_r(s)} = -\frac{K_r}{T^2 s^2 + 2\xi Ts + 1}; \quad (10)$$

$$\Phi_a(s) = \frac{\varepsilon_a(s)}{v_a(s)} = -\frac{K_a}{T^2 s^2 + 2\xi Ts + 1}, \quad (11)$$

где $K_r = k_\omega / (g k_\varepsilon)^{-1}$; $K_a = g^{-1}$ – коэффициенты передачи; $\xi = \frac{b}{2\sqrt{Jk_{дв}k_yk_\varepsilon g}}$ – относительный

коэффициент демпфирования; $T = \sqrt{\frac{J}{k_{дв}k_yk_\varepsilon g}}$ – коэффициент демпфирования; T – постоянная времени [с].

Представим инструментальные погрешности гироскопа и акселерометра моделями белого шума со спектральными плотностями S_r [рад²/с] и S_a [м²/с³]. Тогда результирующая погрешность системы стабилизации примет вид:

$$\sigma_\varepsilon^{a+r} = \sqrt{\frac{(k_\omega^2 S_r + k_\varepsilon^2 S_a) k_{дв} k_y}{2gk_\varepsilon (b + k_{дв} k_y k_\omega)}}. \quad (12)$$

Так как обычно вязкое трение в осях стабилизации не велико, то $b \ll k_{дв} k_y k_\omega$ и соотношение (12) приобретает вид:

$$\sigma_\varepsilon^{a+r} \approx \sqrt{\frac{1}{2g} \left(\frac{S_r}{n} + n S_a \right)}, \quad (13)$$

где $n = k_\varepsilon / k_\omega$ – отношение коэффициентов в каналах угла и угловой скорости [рад/(м/с)].

Оценим среднее квадратическое отклонение (СКО) погрешностей СГС для микромеханических гироскопов и акселерометров со спектральными плотностями шума: $S_r = 0,05^2$ [градус²/с], $S_a = 0,01^2$ [м²/с³] при $n = 3$ [рад/(м/с)]. На основании зависимости (13) имеем $\sigma_\varepsilon^{a+r} \approx 0,22^\circ$.

Следует обратить внимание, что если бы платформа стабилизировалась только по сигналам гироскопов, то СКО погрешности стабилизации, вызванное белым шумом гироскопа, определялось бы соотношением: $\sigma_\varepsilon^r(t) \approx \sqrt{S_r t}$.

Для шума ММГ из предыдущего расчётного примера при длительности функционирования 300 с будет накоплено СКО погрешности стабилизации $\sigma_\varepsilon^r = 0,87^\circ$.

Акселерометры, помимо положительного эффекта – придания избирательности платформы к плоскости горизонта, могут привести к погрешностям, обусловленным ускоренным движением объекта. При движении с ускорениями a_x акселерометры будут устремлять платформу к кажущейся вертикали, подобно физическому маятнику при ускоренном перемещении точки его подвеса. При длительном движении с ускорением установившаяся погрешность платформы определяется соотношением $\varepsilon_x \approx a_x / g$ и может достигать значительных величин.

Модель смаза изображения

Существует несколько факторов, которые могут вызвать смаз на изображении:

- движение изображения (сцены или камеры) во время его регистрации;
- некоторые объективы способны создавать эффект смаза из-за аберраций или других оптических особенностей;
- вибрациями камеры во время съёмки;
- сглаживание из-за сжатия данных;
- эффект «боке».

Особенно критичным является использование долгих выдержек, например в сумерках, в условиях, когда камера подвержена вибрациям, что негативно сказывается на качестве изображения.

Один из методов моделирования смазанного изображения $G(u, v)$ базируется на искажающем операторе $H(u, v)$ и осуществляется в частотной области [11]:

$$G(u, v) = F(u, v) H(u, v), \quad (14)$$

где u, v – координаты в частотной области, рад/пикс; $F(u, v)$ – неискажённое изображение в частотной области.

Допустим, что смазывание возникает в процессе равномерного углового движения

камеры за время экспозиции τ относительно оптической оси O , тогда оптическая ось O' изменится на угол α . Абстрагируясь от радиальной дисторсии оптической системы камеры, рассмотрим модель камеры с точечной диафрагмой, или стенопа (рисунок 6).

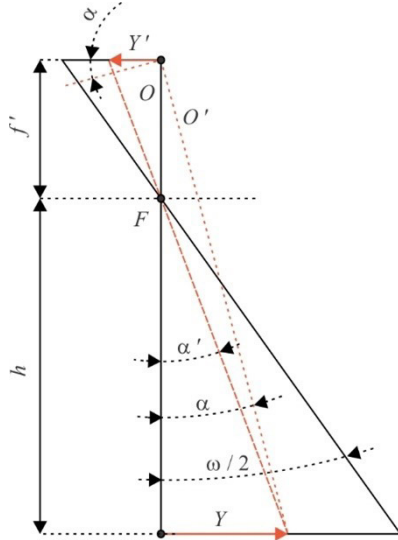


Рисунок 6 – Модель видеокамеры с точечной диафрагмой

Figure 6 – Model of a Pinhole Camera

В результате углового движения получим сдвиг в пространстве предметов на величину $Y = \operatorname{tg} \alpha (h + f')$, где f' – фокусное расстояние объектива, м; h – высота объекта над поверхностью, м.

Так как $h \gg f'$, то $Y = h \operatorname{tg} \alpha$ при $\alpha < \omega/2$, где ω – угловое поле зрения объектива камеры, град.

Спроецируем Y на матрицу фотоприёмного устройства, расположенного перпендикулярно оптической оси O . В результате получим проекцию сдвига Y' , которая выражает из следующего равенства:

$$\operatorname{tg} \alpha' = \frac{Y}{h} = \frac{Y'}{f'}.$$

Тогда $Y' = f' \operatorname{tg} \alpha$.

Учитывая дискретность матрицы, получаем: $Y' = aN$, где a – размер пикселя, м; N – количество пикселей, приходящихся на проекцию сдвига Y' .

Предположим, что угловое движение тангажа и крена совершается на углы ϑ и γ относительно оси Z и X платформы. Тогда величины сдвига пикселей L_x и L_y определяются как:

$$L_x = \frac{f'_x}{a_x} \operatorname{tg} \vartheta \quad \text{при } \vartheta < \omega/2;$$

$$L_y = \frac{f'_y}{a_y} \operatorname{tg} \gamma \quad \text{при } \gamma < \omega/2.$$

В результате характеристика движения камеры $k(u, v)$ в частотной области определяться как:

$$k(u, v) = \frac{u L_x}{M} + \frac{v L_y}{N},$$

где $M \times N$ – размер фильтра, пикс.

В таком случае передаточная функция искажения определяется так:

$$H(u, v) = \operatorname{sinc}[k(u, v)] \exp[-j\pi k(u, v)].$$

Проведём компьютерное моделирование для оценки влияния углового движения камеры относительно оптической оси на углы ϑ и γ на качество смазанного изображения. В качестве снимка используется спутниковая карта с разрешением $M \times N = 448 \times 475$ пикс и пространственным разрешением $K_x \times K_y = 5,51 \times 5,54$ м/пикс. Предположим, что фокусное расстояние камеры одинаково по осям x и y , как и размер пикселя, тогда $f' = f'_x = f'_y = 4$ мм и $a = a_x = a_y = 1,4$ мкм. Далее на изображение вводится смаз (рисунок 7) в соответствии с формулой (14).

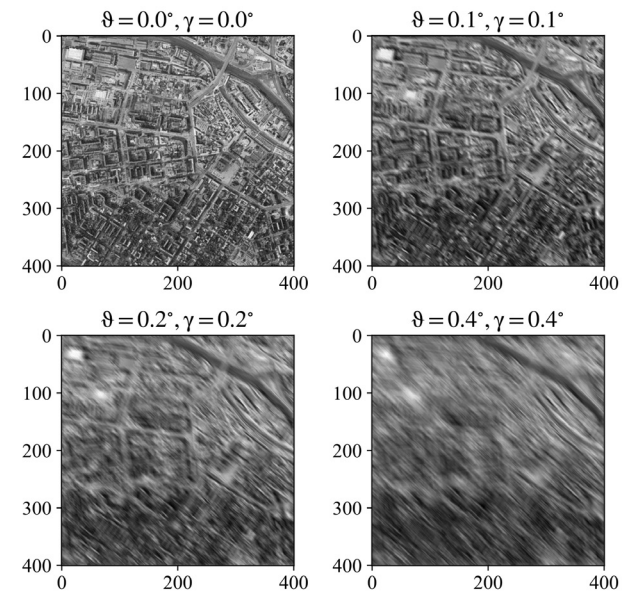


Рисунок 7 – Влияние углового движения относительно оптической оси на изображение

Figure 7 – Effect of angular motion relative to the optical axis on the image

Смоделируем влияние во время экспозиции изображения синхронной и инструментальной погрешности стабилизации на углы $\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0,03^\circ$ и $\sigma_{\varepsilon}^{a+r} \approx 0,22^\circ$ на изображение (рисунок 8).

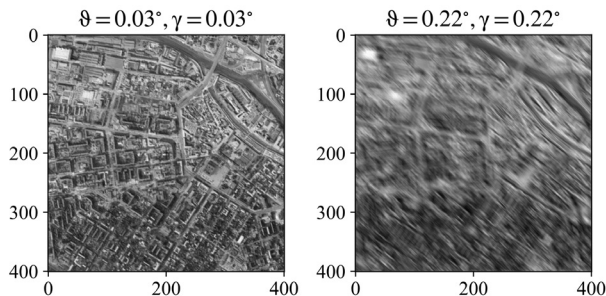


Рисунок 8 – Влияние синхронной и инструментальной погрешности стабилизации на качество изображения

Figure 8 – Effect of synchronous and instrumental stabilization error on image quality

Результаты проведенного моделирования свидетельствует, что качество изображения будет снижаться с увеличением углов крена и тангажа во время экспозиции. Таким образом, для повышения качества изображения необходимо уменьшать трение в подвесе СГС и снижать уровень шумов датчиков первичной информации.

Заключение

Сформирована структура системы гироскопической стабилизации видеокамеры с управлением по углу и угловой скорости. Показано, что данный закон стабилизации может быть сформирован на основе сигналов микромеханических гироскопов и акселерометров. Установлено, что при реализации чисто гироскопической системы стабилизации случайные погрешности гироскопов вызовут дрейф платформы со средним квадратическим отклонением, пропорциональным квадратному корню из времени.

Показано, что привлечение сигналов акселерометров позволит устранить дрейф платформы и придать ей свойство избирательности к плоскости горизонта. Приведена аналитическая зависимость, позволяющая оценить погрешность системы стабилизации, вызванную шумами гироскопов и акселерометров. Рассмотрены физические основы

возникновения синхронных погрешностей, вызванных наличием сил вязкого и сухого трения в осях стабилизации, которые приводят к колебаниям платформы синхронно с колебанием объекта. Показано, что при описании синхронных погрешностей допустимо ограничиться первой гармоникой разложения в ряд Фурье функции от момента сил сухого трения. Дано аналитическое соотношение, позволяющее оценить синхронные погрешности системы стабилизации.

Предложено математическое описание «смаза» изображения, которое основано на фильтрации изображения в частотной области. Приведены искажения изображения видеокамеры, вызванные синхронными и случайными погрешностями системы стабилизации.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта правительства Тульской области в сфере науки и техники №ДС/117/ЛИДПИ/23/ТО от 27.09.23.

Acknowledgments

The work was supported by a grant from the government of the Tula region in the field of science and technology No. DS/117/LIDPI/23/TO dated 09.27.23.

Список использованных источников

1. Арсеньев В.Д. Расчет и синтез параметров гиростабилизаторов для маневренных объектов. Ч. 1. Расчет возмущающих моментов в гиростабилизаторах для маневренных объектов / В.Д. Арсеньев. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 42 с.
2. Арсеньев В.Д. Расчет и синтез параметров гиростабилизаторов для маневренных объектов Ч. 2: Анализ устойчивости и расчет погрешностей стабилизации гиростабилизаторов. / В.Д. Арсеньев. – М.: Изд-во МГТУ. 2015. 35 с.
3. Малютин Д.М. Управляемый гиростабилизатор повышенной точности на микромеханических чувствительных элементах / Д.М. Малютин // Известия ТулГУ. Технические науки. 2018. № 6. С. 326–339.
4. Распопов В.Я. Измерительные приборы и системы для ориентации, стабилизации и управления / В.Я. Распопов, Д.М. Малютин // Известия ТулГУ. Технические науки. 2018. № 4. С. 372–386.
5. Дзюба А.Н. Моделирование погрешностей гиростабилизатора гравиметра на волоконно-опти-

ческих гироскопах / А.Н. Дзюба, Л.П. Старосельцев // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. № 6. С. 88.

6. Арсеньев В.Д. Расчет максимальных значений инерционных моментов в гироскопических стабилизаторах для маневренных объектов / В.Д. Арсеньев, Е.Р. Рахтеенко // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. Т. 14. № 2. С. 1–11.

7. Мalyutin Д.М. Система стабилизации и управления на волоконно-оптических гироскопах / Д.М. Мalyutin // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2014. № 5. С. 121–125.

8. Распопов В.Я. Теория гироскопических систем. Гиростабилизаторы / В.Я. Распопов. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. 388 с.

9. Королев М.Н. Исследование динамических характеристик гироскопического стабилизатора на волновом твердотельном гироскопе / М.Н. Королев, Д.М. Мalyutin // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2019. Вып. 8. С. 129–135.

10. Матвеев В.В. Система сопровождения подвижных объектов на МЭМС-гироскопах / В.В. Матвеев [и др.] // Мехатроника, автоматизация, управление. 2019. Т. 20. № 7. С. 437–442. DOI: 10.17587/mau.20.437-442

11. Гонсалес Р. Цифровая обработка изображений / Р. Гонсалес, Р. Вудс // Изд. 3-е. Москва: Техносфера, 2012. 1104 с.

References

1. Arsenyev VD. Calculation and synthesis of gyrostabilizers for maneuvering objects. Moscow, Bauman MSTU Publ. 2013;1:42.

2. Arsenyev VD. Calculation and synthesis of gyrostabilizers for maneuvering objects. Moscow, Bauman MSTU Publ. 2013;2:35.

3. Malyutin DM. Controlled gyrostabilizer of the increased accuracy on the micromechanical sensitive elements. News of TulGU. Technical Sciences. 2018;(6):326-339. (In Russ.).

4. Raspopov VYa, Malyutin DM. Measuring devices and systems for orientation, stabilization and control. M. Measuring devices and systems for orientation, stabilization and control. News of TulGU. Technical Sciences. 2018;(4):372-386. (In Russ.).

5. Dzyuba AN, Staroseltsev LP. Modeling of errors of the gravimeter gyrostabilizer gyrostabilizer on fiber-optic gyroscopes. Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. 2013;(6):88. (In Russ.).

6. Arseniev VD, Rakhteenko ER. Calculation of maximum values of inertial moments in gyroscopic stabilizers for maneuvering objects. Engineering Journal: Science and Innovation. 2013;(2):1-11. (In Russ.).

7. Malyutin DM. Stabilization and control system on fiber-optic gyroscopes. Fundamental and applied problems of engineering and technology. 2014;(5):121-125. (In Russ.).

8. Raspopov VYa. Theory of Gyroscopic Systems. Gyrostabilizers. Tula, TSU Publ. 2016;388 p.

9. Korolev MN, Malyutin DM. Investigation of the dynamic characteristics of the gyroscopic stabilizer on the wave solid-state gyroscope. News of TulGU. Technical Sciences. 2019;(8):129-135. (In Russ.).

10. Matveev VV, Kislovsky EYu, Milchenko DN, Raspopov VYa, Telukhin SV, Pogorelov MG, Likhoshester VV. Tracking System of Moving Objects on MEMS-Gyroscopes. Mechatronics, automation, control. 2019;(20):437-442. (In Russ.). DOI: 10.17587/mau.20.437-442

11. Gonzalez RC, Woods RE. Digital image processing. Moscow, Tekhnosfera Publ. 2012;1104 p.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-40-49

Temperature Measuring Method Accuracy Evaluation in the Microarc Heating Process Based on Reproducibility and Uncertainty Indicators

M.S. Stepanov, I.G. Koshlyakova

Don State Technical University,
Gagarin Square, 1, Rostov-on-Don 344000, Russia

Received 24.11.2023

Accepted for publication 23.01.2024

Abstract

It is necessary to control temperature using thermoelectric sensors for steel products surface alloying in conditions of microarc heating. The using S-type thermocouples possibility has been substantiated, main factors affecting the measurement results have been established, and the the reproducibility index functional dependence on the measured temperature has been determined, as a result of previous studies. However, additional influencing factors that may affect to the heating process kinetics and the temperature measurements results were not taken into account. The purpose of the work was a steel temperature measurement results uncertainty generalized assessment during microarc heating, taking into account most complete influencing factors set. Influencing factors comprise: average coal powder particle size (X_1), sample diameter (X_2); chromium content in steel (X_3). The measurement error was denoted Y . The dependence is obtained: $Y = -4.032X_1 - 0.095X_2 + 0.0058X_3 + 3.414$. Thus, in the studied range of values, an increase in the powder particle and the samples diameter size leads to a decrease in the measurement error, and the chromium content increase leads to its increase. Therefore, the temperature measurement error during microarc heating can be reduced with decrease the sample heating rate, as well as with increase the heat transfer intensity from its surface to the material depth due to an increase the size, and, accordingly, the processed products mass. Next, the studied factors values distribution laws were evaluated. For X_1 and X_2 , the normal distribution law is adopted, for X_3 – uniform. Taking into account each factor's influence coefficients, and the total uncertainty estimate introduced assessment by them, a generalized uncertainty estimate was found: $U = 1.1$ °C. The microarc heating temperature measurement method quantitative assessment detailed of the accuracy makes it possible to take into account all significant influencing factors and their total measurement uncertainty contribution. The obtained temperature measurement's total uncertainty value from the three studied factors can be used as a priori information as a type B uncertainty during the microarc saturation process.

Keywords: temperature measurement, measurement results uncertainty estimation. microarc heating, steel surface hardening

Адрес для переписки:

Степанов М.С.
Донской государственный технический университет,
пл. Гагарина, 1, г. Ростов-на-Дону 344000, Россия
e-mail: stepanovms@yandex.ru

Address for correspondence:

Stepanov M.S.
Don State Technical University,
Gagarin Square, 1, Rostov-on-Don 344000, Russia
e-mail: stepanovms@yandex.ru

Для цитирования:

Stepanov MS, Koshlyakova IG.
Temperature Measuring Method Accuracy Evaluation in the Microarc Heating Process Based on Reproducibility and Uncertainty Indicators. Приборы и методы измерений. 2024. Т. 15. № 1. С. 40–49.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-40-49

For citation:

Stepanov MS, Koshlyakova IG.
Temperature Measuring Method Accuracy Evaluation in the Microarc Heating Process Based on Reproducibility and Uncertainty Indicators. Devices and Methods of Measurements. 2024;15(1):40–49.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-40-49

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-40-49

Оценка точности метода измерения температуры в процессе микродугового нагрева на основе показателей воспроизводимости и неопределённости

М.С. Степанов, И.Г. Кошлякова

Донской государственный технический университет,
пл. Гагарина, 1, г. Ростов-на-Дону 344000, Россия

Поступила 24.11.2023

Принята к печати 23.01.2024

Для поверхностного легирования стальных изделий в условиях микродугового нагрева необходим контроль их температуры с помощью термоэлектрических датчиков. В ранее проведенных исследованиях обоснована возможность применения термпар типа S , установлены основные факторы, влияющие на результаты измерений, определена функциональная зависимость показателя воспроизводимости от измеряемой температуры. Однако при этом не учитывались дополнительные факторы, которые могут оказывать влияние на кинетику процесса нагрева и результаты измерений температуры. Цель работы – обобщённая оценка неопределённости результатов измерений температуры стали при микродуговом нагреве с учётом наиболее полного комплекса влияющих факторов. Определяли влияние факторов: средний размер частиц угольного порошка (X_1), диаметр образцов (X_2); содержание в стали хрома (X_3) на погрешность Y измерения температуры. Получена зависимость: $Y = -4,032X_1 - 0,095X_2 + 0,0058X_3 + 3,414$. Таким образом, в изученном диапазоне значений увеличение размеров частиц порошка и диаметра образцов приводит к снижению погрешности измерений, а повышение содержания хрома – к её возрастанию. Поэтому погрешность измерений температуры при микродуговом нагреве может уменьшаться при снижении скорости нагрева образцов, а также повышении интенсивности теплопередачи от их поверхности вглубь материала за счет увеличения размеров, и, соответственно, массы обрабатываемых изделий. Выполнена оценка законов распределения значений исследованных факторов. Для X_1 и X_2 принят нормальный закон распределения, для X_3 – равномерный. С учётом коэффициентов влияния каждого фактора выполнена оценка вносимой ими суммарной неопределённости и найдена общая оценка неопределённости: $U = 1,1$ °C. Детализированная количественная оценка точности метода измерения температуры при микродуговом нагреве позволяет учесть все значимые влияющие факторы и учесть их вклад в суммарную неопределённость измерений. При проведении процесса микродугового легирования полученное значение суммарной неопределённости измерений температуры от трёх исследованных факторов можно использовать в качестве априорной информации как неопределённость типа B .

Ключевые слова: измерение температуры, оценка неопределённости результатов измерений, микродуговой нагрев, поверхностное упрочнение стали

Адрес для переписки:

Степанов М.С.

Донской государственный технический университет,
пл. Гагарина, 1, г. Ростов-на-Дону 344000, Россия
e-mail: stepanovms@yandex.ru

Address for correspondence:

Stepanov M.S.

Don State Technical University,
Gagarin Square, 1, Rostov-on-Don 344000, Russia
e-mail: stepanovms@yandex.ru

Для цитирования:

Stepanov MS, Koshlyakova IG.

Temperature Measuring Method Accuracy Evaluation in the Microarc Heating Process Based on Reproducibility and Uncertainty Indicators. Приборы и методы измерений. 2024. Т. 15. № 1. С. 40–49.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-40-49

For citation:

Stepanov MS, Koshlyakova IG.

Temperature Measuring Method Accuracy Evaluation in the Microarc Heating Process Based on Reproducibility and Uncertainty Indicators. Devices and Methods of Measurements. 2024; 15(1):40–49.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-40-49

Introduction

The electrophysical action methods are proposed for the to intensify steel products surface hardening traditional processes [1–14].

One of them is microarc alloying. With this method product is immersed in a metal container filled with coal powder, followed by passing an electric current in the circuit: power source – container – coal powder – steel product. As a result, multiple microarc discharges occur at the metal–powder medium boundary, which effect leads to product heating, during which its surface is diffusively saturated with alloying elements to form a hardened coating [15–17].

Process temperature is the main technological parameter during thermally exposed to a material, so, the measuring task of it in accelerated microarc heating conditions is relevant.

It was found in previous studies that the steel microarc heating process and the temperature measurement results using thermocouples are influenced by two factors groups: technological factors, which include electric current in the circuit strength, coal powder burnout degree and size of its particles, which determine the heating intensity, as well as the product size and the chemical composition of its material, which affect the heat removal intensity from the surface deep into the metal, and metrological factors, including the multiple measurements number, thermocouple calibration, thermocouple sample [15–18]. In particular, in [18], the measuring temperature possibility using type S thermocouples in steel microarc heating process was substantiated. Instance of some factors, such as thermocouple calibration, coal powder burnout degree, current in the circuit, multiple measurements number, and the thermocouple influence to the measurement results was established. The other factors' exploration, which influence was required separate confirmation, had been considered inappropriate due to the experiment complexity.

A multifactorial stepwise nested experiment was conducted with the results analysis using the ANOVA method for each temperature level separately in accordance with GOST R ISO 5725-3-2002, the indicators of repeatability and reproducibility, as well as the reproducibility index functional dependence the measured temperature [18].

The aim of this work was to take into account other factors that may also affect the temperature measurements accuracy during microarc heating: the coal powder particle size, the samples diameter, the

chemical composition of samples material, in form of their uncertainty comprehensive assessment, considering repeatability and reproducibility indicators which was established previously (based on the recommendations of ISO 21748:2017).

Therefore, it is advisable to comprehensively assess temperature measurement results uncertainty to determine their accuracy, taking into account repeatability and reproducibility indicators which were previously established, as well as the above-mentioned influencing factors effects.

The objective of the work was the accuracy generalized assessment, considered steel temperature measurements results uncertainty in microarc heating process using repeatability and reproducibility estimates with the most complete influencing factors set.

Research methodology

The experimental setup presented in [18] was used for research. Two S-type thermocouples were used – working thermocouple (tolerance class 2 with permissible deviations limits ± 1.5 °C in the range of 0–600 °C and $0.0025 T$, where T is the measured temperature, in the range from 600 to 1600 °C according to GOST R 8.585-2001), and reference thermocouple (the 2nd category model with an error not exceeding ± 0.9 °C, with an operating range of 300–1200 °C following GOST R 52314-2005), which were hammered into the side cylindrical steel samples surface with a length of 35 mm at the same level for fully registration researched factors influence.

An alternating current with a frequency of 50 Hz was used to power the installation, the current in the circuit was 3.0 A, and the current density on the surface of the samples was 0.53 A/cm^2 .

Influencing factors had been chosen: coal powder particle size (anthracite grade A according to GOST 25543-2013), samples diameter; steel chromium content as the most common alloying element.

Coal powder particle size is the factor $X1$, which determines the particles number in contact with the sample surface, and, accordingly, the microarc discharges number due to which it is heats and determines the heating kinetics. During the experiments, carbon powders with nominal particle sizes of 0.4, 0.6, 0.8 mm were used.

The samples diameter is the factor $X2$, of which their mass depends on, and, accordingly, the heat in-

tensity removal from the surface deep into the metal [19]. To assess this factor influence, samples with a diameter of 12, 18, and 24 mm were used.

The steel chromium content is the factor X_3 that affects the thermal material conductivity, which also determines the heat removal intensity from the surface deep into metal. To assess this factor influence, the values of 0.13 and 28 wt.% Cr were selected. Steels samples were used: grade 20 according to GOST 1050-2013, containing up to 0.25 wt.% chromium, grade 20Cr13 with a chromium content in the range of 12.0–14.0 wt.%, and grades 15Cr28 with

a chromium content in the range of 27.0–30.0 wt.% following GOST 5632-2014.

The experiments were carried out at each X_4 temperature level in the range from 400 to 1200 °C in increments of 200 °C. 27 different experiments were conducted, which results allowed us to obtain 135 conditional equations for determining the regression model.

A 3-level fractional factor plan was adopted for conducting experimental studies. The influencing factors values following the experimental plan are presented in Table 1.

Table 1

Experiment planning matrix in absolute values of factors

Experience number	Factors		
	X_1 , mm	X_2 , mm	X_3 , weight %
1	0.4	12	0
2	0.6	12	0
3	0.4	24	0
4	0.6	24	0
5	0.4	12	13
6	0.6	12	13
7	0.4	24	13
8	0.6	24	13
9	0.8	12	0
10	0.4	18	0
11	0.6	18	0
12	0.8	18	0
13	0.8	24	0
14	0.8	12	13
15	0.4	18	13
16	0.6	18	13
17	0.8	18	13
18	0.8	24	13
19	0.4	12	28
20	0.6	12	28
21	0.8	12	28
22	0.4	18	28
23	0.6	18	28
24	0.8	18	28
25	0.4	24	28
26	0.6	24	28
27	0.8	24	28

The working thermocouple (WT) reading deviation from the actual current temperature value determined by the standard thermocouple (ST) in the microarc heating process was taken as the output value Y .

Thus, the measuring task was to determine coal powder particle size, sample diameter, and the sample material chromium content as input values in each experiment, obtaining the temperature measurement results using the working thermocouple, and determining the measurement result error by comparing it with the measurement result, which was received with standard thermocouple.

The LS-200 sieve analyzer manufactured by HT Machinery (Japan-Taiwan) was used for sieving coal powder, the coal particles sizes were determined using a BT-2900 laser analyzer from Bettersize Instruments Ltd (China) with measurement limits from 0.1 to 1000 μm and accuracy up to 0.01 μm .

The samples diameter measuring following GOST 2590-2006 on the requirements for the steel grade, considered the tolerance of 0.4 mm, was performed with an accuracy significant margin using a micrometer MK-25 with an absolute measurement error value limit of $\pm 5 \mu\text{m}$.

The chromium content in the samples was determined using a ZEISS CrossBeam 340 auto-emission scanning electron microscope with an Oxford instruments x-max 80 X-ray microanalyzer with a measurement accuracy of up to 0.01 wt.%.

In each experiment, the specified diameter sample made of steel with the specified chromium content was used following the experimental plan. Thermocouples were hammered into the sample surface side, after which it was immersed in a metal container and filled with coal powder with required size particles (Table 1).

After the measurements were performed in each experiment, the sample was replaced with a new one, the thermocouples were capped and a new coal back-fill was used.

The experiment was carried out in the temperature range from 400 to 1200 $^{\circ}\text{C}$ in increments of 200 $^{\circ}\text{C}$, in each experiment the specified range was passed 2 times.

The STATISTICA software package was used for the obtained data statistical processing.

Research results and their discussion

The temperature measurements results following the planning matrix are presented in Table 2.

During obtained results analysis, it was considered that the experiment temperature is a not-controlled factor, and the thermocouple calibration characteristic may be different at the different temperature values ranges. Therefore, temperature can be considered as an additional factor X_4 .

In addition, it has been suggested that changes in the physical properties of X_1 – X_3 at different temperature levels may affect the measurement error. To verify this assumption, the correlation coefficients following values were obtained: $r(X_1, X_2) \approx 0$; $r(X_2, X_4) = 0.00009$; $r(X_3, X_4) = 0.002$. Thus, it was found that presumably correlated values cannot have a significant joint effect on the output value, and therefore it was decided to reject the model taking into account the researched factors and temperature mutual influence.

It should be considered that the change in the measurement method accuracy at measured temperature different levels was taken into account in the mathematical model for the reproducibility indicator [18]. If the previously studied factors generalized contribution [18] is conditionally represented as a free term d , then the desired dependence can be represented as:

$$Y = aX_1 + bX_2 + cX_3 + d.$$

The found equations system solution has the form:

$$a = -4.03229; b = -0.09521; c = 0.005765; d = 3.414382.$$

Therefore:

$$Y = -4.03229X_1 - 0.09521X_2 + 0.005765X_3 + 3.414382.$$

From the expression obtained, it can be seen that in the studied values range, an increase in the coal powder particles size and the samples diameter shifts the measurement error to a values negative range, and an increase in the chromium content in the heated steel leads to an increase in the positive error component.

The constant term included in the regression equation takes into account the output indicator trend, which is not considered in this regression equation.

Thus, to reduce the temperature measurement error during microarc heating, it is necessary to reduce the sample heating rate and increase the heat transfer intensity from its surface deep into the material.

The sample heating rate is reduced by reducing the carbon particles adjacent number to the sample and, accordingly, the microarc discharges number heating it.

Table 2

№		Factors X1, X2, X3, mm		Values of temperature levels, °C																							
				400						600						800						1000					
				WT	ST	WT	ST	WT	ST	WT	ST	WT	ST	WT	ST	WT	ST	WT	ST	WT	ST	WT	ST	WT	ST	WT	ST
1	0.4	12	0	402.4	401.2	401.4	400.0	598.0	600.4	600.8	602.0	800.1	798.8	801.7	800.2	1004.2	1002.2	1003.0	1001.4	1203.0	1200.6	1203.3	1201.3				
2	0.6	12	0	402.9	402.0	403.6	402.1	601.0	602.2	598.9	600.5	803.5	802.1	803.0	802.2	1000.0	1001.3	999.3	1002.0	1200.0	1202.2	1200.1	1202.1				
3	0.4	24	0	401.0	399.4	402.6	401.6	600.0	601.5	601.2	602.1	801.0	801.4	800.4	801.4	999.7	1002.1	999.7	1001.7	1198.0	1200.4	1199.2	1201.6				
4	0.6	24	0	399.0	398.2	400.2	399.2	601.0	601.7	598.3	598.6	799.8	800.0	800.8	801.2	998.2	999.4	996.2	998.6	1198.4	1200.2	1200.0	1202.2				
5	0.4	12	13	399.9	399.5	399.8	397.8	600.8	600.4	600.2	599.2	801.0	800.2	799.6	798.6	1000.1	997.9	1003.4	1001.8	1200.1	1197.9	1202.8	1201.4				
6	0.6	12	13	400.4	401.4	401.1	401.7	600.0	599.7	598.9	598.4	798.9	798.4	801.6	800.9	999.6	1000.8	998.6	1000.2	1197.5	1199.0	1200.1	1201.8				
7	0.4	24	13	400.6	400.8	401.9	402.1	601.3	601.4	601.0	601.3	801.1	801.5	800.3	800.7	998.7	1001.6	1001.8	1002.3	1200.1	1202.0	1198.3	1200.6				
8	0.6	24	13	401.9	402.0	401.7	401.8	602.1	602.2	600.3	600.4	802.0	802.0	801.2	801.6	1000.2	1002.0	999.2	1001.4	1199.4	1200.8	1200.0	1202.0				
9	0.8	12	0	400.0	400.1	399.8	399.9	600.1	601.2	599.9	600.8	799.4	800.2	799.6	800.8	1000.1	1001.4	1001.3	1002.0	1197.1	1197.9	1199.2	1200.2				
10	0.4	18	0	400.1	399.9	400.1	400.1	600.1	599.4	600.3	600.0	801.3	801.2	800.4	800.3	1000.7	1000.7	1001.6	1001.4	1200.0	1200.6	1203.1	1202.3				
11	0.6	18	0	400.2	400.3	399.9	400.0	600.7	601.0	598.8	600.5	799.1	800.8	799.8	800.1	999.4	1000.8	1001.3	1001.9	1199.5	1200.7	1201.0	1201.2				
12	0.8	18	0	399.2	400.8	400.1	401.5	599.4	601.3	599.7	600.8	800.2	801.7	798.7	800.2	1000.2	1002.0	1000.6	1001.8	1200.2	1201.5	1198.8	1200.5				
13	0.8	24	0	400.1	401.7	399.7	402.1	599.6	602.2	599.6	601.0	801.0	803.2	801.0	802.8	1000.3	1003.5	1002.1	1002.9	1200.1	1202.9	1198.5	1199.7				
14	0.8	12	13	400.5	401.7	400.2	401.0	599.6	600.3	600.2	601.5	799.0	800.3	800.7	801.4	1000.1	1001.8	998.9	999.2	1199.2	1199.7	1199.2	1200.3				
15	0.4	18	13	401.0	400.4	400.1	400.1	601.1	600.8	600.4	600.3	801.5	801.4	801.1	800.8	1000.9	1000.6	1001.5	1001.4	1199.6	1199.4	1200.2	1200.2				
16	0.6	18	13	399.6	400.3	401.3	402.2	599.7	600.4	600.4	601.3	800.1	800.4	801.0	801.7	1000.9	1001.2	999.7	1000.4	1200.7	1201.1	1201.6	1202.4				
17	0.8	18	13	399.8	401.1	400.1	401.8	599.9	602.1	600.0	600.8	801.4	802.6	801.2	803.0	1000.4	1002.7	1000.4	1000.9	1199.1	1200.9	1198.8	1199.8				
18	0.8	24	13	400.1	402.4	400.5	402.2	599.6	601.8	600.4	602.2	799.9	802.9	801.7	802.7	1000.1	1001.8	1001.2	1003.5	1199.0	1200.8	1199.3	1201.5				
19	0.4	12	28	401.3	400.1	402.3	401.5	600.9	600.1	600.6	599.4	802.3	801.1	802.1	801.3	1002.9	1001.3	1003.0	1002.6	1201.5	1201.3	1200.1	1200.1				
20	0.6	12	28	400.4	400.3	401.1	401.0	600.9	601.0	601.3	601.2	800.6	800.5	801.2	801.1	1000.7	1000.7	1001.7	1001.5	1202.6	1202.5	1202.0	1201.9				
21	0.8	12	28	400.3	400.8	399.7	401.2	599.9	600.3	599.4	601.0	800.9	802.3	799.5	800.1	1001.7	1002.8	999.3	1000.2	1201.8	1202.9	1201.4	1201.5				
22	0.4	18	28	401.9	401.4	400.1	399.8	600.9	600.2	601.9	601.8	801.8	801.4	800.4	800.2	1000.3	999.8	1000.6	1000.5	1201.9	1201.7	1200.7	1200.3				
23	0.6	18	28	400.2	401.5	400.1	400.4	600.4	600.8	601.4	602.0	801.0	801.7	800.5	800.8	1000.4	1000.7	1000.8	1001.5	1200.3	1200.8	1200.9	1201.4				
24	0.8	18	28	399.8	401.1	400.6	402.3	600.1	602.2	600.8	601.3	801.3	802.5	800.5	801.9	999.6	1001.5	999.9	1000.6	1199.1	1199.7	1201.1	1202.9				
25	0.4	24	28	400.1	399.9	398.9	400.1	600.2	600.5	600.6	600.9	801.4	801.7	799.9	800.2	1001.4	1001.7	1002.3	1002.4	1199.9	1200.4	1202.7	1202.8				
26	0.6	24	28	399.6	400.4	399.9	401.1	600.1	600.9	599.8	601.4	799.1	799.6	799.3	800.8	1001.3	1002.1	999.5	1000.7	1200.5	1201.9	1199.8	1200.4				
27	0.8	24	28	399.2	401.4	399.0	400.8	599.5	601.9	599.7	601.3	799.2	800.7	799.4	801.9	999.4	1001.8	1001.0	1002.6	1198.1	1199.9	1198.6	1200.8				

The samples heat transfer from the surface deep into the material increases with an increase in their mass due to an increase in diameter, and decreases due to a decrease in thermal conductivity as a result of chromium alloying [19].

For each influencing factor, accuracy studies have not been conducted before, so they were accepted as type A uncertainty sources. For this, following GOST R 8.736-2011, the studied factors values distribution laws were evaluated.

Coal particle diameters were measured with nominal values of 0.4, 0.6, 0.8 mm. Based on the three general aggregates obtained values results, weighing 100 g each, the coal particles sizes distributions selected values of this factor are obtained, shown in Figure 1.

To check the distribution normality, the Pearson criterion χ^2 was used with a criterion value of $\chi^2_{0.005} = 21.96$, the calculated values for the distributions (Figure 1a, b, c) are 21.67117, 21.95738 and 14.32143, respectively, so in all cases the normal distribution law is adopted.

It can be seen from the histograms that for the distributions in Figure 1a, b, the kurtosis and asymmetry differ from the theoretical ones for the normal distribution. For both of these distributions, there is an asymmetry, for the histogram in Figure 1a – excess in excess. The histogram in Figure 1c is closest to the theoretical normal distribution. A certain smaller coal particles fraction excess relative to the nominal value does not have a noticeable effect on the microarc heating process dynamics.

The dispersion of the parameter values is estimated as the average value of the intra-group variance:

$$\sigma_{x1}^2 = \frac{\sigma_{0.4}^2 + \sigma_{0.6}^2 + \sigma_{0.8}^2}{3} = 0.000915 \text{ (mm}^2\text{)}.$$

To evaluate the distribution samples diameter values law, 3 batches of 75 pieces each were made. The size distributions in the samples are presented as histograms in Figure 2. It is established that the Pearson criterion χ^2 , the calculated values of which for distributions (Figure 2a, b, c) are equal to 1.268285, 0.879434 and 5.530104, respectively, allows us to accept the compliance hypothesis with the normal distribution law, taking into account the criterion value $\chi^2_{0.05} = 9.488$.

It can be seen from the histograms that there is a slight asymmetry for all three distributions.

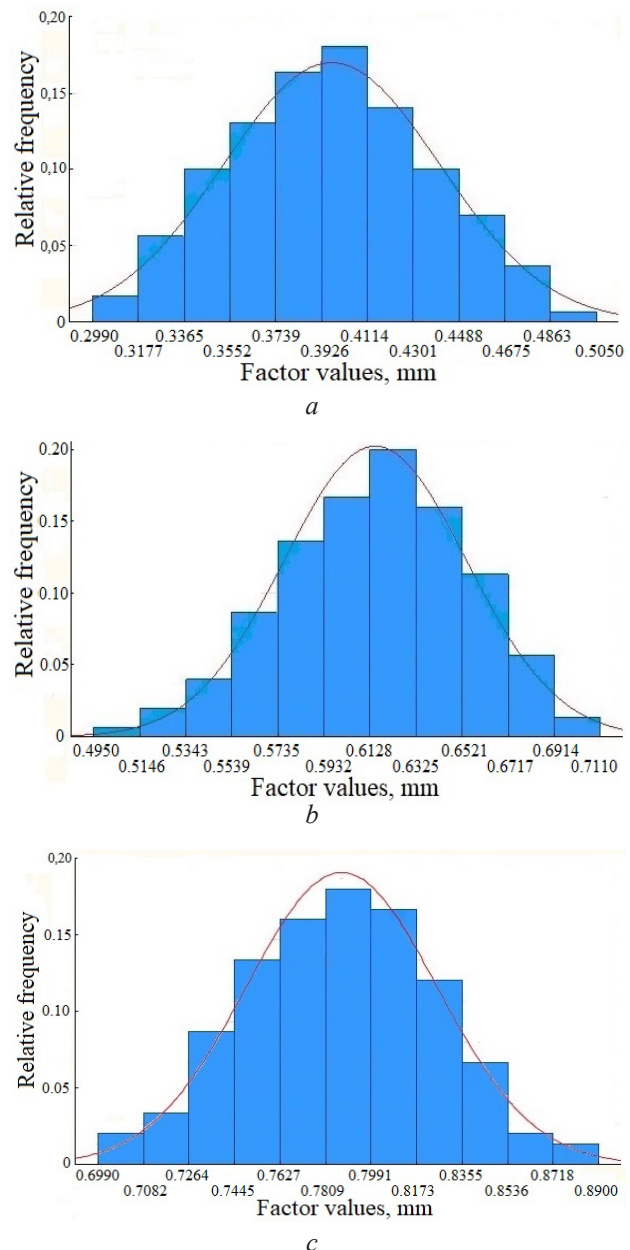


Figure 1 – Coal particles distribution size histograms with a nominal size of 0.4 mm (a), 0.6 mm (b) and 0.8 mm (c)

This parameter values dispersion is estimated as the average value of the intra-group variance:

$$\sigma_{x2}^2 = \frac{\sigma_{12}^2 + \sigma_{18}^2 + \sigma_{24}^2}{3} = 0.004077 \text{ (mm}^2\text{)}.$$

To evaluate the chromium content distribution law in the samples from steels 20, 20Cr13, and 15Cr28, 5 measurements were performed on each of the 15 samples. The results are shown in Figure 3.

To test the compliance hypothesis with the theoretical uniform distribution, the Pearson criterion χ^2 was used [20].

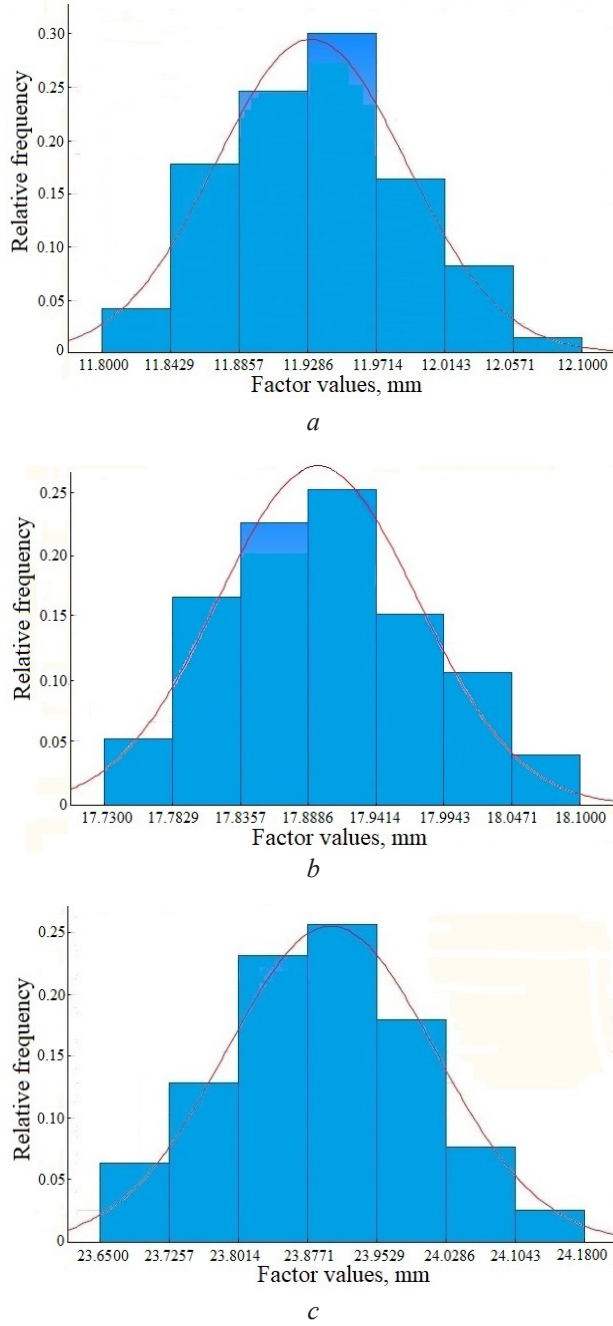


Figure 2 – Histograms of the distribution of the actual sizes of the sample diameters: *a* – 12 mm; *b* – 18 mm; *c* – 24 mm

The calculated values of χ^2 for the distributions (Figure 3a, b, c) are 0.6933, 0.7145 and 0.8267, respectively, which, taking into account the criterion value of $\chi^2_{0.05} = 9.488$, allows us to accept the compliance hypothesis with the uniform distribution law.

The parameter values dispersion is estimated as the average value of the intra-group variance:

$$\sigma_{X3}^2 = \frac{\sigma_0^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{28}^2}{3} = 0.003445 \text{ wt. \%}.$$

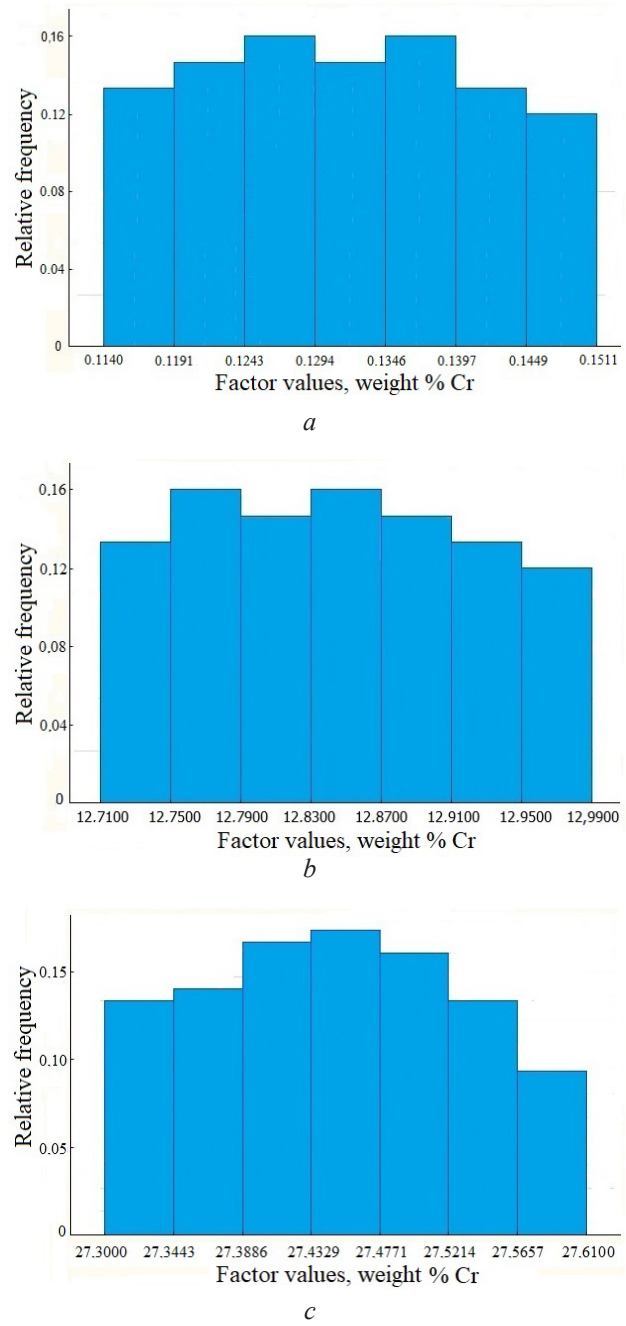


Figure 3 – Chromium content distribution in steel samples 20 histograms (*a*), 20Cr13 (*b*), and 15Cr28 (*c*), wt. %

Taking into account the each factors influence coefficients of considered, an assessment of the total uncertainty introduced by them was performed:

$$U_c = \sqrt{(-4.03)^2 \sigma_{X1}^2 + (-0.10)^2 \sigma_{X2}^2 + 0.01^2 \sigma_{X3}^2} = 0.122 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Taking into account the uncertainty established as a thermocouple calibration result, the reproducibility of SR standard deviation, and the total uncertainty found from the additional factors studied, it is possible to write:

$$U^2 = S_R^2 + U_c^2 + U_T^2.$$

For the thermocouple used in the experiment, according to calibration data, $U_T = 0.57^\circ\text{C}$, the reproducibility standard deviation $S_R = 0.87^\circ\text{C}$ [12], uncertainty from additional factors $U_C = 0.122^\circ\text{C}$.

Then the overall uncertainty estimate is: $U = 1.047^\circ\text{C} \approx 1.1^\circ\text{C}$.

It should be noted that the uncertainty from the studied factors was established based on the intra-group variances averaged values and proved to be commensurate with the reproducibility index. Thus, when assessing the temperature measurements results uncertainty, it is advisable to use the studied factors contributions estimates found to the total uncertainty and attribute them to the uncertainty of type B. The contribution from the thermocouple used, which is determined by its calibration results, also belongs to the uncertainty same type.

The reproducibility standard deviation value can vary significantly depending on the measured temperature and can be determined by the previously obtained mathematical model [18].

As a result, a detailed quantitative temperature measurement method accuracy assessment for microarc heating in the steel products surface alloying process was obtained, which allows taking into account all significant influencing factors.

Thus, the generalized uncertainty assessment takes into account the fullest possible factors influence acting in the measuring temperature measurement results accuracy process. At the measurement method reproducibility standard deviation determining stage, the following were taken into account: current in the circuit, thermocouple calibration, coal powder burnout degree, multiple measurements number, and thermocouple instance. Additionally, the factors considered: coal powder particle size, samples diameter, sample material chemical composition are taken into account by their influence on the measurement results uncertainty.

Such an assessment can be used to compare the temperature measurement methods quality in similar measuring and production tasks, when identifying and considering influencing factors, for periodic experimental measurement method correctness verification and the measuring installation functioning, taking into account metrological reliability indicators.

Conclusion

An increase in the coal powder particle size and the samples diameter leads to an increase in the temperature measurement error negative component during microarc heating, and an increase in the chromium content shifts the error towards positive values. To reduce the temperature measurement error, it is necessary to reduce the sample heating rate and increase the heat transfer intensity from its surface deep into the material.

During the microarc surface alloying technological process, the temperature measurements total uncertainty obtained value from the three studied factors can be used as a priori information as a type B uncertainty.

References

1. Voroshnin LG, Mendeleeva OL, Smetkin VA. Theory and technology of chemical-thermal treatment. – M.: Novoe znanie Publ. 2010:304 p.
2. Berlin EV, Koval' NN, Seidman LA. Plasma chemical-thermal treatment of steel parts. Moscow: Technosphere Publ. 2012:464 p.
3. Suminov IV, Belkin PN, Ehpel'fel'd AV. Plasma-electrolytic modification of the surface of metals and alloys. Technosphere. 2011;12:512.
4. Aleksandrov VA, Petrova LG, Sergeeva AS, Aleksandrov VD, Akhmetzhanova EU. Production of tool coatings by chemicothermal plasma methods. Russian Engineering Research. 2019;39(8):693-695.
DOI: 10.3103/S1068798X19080033
5. Belkin PN, Kusmanov SA. Plasma electrolytic carburizing of metals and alloys. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2021;57(1):19-50.
DOI: 10.3103/S1068375521010038
6. Kusmanov SA, Tambovskii IV, Korableva SS, Belkin PN. Steel surface modification by cathodic carburizing and anodic polishing under conditions of electrolytic plasma. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2020;565:553-560.
DOI: 10.3103/S1068375520050099
7. Wu L, Meng L, Wang Y, Zhang S, Bai W, Ouyang T, Lv M, Zeng X. Effects of laser surface modification on the adhesion strength and fracture mechanism of electroless-plated coatings. Surface and coatings technology. 2022;429:127927.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127927
8. Xu J, Zou P, Liu L, Wang W, Kang D. Investigation on the mechanism of a new laser surface structuring by laser remelting. Surface and coatings technology. 2022;443:128615.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128615

9. Kaputkin DE, Duradzhi VN, Kaputkina NA. Accelerated diffusion saturation of metal surfaces during electrochemical-thermal treatment. *Physics and chemistry of materials treatment*. 2020;2:48-57.
DOI: 10.30791/0015-3214-2020-2-48-57
10. Gao Y, Liu Y, Wang L, Yang X, Zeng T, Sun L, Wang R. Microstructure evolution and wear resistance of laser cladding 316L stainless steel reinforced with in-situ VC-CR7C3. *Surface and coatings technology*. 2022;(435):128264.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128264
11. Huang Z, Guo ZX, Liu L, Guo YY, Chen J, Zhang Z, Li JL, Li Y, Zhou YW, Liang YS. Structure and corrosion behavior of ultra-thick nitrided layer produced by plasma nitriding of austenitic stainless steel. *Surface and coatings technology*. 2021;405:126689.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126689
12. Mukhacheva TL, Belkin PN, Dyakov IG, Kusanov SA. Wear mechanism of medium carbon steel after its plasma electrolytic nitrocarburising. *Wear*. 2020;(462-463):203516.
DOI: 10.1016/j.wear.2020.203516
13. El Zoghbi B, Estevez R. A numerical investigation of the effect of thermal aging, processing, and humidity on initiation and delayed cracking in plasma-sprayed coatings. *Surface and coatings technology*. 2022;438:128379.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128379
14. Praveenkumar K, Manivasagam G, Swaroop S. Effect of multiple lasers peening on microstructural, fatigue and fretting-wear behavior of austenitic stainless steel. *Surface and coatings technology*. 2022;443:128611.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128611
15. Stepanov MS, Dombrovskiy YM. The formation of carbide coatings at the microarc thermodiffusion tungstenizing of steel. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018;9(4):703-708.
DOI: 10.1134/S2075113318040391
16. Stepanov MS, Dombrovskii YuM, Davidyan LV. Evaluation of the mechanical properties of diffusion layer in the process of microarc steel vanadation // *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018;61(8):625-630.
DOI: 10.17073/0368-0797-2018-8-625-630
17. Stepanov MS, Dombrovskii YuM, Davidyan LV. Structure, phase composition, mechanical properties and wear resistance of steel after microarc boriding and vanadation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(6):446-451. **DOI:** 10.17073/0368-0797-2019-6-446-451
18. Stepanov MS, Koshlyakova IG. Measuring System for Monitoring the Microarc Heating Process During Surface Hardening of Steel Products. *Measurement Techniques*. 2021;64(3):210-216.
DOI: 10.1007/s11018-021-01920-6
19. Abrikosov AA. Fundamentals of the theory of metals. M.: FIZMATLIT, 2010;600 p.
20. Lemeshko BJ, Blinov PJ. Criteria for checking the deviation of the distribution from the uniform law: application guide: monograph. M.: INFRA-M Publ. 2015;182 p.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-50-59

Determination of the Concentration of Tm^{3+} and Ho^{3+} Ions in the Glass and Crystalline Phases in Oxyfluoride Glass Ceramics by Absorption Spectra Analysis

A.S. Yasukevich¹, V.E. Kisel¹, E.E. Trusova², G.E. Rachkovskaya², G.B. Zakharevich², K.B. Podbolotov³, V.S. Gurin⁴

¹Research Center for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University, Nezalezhnasti Ave., 65, Minsk 220013, Belarus

²Belarusian State Technological University, Sverdlova Str., 13a, Minsk 220006, Belarus

³State Scientific Institution "The Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus", Academician Kuprevich Str., 10, Minsk 220084, Belarus

⁴Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Leningradskaya Str., 14, Minsk 220030, Belarus

Received 07.12.2023

Accepted for publication 20.02.2024

Abstract

Optical glass ceramics based on oxyfluoride glasses activated by rare earth ions have attractive properties for development of lasers and near-infrared amplifiers, since they combine properties of fluoride crystals with low phonon frequencies and chemical and mechanical properties of oxide matrices. Spectroscopic properties of activator ions in crystalline and glass phases of glass-ceramics can differ significantly. Thus, it is possible to determine impurity ions' distribution between these phases by means of absorption or luminescence spectra analysis. The main goal of this work was to develop a method for determining the concentration of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in the crystalline, PbF_2 and glassy phases of glass ceramics after secondary thermal treatment of thulium-doped and thulium-holmium co-doped oxyfluoride glasses. Spectroscopic characteristics of oxyfluoride glasses activated by Tm^{3+} ions and co-activated by Tm^{3+} and Ho^{3+} ions, as well as glass ceramics obtained from the original glasses as a result of secondary heat treatment were studied. It was established by X-ray phase analysis method that under certain heat treatment conditions crystalline $\beta\text{-PbF}_2$ phase is formed in those glasses. Absorption and luminescence spectra of Tm^{3+} and Ho^{3+} impurity ions in the original glass and in $\beta\text{-PbF}_2$ crystals were compared with their ones in glass ceramics. A method for determining the concentration of ions in the crystalline and glass phases of glass ceramics was proposed on the basis of this comparison. Dependence of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions distribution between the glass and crystalline phases on different regime of glasses' secondary heat treatment was studied.

Keywords: oxyfluoride glass ceramics, ions of Tm^{3+} and Ho^{3+} , absorption and luminescence spectra

Адрес для переписки:

Ясюкевич А.С.
НИЦ оптических материалов и технологий, БНТУ,
пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь
e-mail: anamol@bntu.by

Address for correspondence:

Yasukevich A.S.
Research Center for Optical Materials and Technologies, BNTU,
Nezalezhnasti Ave., 65, Minsk 220013, Belarus
e-mail: anamol@bntu.by

Для цитирования:

Yasukevich AS, Kisel VE, Trusova EE, Rachkovskaya GE, Zakharevich GB, Podbolotov KB, Gurin VS.
Determination of the Concentration of Tm^{3+} and Ho^{3+} Ions in the Glass and Crystalline Phases in Oxyfluoride Glass Ceramics by Absorption Spectra Analysis.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 50–59.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-50-59

For citation:

Yasukevich AS, Kisel VE, Trusova EE, Rachkovskaya GE, Zakharevich GB, Podbolotov KB, Gurin VS.
Determination of the Concentration of Tm^{3+} and Ho^{3+} Ions in the Glass and Crystalline Phases in Oxyfluoride Glass Ceramics by Absorption Spectra Analysis.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):50–59.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-50-59

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-50-59

Определение концентрации ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в стеклянной и кристаллической фазах в оксифторидной стеклокерамике в результате анализа спектров поглощения

А.С. Ясюкевич¹, В.Э. Кисель¹, Е.Е. Трусова², Г.Е. Рачковская², Г.Б. Захаревич²,
К.Б. Подболотов³, В.С. Гурин⁴

¹НИИЦ оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет, пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, г. Минск 220006, Беларусь

³Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, ул. Академика Купревича, 10, г. Минск 220084, Беларусь

⁴НИИ Физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, 14, г. Минск 220006, Беларусь

Поступила 07.12.2023

Принята к печати 20.02.2024

Оптическая стеклокерамика на основе оксифторидных стёкол, активированная ионами редкоземельных элементов, обладает привлекательными свойствами для разработки лазеров и усилителей в ближней инфракрасной области спектра, так как сочетает в себе свойства фторидных кристаллов с низкими частотами фононов и химические и механические свойства оксидных матриц. В стеклокерамических материалах спектроскопические свойства ионов-активаторов в кристаллической и стеклянной фазах могут иметь существенные различия. В этом случае спектральные методы исследования позволяют установить в какой степени примесные ионы распределяются между этими фазами. Целью данной работы являлась разработка спектрального метода определения концентрации ионов тулия и гольмия в кристаллической, PbF_2 , и стеклянной фазах стеклокерамик, полученных при вторичной тепловой обработке оксифторидных стёкол, активированных ионами Tm^{3+} и соактивированных ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} . В работе изучались спектроскопические характеристики оксифторидных стёкол, активированных ионами Tm^{3+} и соактивированных ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} , а также стеклокерамик, полученных из исходных стёкол в результате вторичной термообработки. Методами рентгенофазового анализа установлено, что при определённых условиях термообработки в них образуется кристаллическая фаза $\beta-PbF_2$. Проведено сравнение спектров поглощения и люминесценции примесных ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в исходном стекле, в кристаллах $\beta-PbF_2$ с их спектрами в стеклокерамике, и на основе этого предложен метод определения концентрации ионов в кристаллической и стеклянной фазах. Изучена зависимость распределения ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} между стеклянной и кристаллической фазами в зависимости от режима вторичной термообработки стёкол.

Ключевые слова: оксифторидная стеклокерамика, ионы Tm^{3+} и Ho^{3+} , спектры поглощения и люминесценции

Адрес для переписки:

Ясюкевич А.С.
НИИЦ оптических материалов и технологий, БНТУ,
пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь
e-mail: anamol@bntu.by

Address for correspondence:

Yasukevich A.S.
Research Center for Optical Materials and Technologies, BNTU,
Nezalezhnasti Ave., 65, Minsk 220013, Belarus
e-mail: anamol@bntu.by

Для цитирования:

Yasukevich AS, Kisel VE, Trusova EE, Rachkovskaya GE,
Zakharevich GB, Podbolotov KB, Gurin VS.
Determination of the Concentration of Tm^{3+} and Ho^{3+} Ions
in the Glass and Crystalline Phases in Oxyfluoride Glass Ceramics
by Absorption Spectra Analysis.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 50–59.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-50-59

For citation:

Yasukevich AS, Kisel VE, Trusova EE, Rachkovskaya GE,
Zakharevich GB, Podbolotov KB, Gurin VS.
Determination of the Concentration of Tm^{3+} and Ho^{3+} Ions
in the Glass and Crystalline Phases in Oxyfluoride Glass Ceramics
by Absorption Spectra Analysis.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):50–59.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-50-59

Introduction

Transparent glass ceramics doped with ions of rare earth elements combine the mechanical and optical properties of a glass matrix and the spectroscopic characteristics of rare earth elements ions in a crystalline environment. In glass ceramics, rare earth ions are partially incorporated into the glass and into the crystalline phases, which makes it possible, to some extent, to "design" the spectroscopic properties of glass-ceramic materials. Oxyfluoride glass ceramics are attractive due to the low phonon frequencies of fluorides (CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 , etc.), which leads to a decrease in the probability of nonradiative decay of rare earth ions due to electron-phonon interactions. This is important for the development of lasers and amplifiers in the long-wavelength region of the spectrum [1–3].

A large number of works are devoted to the preparation of such materials and the study of their properties, for example, [4–10], where the creation of glass ceramics with $\text{Tm}^{3+}:\text{PbF}_2$ [5–7], $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ [8], $\text{Nd}^{3+}:(\text{CdF}_2+\text{PbF}_2+\text{YF}_3)$ [9], $\text{Tm}^{3+}:(\text{CdF}_2+\text{PbF}_2+\text{YF}_3)$ [4], or glass ceramics co-activated by several types of rare earth ions, for example, PbF_2 , with Yb^{3+} , Eu^{3+} and Tm^{3+} , Ho^{3+} or Er^{3+} ions [10] is reported. The temperature conditions for the formation of the crystalline phase were established based on the results of studying phase transitions using differential scanning calorimetry (DSC). Secondary heat treatment of the glasses, which resulted in the formation of a crystalline phase, was carried out at a temperature close to the glass transition temperature.

The presence of a crystalline phase in glass ceramics can be determined by various methods. For

example, using X-ray phase analysis [4–10], electron transmission microscopy [4, 6, 9], Raman spectra [5, 8], absorption and luminescence spectra [5, 7, 10, 11]. It was shown in [11] that, under certain conditions, secondary heat treatment of oxyfluoride glasses with Tm_2O_3 leads to the appearance of a $\beta\text{-PbF}_2$ crystalline phase with thulium ions in them. The presence of a crystalline phase was manifested in a characteristic change in the shape of the spectral line of the thulium ions in the absorption spectrum in the region of 1700 nm.

The purpose of this work was to develop a spectral method for determining the concentration of thulium and holmium ions in the crystalline, $\beta\text{-PbF}_2$, and glass phases of glass ceramics obtained by secondary heat treatment of oxyfluoride glasses activated with Tm^{3+} ions and co-activated with Tm^{3+} and Ho^{3+} ions.

Objects and research methods

The synthesis of initial glasses of the composition $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$ with a variable content of Tm_2O_3 (glass series A) and with a variable content of Tm_2O_3 and Ho_2O_3 (glass series B) was carried out in an electric furnace at $950\pm 50^\circ\text{C}$ at a maximum temperature for 30 min until the glass melt is clarified. The glasses were annealed at a temperature of 300°C . The synthesized glasses are of good optical quality, homogeneous, and their amorphous nature is confirmed by X-ray diffraction. The concentration of thulium and holmium ions in each sample was determined based on the experimentally determined density using the Archimedes method and the molar content of thulium and holmium ions in the original glass (Table 1).

Table 1

Density of glasses, molar content of Tm_2O_3 and Ho_2O_3 , concentration of thulium and holmium ions in the original glasses (series A and B)

	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
ρ , g/cm ³	5.93	6.08	6.04	6.13	5.97	5.87	6.06	6.08
Tm_2O_3 , mol %	0.10	0.50	1.00	2.00	-	1.64	1.63	1.62
N_{Tm} , 10^{20} cm ⁻³	0.64	3.24	6.32	12.4	-	7.19	7.3	7.33
Ho_2O_3 , mol %	-	-	-	-	1.26	0.17	0.84	1.24
N_{Ho} , 10^{20} cm ⁻³	-	-	-	-	5.55	2.72	3.64	5.37

To obtain glass ceramics, the glasses were subjected to secondary heat treatment. Heat treatment regimes are designated as follows: if, for example, the glass was heated at a temperature of $T1$ °C for $t1$ hours, then it was heated at a temperature $T2$ °C for $t2$ h, then this regime is designated as follows: $T1^{\circ}\text{C}/t1\text{h}+T2^{\circ}\text{C}/t2\text{h}$. The nature of the forming crystalline phase was determined from diffraction patterns obtained by X-ray diffraction on a *Bruker D8 Advance* X-ray diffractometer. Absorption spectra were recorded on a *Cary 5000* spectrophotometer (*Varian (AgilentTech)*) at room temperature. Stationary luminescence spectra were recorded using a laboratory setup based on an *MDR 23* monochromator (*LOMO*), a lock-in amplifier *SR830* (*Stanford Research Systems*), and a PbS photodetector with a preamplifier. Luminescence was excited by laser diode radiation, 800 nm, ≤ 1 W, focused on the edge of the wedge-shaped side of the samples to avoid reabsorption of luminescence, leading to distortion of the spectral line shape. The luminescence spectra were corrected for the spectral sensitivity of the recording system. The correction technique is described in [12].

A diagram of low-lying energy levels of thulium and holmium ions indicating absorption, luminescence transitions and the main channels of excitation energy transfer is presented in Figure 1.

Absorption and luminescence spectra of oxyfluoride glasses and lead fluoride crystals activated with thulium ions and co-activated with thulium and holmium ions

The absorption spectra of the original glass samples (series A) are presented in Figure 2. The

assignment of spectral lines was made based on work [13].

The absorption spectra of series B glasses with thulium and holmium ions are shown in Figure 3. The assignment of spectral lines was made based on work [14]. The absorption spectra presented in Figures 1 and 2 are characterized by a typical set of spectral lines that correspond to transitions from the states of thulium ions, $^3\text{H}_6$, and holmium ions, $^5\text{I}_8$, with the lowest energy values to states with higher energy values indicated in the figures. The literature reports the results of a study of the spectroscopic characteristics of lead fluoride crystals with thulium and holmium ions: $\text{Tm}^{3+}:\text{PbF}_2$ [15, 16] and $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ [17–19].

Figure 4 shows the spectra of the absorption cross sections of these crystals in comparison with the spectra of the cross sections of the glasses under study at the transitions $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, (Tm^{3+}) and $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (Ho^{3+}).

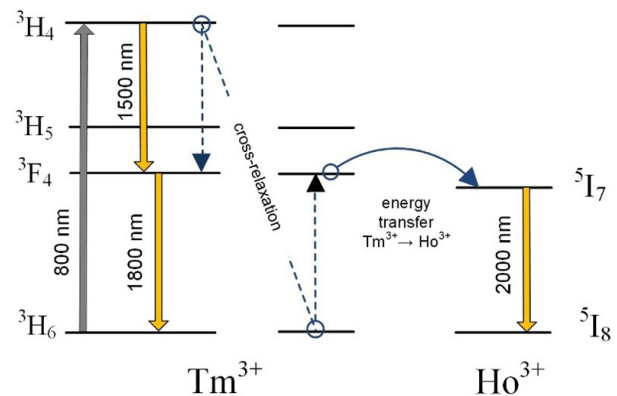


Figure 1 – Diagram of the lower energy levels of thulium and holmium ions

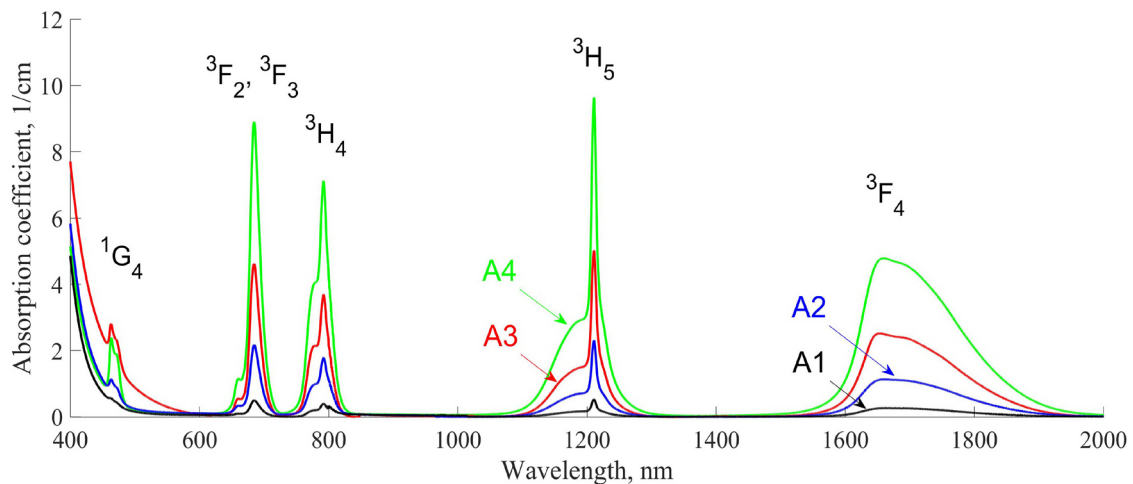


Figure 2 – Absorption spectra of the original oxyfluoride glasses of series A

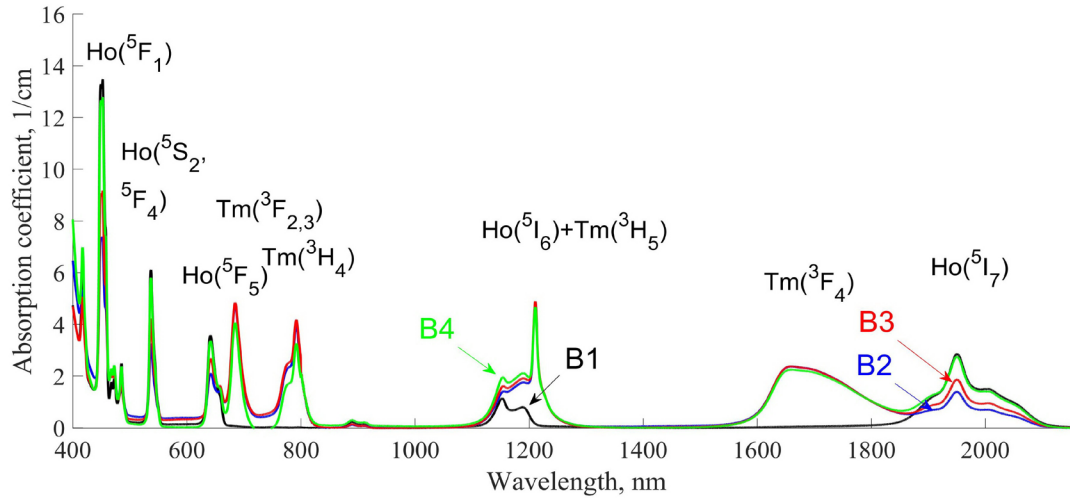


Figure 3 – Absorption spectra of the original oxyfluoride glasses of series B with thulium and holmium

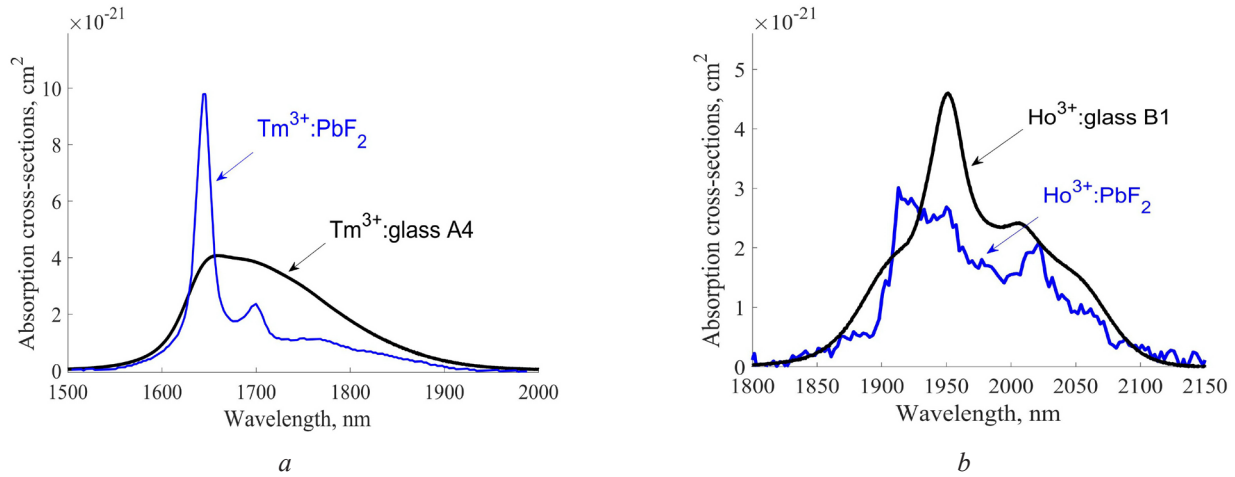


Figure 4 – Spectra of absorption cross sections of crystals $\text{Tm}^{3+}:\text{PbF}_2$ [15] (a), $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ [17] (b) and spectra of absorption cross sections of thulium (a) and holmium (b) ions in glasses of series A and B

As can be seen from the presented data, the spectra of the absorption cross sections of thulium and holmium ions in a lead fluoride crystal and in glasses are significantly different qualitatively from each other.

The luminescence spectra of thulium and holmium ions in the PbF_2 crystal, calculated on the basis of the data presented in [15, 19], and in glasses, recorded by us, on the transitions $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), and $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Ho^{3+}), on the contrary, do not have significant qualitative differences (Figure 5). The luminescence spectra of thulium ions in glasses excited to the $^3\text{H}_4$ level show two lines: in the region of 1500 nm and 1800 nm (Figure 5a), corresponding to the transitions $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ and $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectively. The intensity of the first line decreases relative to the intensity of the second with an increase in the concentration of thulium ions, due to an increase in the probability of non-radiative transfer of excitation energy from

the $^3\text{H}_4$ level to the $^3\text{F}_4$ level according to the cross-relaxation mechanism: $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$ [20] (Figure 1). In the luminescence spectra of glasses co-activated with thulium and holmium ions (Figure 5b), two lines are distinguished: the first, in the region of 1800 nm, corresponds to the transition $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), the second, in the region of 2000 nm, refers to the transition $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Ho^{3+}). As the concentration of holmium ions increases, the intensity of the second line increases relative to the first, which is due to an increase in the probability of nonradiative transfer of excitation energy according to the following scheme: $^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+})$ [14] (Figure 1). The results obtained show that the lines in the absorption spectra of thulium and holmium ions, corresponding to transitions between lower levels, are convenient for analyzing what fraction of thulium and holmium ions enters the crystalline phase and what remains in the glass phase in glass ceramics based on oxyfluoride glasses.

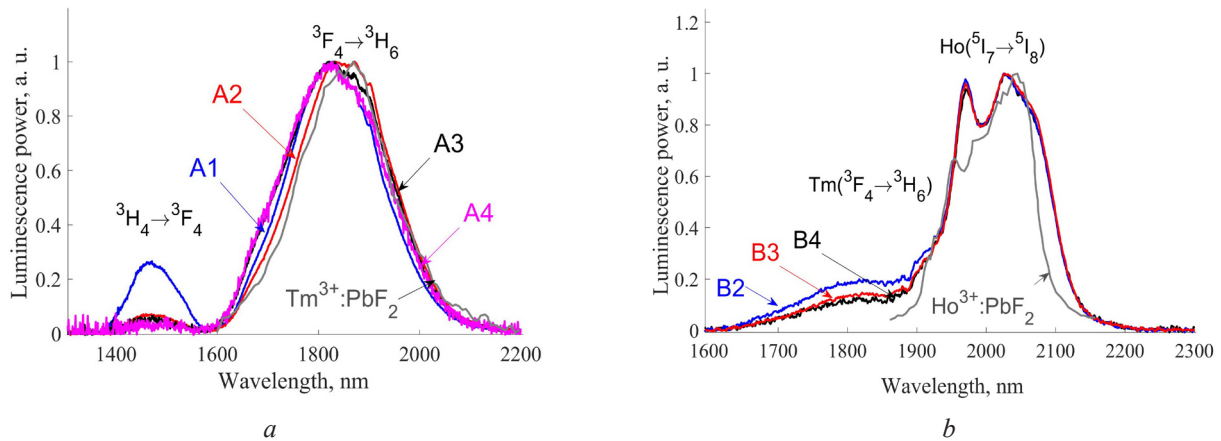


Figure 5 – Luminescence spectra of Tm^{3+} and Ho^{3+} in glasses of series A (a) and B (b) and in PbF_2 crystals [15, 19]

Changes in the absorption spectra of thulium ions during secondary heat treatment of oxyfluoride glasses

At the first stage, changes in diffraction patterns and absorption spectra of glass samples with thulium ions (series A glass) were analyzed during the formation of a crystalline phase in them. For this purpose, the glasses were subjected to a secondary heat treatment at a temperature close to the glass transition temperature, $T_g = 384.5^\circ\text{C}$, which was determined from the DSC curves (Figure 6). When the heat treatment of the initial glasses is $350^\circ\text{C}/2\text{ h}$, the X-ray diffraction patterns are diffuse and do not show signs of the formation of a crystalline phase.

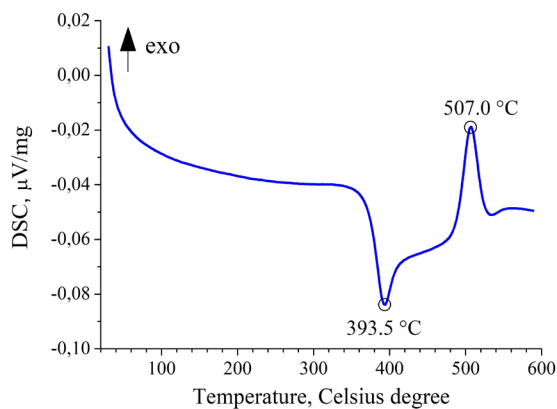


Figure 6 – Differential scanning calorimetry curve of series A glass

There are also no qualitative changes observed in the absorption spectra. When the secondary heat treatment temperature increases to 400°C , changes which are typical for glass-ceramic materials were revealed in the diffraction pattern of glass A4 with the formation of a crystalline phase of lead fluo-

ride $\beta\text{-PbF}_2$ with space symmetry group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Figure 7). The position of the peaks is slightly shifted relative to the reflections of a nominally pure "bulk" PbF_2 crystal, which is due, in our opinion, to the inclusion of Tm^{3+} ions into the PbF_2 crystals with partial replacement of Pb^{2+} ions [10].

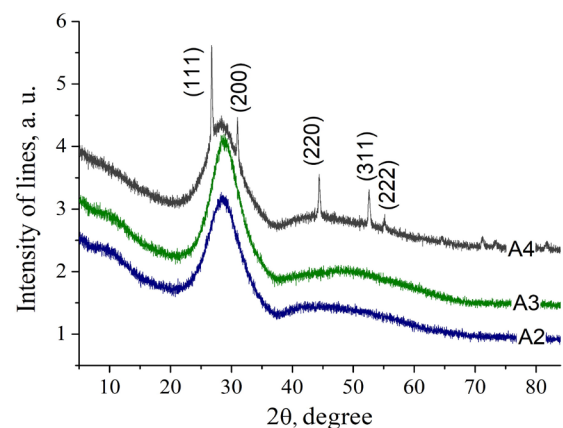


Figure 7 – Diffraction patterns of heat-treated glasses of series A at $350^\circ\text{C}/2\text{h} + 400^\circ\text{C}/3\text{h}$

The absorption spectra of glass samples A4 and A3 after secondary heat treatment, $350^\circ\text{C}/2\text{h} + 400^\circ\text{C}/3\text{h}$, are presented in Figure 8. As can be seen, here only the spectrum of sample A4 reveals characteristic signs of the entry of thulium ions into the PbF_2 crystalline phase.

With an increase in the time of secondary heat treatment at a temperature of 400°C , the formation of a crystalline phase also occurs in sample A3. Thus, Figure 9 shows the absorption spectra of samples A4 and A3 after they were heated at a temperature of 400°C for 9 h, where characteristic signs of the entry of thulium ions into the PbF_2 crystalline phase are clearly visible.

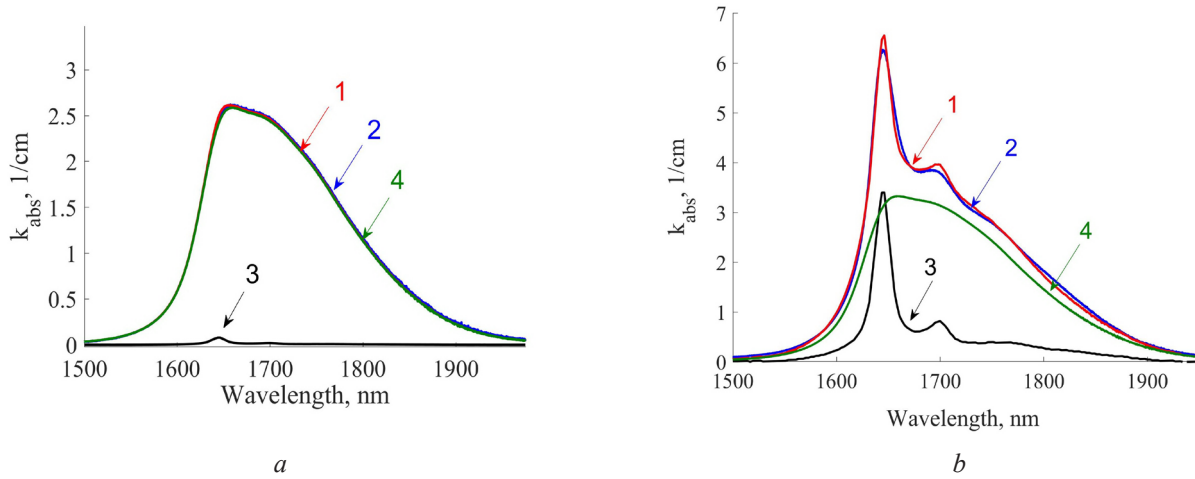


Figure 8 – Absorption spectra of glass ceramic samples obtained from glasses A3 (a) and A4 (b). Secondary heat treatment: 350 °C/2h + 400 °C/3h. 1 – calculation; 2 – experiment; 3 – $\text{Tm}^{3+}:\text{PbF}_2$; 4 – Tm^{3+} : glass

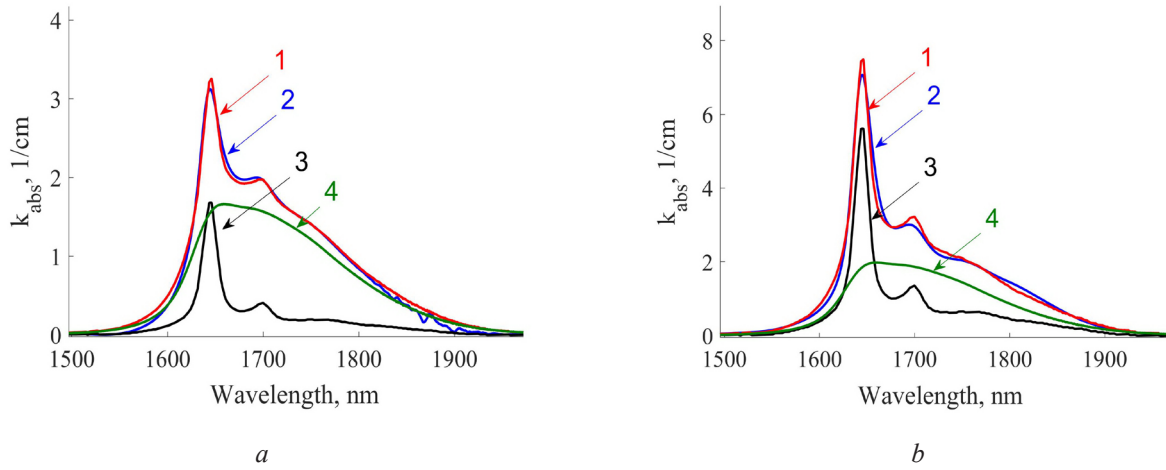


Figure 9 – Absorption spectra of glass ceramic samples obtained from glasses A3 (a) and A4 (b). Secondary heat treatment: 350 °C/2h+400 °C/9h. 1 – calculation; 2 – experiment; 3 – $\text{Tm}^{3+}:\text{PbF}_2$; 4 – Tm^{3+} : glass

Note that during heat treatment, opaque areas or "clouding" appeared in some glass ceramic samples, which is apparently due to the nonuniform distribution of the crystalline phase in the volume of the sample.

To analyze changes in the absorption spectra during the formation of glass ceramics from initial glasses during secondary heat treatment, we use the approach proposed in [11], where the spectrum of the glass ceramic absorption coefficient $k_{abs}(\lambda)$ is presented in the form:

$$k_{abs}(\lambda) = \sigma_{abs}^{gl}(\lambda) N_{Tm}^{gl} + \sigma_{abs}^{cr}(\lambda) N_{Tm}^{cr} = \sigma_{abs}^{gl}(\lambda) N_{Tm} X_1 + \sigma_{abs}^{cr}(\lambda) N_{Tm} X_2, \quad (1)$$

where $\sigma_{abs}^{gl}(\lambda)$, $\sigma_{abs}^{cr}(\lambda)$ are the absorption cross sections of thulium ions in the glass and crystalline phases, respectively; N_{Tm} , $N_{Tm}^{gl} = N_{Tm} X_1$, $N_{Tm}^{cr} = N_{Tm} X_2$ are the concentrations of thulium ions in the original

glass sample, in the glass and crystalline phases of the transparent part of the glass ceramics, respectively; X_1 and X_2 are parameters that characterize the relative content of thulium ions in the glass and crystalline phases, respectively. Then, the part of thulium ions, X_0 , which is located in the opaque part of the sample can be defined as $X_0 = 1 - X_1 - X_2$.

Parameters X_1 and X_2 were determined in the process of fitting the calculated spectrum (1) to the experimentally determined one of the absorption coefficient of series A glass material in the region of 1700 nm, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, after secondary heat treatment. Fitting was carried out using the direct search method [21]. Note that the parameters X_1 and X_2 varied independently of each other. The spread of their values for different initial fitting conditions did not exceed 5 %. The calculation results are presented in Figures 8 and 9.

Figure 10 shows the dependences of the obtained parameters X_1 and X_2 on the time of secondary heat treatment of glass at 400 °C.

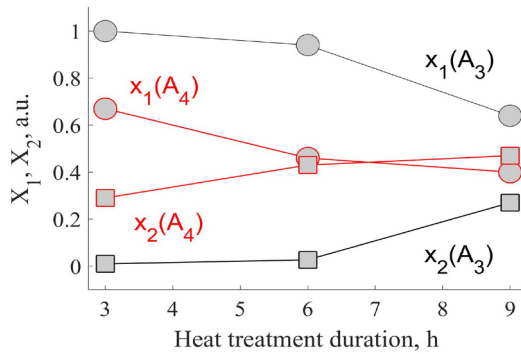


Figure 10 – Dependences of parameters X_1 and X_2 on the duration of secondary heat treatment of glasses A3 and A4 at 400 °C

As can be seen from the presented results, with increasing time of thermal treatment of glass, the proportion of thulium ions in the crystalline phase increases. It should also be noted that in this case, the portion of thulium ions, which is concentrated in the scattering (opaque) regions of the glass material, also increases. Thus, about 10 % of thulium ions are contained in the opaque regions of glass ceramics obtained from glasses A3 and A4 with a secondary annealing duration of 9 h.

Changes in the absorption spectra of thulium and holmium ions during secondary heat treatment of oxyfluoride glasses

Secondary heat treatment regimes for series B glasses were also selected based on DSC curves (Figure 11). Glass transition temperature is 386 °C. At a heat treatment temperature of 350 °C with a duration of 25 h, all obtained X-ray diffraction patterns have a diffuse shape characteristic of amorphous materials. The absorption spectra of all series B glasses also do not change during this secondary heat treatment, both for the bands related to thulium and holmium ions. However, when the temperature increases to 360 °C, the diffraction patterns corresponding to samples B3 and B4 with a secondary heat treatment time of more than 30 h show the appearance of several peaks indicating the formation of a crystalline phase, see Figure 12. Positions of the observed diffraction peaks, as in the case of series A, correspond

to a crystal structure with space group symmetry $Fm\bar{3}m$ and indicate the cubic phase of β -PbF₂. The unit cell parameter of this phase increases slightly with increasing holmium oxide concentration [22].

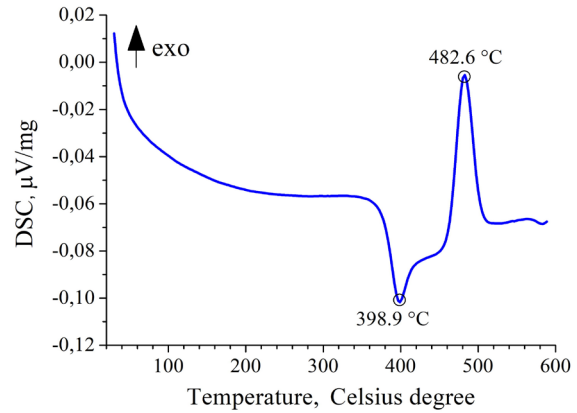


Figure 11 – Differential scanning calorimetry curve of glass series B

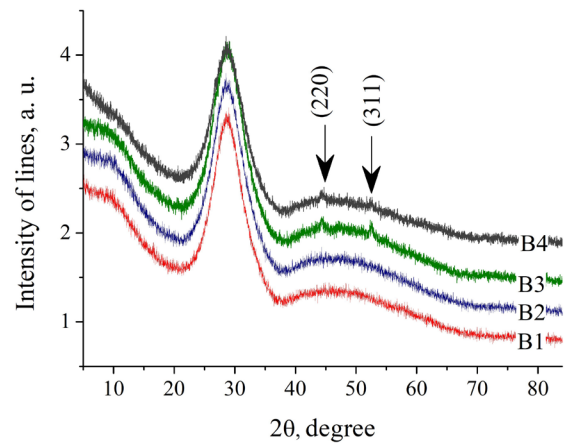


Figure 12 – Diffraction patterns of heat-treated glasses of series B at 350 °C/30h + 360 °C/50h

Analysis of the absorption spectra of samples B3 and B4 during the formation of a crystalline phase in them shows that the band in the region of 1700 nm, which corresponds to the $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ transition of Tm^{3+} ions, undergoes a change. In the spectral region of 2000 nm, corresponding to the $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ transition, no significant changes are observed. To quantitatively analyze changes in the absorption spectra of series B glasses, a formula similar to formula (1) was used:

$$k_{abs}(\lambda) = \sigma_{Tm}^{gl}(\lambda) N_{Tm} X_1 + \sigma_{Tm}^{cr}(\lambda) N_{Tm} X_2 + \sigma_{Ho}^{gl}(\lambda) N_{Ho} X_3 + \sigma_{Ho}^{cr}(\lambda) N_{Ho} X_4. \quad (2)$$

By varying the parameters $X_{i,i} = 1, 2, 3$ and 4, the calculated absorption spectrum was fitted to the experimentally obtained one. Figure 13 shows examples of such fitting.

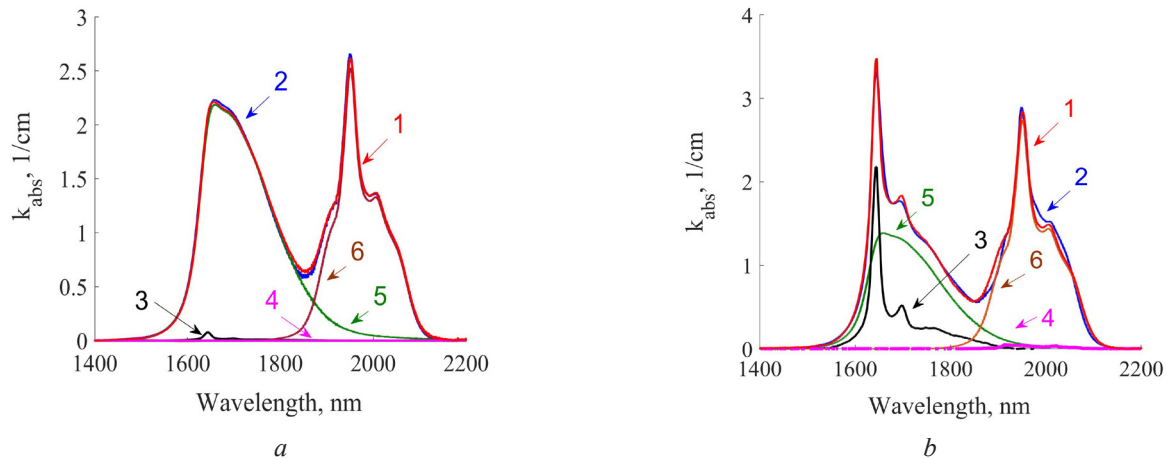


Figure 13 – Absorption spectrum of glass B4 with secondary heat treatment at 350 °C/25h (a) and glass B4 with secondary heat treatment at 350 °C/30h + 360 °C/50h (b). 1 – calculation; 2 – experiment; 3 – $\text{Tm}^{3+}:\text{PbF}_2$; 4 – $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$; 5 – $\text{Tm}^{3+}:\text{glass}$; 6 – $\text{Ho}^{3+}:\text{glass}$

Calculations using formula (2) revealed that the value of coefficient X_3 is close to one, and coefficient X_4 is close to zero for both B3 and B4 glass samples. This indicates that holmium ions under such conditions of secondary heat treatment do not enter the crystalline phase of series B glasses. However, it follows that an increase in the content of holmium oxides, starting from 0.84 mol %, promotes the entry of thulium ions into the crystalline phase of the resulting glass ceramics, see Figure 14.

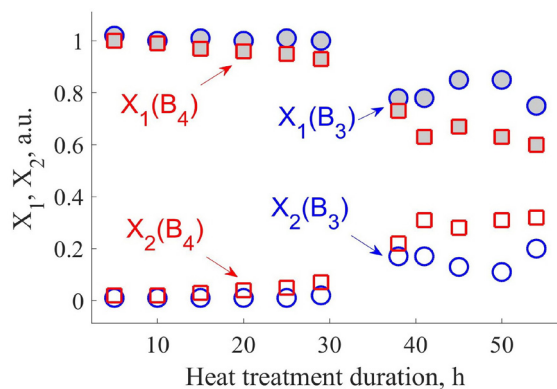


Figure 14 – Values of parameters X_1 and X_2 at different heat treatment times at 360 °C

An annealing duration of more than 40 h does not lead to a significant increase in the content of thulium ions in the crystalline phase. It should also be noted that glass ceramics of series B have better optical quality compared to glass ceramics of series A; the content of thulium ions in opaque areas with an annealing duration of 40 h or more is about 5 %.

Conclusion

It is shown that the analysis of lines in the absorption spectra corresponding to the transitions $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, (Tm^{3+}) and $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (Ho^{3+}), allows us to establish in what proportion thulium and holmium ions are distributed between the glass and crystalline, $\beta\text{-PbF}_2$, phases in the resulting glass ceramics and find the corresponding concentrations of impurity ions. It was established that an increase in the content of holmium oxide in the thulium and holmium co-doped original glass promotes the entry of thulium ions into the crystalline phase, while no spectroscopic manifestations of the entry of holmium ions themselves into the crystalline phase were detected. In general, such a spectroscopic method can be used to study glass ceramics with other ions of rare earth elements.

References

- Hayashi H, Hanada T. 1.4 μm band emission properties of Tm^{3+} ions in transparent glass ceramics containing PbF_2 nanocrystals for S-band amplifier. *Journal of Applied Physics*. 2001;89(2):1041-1045. DOI: 10.1063/1.1335645
- Tick PA, Borrelli NF, Cornelius LK, Newhouse MA. Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications. *Journal of Applied Physics*. 1995;78(11):6367-6374. DOI: 10.1063/1.360518
- Goncalves MC, Santos LF, Almeida RM. Rare-earth-doped transparent glass ceramics. *Comptes Rendus Chimie*. 2002;5(12):845-854. DOI: 10.1016/S1631-0748(02)01457-1

4. Tick PA, Borrelli NF, Reaney IM. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials. *Optical Materials*. 2000;15(1):81-91.
DOI: 10.1016/S0925-3467(00)00017-3
5. Mattarelli M, Tikhomirov VK, Seddon AB, Montagna M, Moser E, Chiasera A, Chaussedent S, Nunzi Conti G, Pelli S, Righini GC, Zampedri L, Ferrari M. Tm^{3+} -activated transparent oxy-fluoride glass-ceramics: structural and spectroscopic properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004;345&346:354-358.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.043
6. De Pablos-Martin A, Patzig C, Hoche T, Duran A, Pascual MJ. Distribution of thulium in Tm^{3+} -doped oxy-fluoride glasses and glass-ceramics. *CrystEngComm*. 2013;15:6979-6985. **DOI:** 10.1039/C3CE40731D
7. Hirao K, Tanaka K, Makita M, Soga N. Preparation and optical properties of transparent glassceramics containing $\beta\text{PbF}_2\text{:Tm}^{3+}$. *Journal of Applied Physics*. 1995;78:3445-3450. **DOI:** 10.1063/1.359975
8. Tikhomirov VK, Furniss D, Seddon AB, Reaney IM, Beggiora M, Ferrari M, Montagna M, Rolli R. Fabrication and characterization of nanoscale, Er^{3+} -doped, ultratransparent oxy-fluoride glass ceramics. *Applied Physics Letters*. 2002;81(11):1937-1939.
DOI: 10.1063/1.1497196
9. Samson BN, Tick PA, Borrelli NF. Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier. *Optics Letters*. 2001;26(3):145-147.
DOI: 10.1364/OL.26.000145
10. Vilejshikova EV, Loiko PA, Rachkovskaya GE, Zakharevich GB, Yumashev KV. Up-conversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics with $\text{PbF}_2\text{:}(\text{Yb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{RE}^{3+})$ (RE = Tm, Ho, OR Er) nanocrystals. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2016;83(5):723-729.
DOI: 10.1007/s10812-016-0354-6
11. Yasukevich AS, Kuleshov NV, Rachkovskaya GE, Zakharevich GB, Trusova EE. The entry of thulium ions into the crystalline and glass phases in oxyfluoride glass ceramics, Proceedings of the 13th International Scientific and Technical Conference, Instrument Engineering 2020, Minsk, November 18-20, 2020. Belarusian National Technical University; editor: O.K. Gusev [and others]. Minsk, 2020;334-336.
12. Demesh MP, Gusakova NV, Yasukevich AS, Kuleshov NV, Grigor'ev SV, Krot YA, Kosmyna MV, Shekhovtsov AN. Application of Fuchtbauer-Ladenburgh equation and reciprocity method for determination of emission cross sections of Nd doped laser media. *Devices and Methods of Measurements*. 2015;6(2):211-219. (In Russ.).
13. Walsh BM, Barnes NP, Reichle DJ, Jiang S. Optical properties of Tm^{3+} ions in alkali germanate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006;352:5344-5352.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.029
14. Seshadri M, Ferencz Junior JAP, Ratnakaram YC, Barbosa LC. Spectroscopic properties of Ho^{3+} , Tm^{3+} and $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped tellurite glasses for fiber laser applications. *Fiber Lasers XI: Technology, Systems, and Applications*. 2014;8961, 896139 (pp. 1-10).
DOI: 10.1117/12.2036876
15. Yin JG, Hang Y, He XH, Zhang LH, Zhao CC, Ma E, Gong J, Zhang PG. Transition intensities and excited state relaxation dynamics of Tm^{3+} in $\text{Tm}:\text{PbF}_2$ crystal. *Laser Physics*. 2012;22(3):609-613.
DOI: 10.1134/S1054660X12030279
16. Li Y, Zhao L, Fu Y, Shi Y, Zhang X, Yu H. Cubic to tetragonal phase transition of Tm^{3+} doped nanocrystals in oxyfluoride glass ceramics. *AIP Advances*. 2016;6:025001 (pp. 1-7).
DOI: 10.1063/1.4941442
17. Zhang P, Yin J, Zhang B, Zhang L, Hong J, He J, Hang Y. Intense 2.8 μm emission of Ho^{3+} doped PbF_2 single crystal. *Optics Letters*. 2014;39(13):3942-3945.
DOI: 10.1134/S1054660X12030279
18. Zhang P, Wan Y, Yin J, Zhang L, Liu Y, Hong J, Ning K, Chen Z, Wang X, Shi C, Hang Y. Low-phonon $\text{PbF}_2\text{:Tm}^{3+}$ -doped crystal for 1.9 μm lasing. *Laser Physics Letters*. 2014;11:115802 (5 pp.)
DOI: 10.1088/1612-2011/11/11/115802
19. Zhang P, Zhang L, Hong J, Wang Y, Chen G, Chen Z, Wang X, Shi C, Hang Y. Spectroscopic properties of Ho^{3+} -doped PbF_2 single crystal for 2 μm lasers. *Optical Materials*. 2015;46:389-392.
DOI: 10.1016/j.optmat.2015.04.053
20. Yasukevich AS, Rachkovskaya GE, Zakharevich GB, Trusova EE, Kornienko AA, Dunina EB, Kisel VE, Kuleshov NV. Spectral-luminescence properties of oxyfluoride lead-silicate-germanate glass doped with Tm^{3+} ions. *Journal of Luminescence*. 2021;229:117667(1-8). **DOI:** 10.1016/j.jlumin.2020.117667
21. Kolda TG, Lewis RM, Torczon V. Optimization by Direct Search: New Perspectives on Some Classical and Modern Methods, *SIAM REVIEW*. 2003;45(3):385-482. **DOI:** 10.1137/S0036144502428893
22. Dyussembekova S, Trusova E, Kichanov S, Podbolotov K, Kozlenko D. A Study of PbF_2 Nanoparticles Crystallization Mechanism in Mixed Oxyde-Fluoride Glasses, *Ceramics*. 2023;6:1508-1516.
DOI: 10.3390/ceramics6030093

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-60-67

Determination of Crack Resistance of the Cover and Slide Glass by Indentation Method with the Visualization Using Atomic Force Microscopy

V.A. Lapitskaya, T.A. Kuznetsova, S.A. Chizhik

¹A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science of Belarus,
P. Brovki str, 15, Minsk 220072, Belarus

²Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus

Received 29.01.2024

Accepted for publication 06.03.2024

Abstract

Crack resistance of two types of glass was studied – cover glass (0.17 mm thick) and slide glass (2 mm thick) using an improved technique through the use of the probe methods, which makes it possible to increase the accuracy of determining the crack resistance of glass. Colorless silicate glass was used. Crack resistance was determined by the Vickers pyramid indentation method. Microstructure of glasses surface and deformation region after indentation were studied using an atomic force microscope. Mechanical properties of glasses were determined by nanoindentation. Surface relief of a glass slide is rougher than that one of a cover glass. Roughness R_z for a cover glass is less than for a slide glass. Specific surface energy value of 0.26 N/m is higher for the slide glass compared to the coverslip. One elastic modulus value E of the cover glass is 48 GPa, and that one of the slide glass is 58 GPa. The microhardness value H is almost the same for by the glasses and amounts to 6.7 GPa for a slide glass and 6.4 GPa for a cover glass. Atomic force microscope images of deformation region after indentation with a Vickers pyramid show that the first cracks appear at a load of 1 N on the slide glass, and at 2 N on the cover glass. At a load of 3 N, the cover glass is destroyed. Based on the results of crack resistance calculations it was found that critical stress intensity coefficient K_{IC} values are $1.42 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for a glass slide, and $1.10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for a cover glass.

Keywords: cover glass, slide glass, crack resistance, indentation method, atomic force microscopy

Адрес для переписки:

Лапцкая В.А.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, г. Минск 220072, Беларусь
e-mail: vasilinka.92@mail.ru

Address for correspondence:

Lapitskaya V.A.
A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
P. Brovki str., 15, Minsk 220072, Belarus
e-mail: vasilinka.92@mail.ru

Для цитирования:

Lapitskaya V.A., Kuznetsova T.A., Chizhik S.A.
Determination of Crack Resistance of the Cover and Slide
Glass by Indentation Method with the Visualization Using
Atomic Force Microscopy.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 60–67.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-60-67

For citation:

Lapitskaya V.A., Kuznetsova T.A., Chizhik S.A.
Determination of Crack Resistance of the Cover and Slide
Glass by Indentation Method with the Visualization Using
Atomic Force Microscopy.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):60–67.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-60-67

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-60-67

Определение трещиностойкости покровного и предметного стекла методом индентирования с визуализацией методом атомно-силовой микроскопии

В.А. Лапицкая^{1,2}, Т.А. Кузнецова^{1,2}, С.А. Чижик^{1,2}

¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, г. Минск 220072, Беларусь

²Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь

Поступила 29.01.2024

Принята к печати 06.03.2024

Проведены исследования трещиностойкости стекла двух видов – покровного (толщина 0,17 мм) и предметного (толщина 2 мм) по усовершенствованной методике за счёт применения зондовых методов, позволяющих повысить точность определения трещиностойкости стекла. Использовали бесцветное силикатное стекло. Трещиностойкость определяли методом индентирования пирамидой Виккерса. Микроструктуру поверхности стекла и область деформации после индентирования исследовали на атомно-силовом микроскопе. Механические свойства стекла определяли методом наноиндентирования. Рельеф поверхности у предметного стекла более шероховаты по сравнению с покровным стеклом. Шероховатость R_z у покровного стекла меньше по сравнению с предметным. Удельная поверхностная энергия 0,26 Н/м выше у предметного стекла по сравнению с покровным. Модуль упругости E у покровного стекла составляет 48 ГПа, у предметного – 58 ГПа. Микротвёрдость практически совпадает и составляет 6,7 ГПа у предметного стекла и 6,4 ГПа у покровного. На АСМ изображениях области деформации после индентирования пирамидой Виккерса установлено, что первые трещины появляются при нагрузке 1 Н на предметном стекле, а на покровном – при 2 Н. При нагрузке 3 Н покровное стекло разрушается. По результатам расчёта трещиностойкости установлено, что критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} для предметного стекла равен $1.42 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, а K_{IC} для покровного стекла равен $1.10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Ключевые слова: покровное стекло, предметное стекло, трещиностойкость, метод индентирования, атомно-силовая микроскопия

Адрес для переписки:

Лапицкая В.А.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, г. Минск 220072, Беларусь
e-mail: vasilinka.92@mail.ru

Address for correspondence:

Lapitskaya V.A.
A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
P. Brovki str., 15, Minsk 220072, Belarus
e-mail: vasilinka.92@mail.ru

Для цитирования:

Lapitskaya V.A., Kuznetsova T.A., Chizhik S.A.
Determination of Crack Resistance of the Cover and Slide
Glass by Indentation Method with the Visualization Using
Atomic Force Microscopy.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 60–67.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-60-67

For citation:

Lapitskaya V.A., Kuznetsova T.A., Chizhik S.A.
Determination of Crack Resistance of the Cover and Slide
Glass by Indentation Method with the Visualization Using
Atomic Force Microscopy.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):60–67.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-60-67

Introduction

Glass is a material which is widely used in everyday life, various technologies, medicine, and microelectronics. However, the glass is a very fragile material. Mechanical properties (including the crack resistance) of the glass may change depending on its composition [1–5]. Internal stresses [6] and glass thickness of the product can also affect to the crack resistance. Glass deformation under load occurs in different ways: from the crack's formation (in which the integrity of the glass as a product is still preserved) to the complete destruction (this is the destruction of the product into parts) [7–9]. The most common method for determining crack resistance is the indentation method [2, 3, 5, 10]. The crack resistance varies from 0.38 to 1.79 MPa·m^{1/2} depending on the composition of the glass [2, 10]. Previously, in [11–13], an improved method for determining crack resistance by the indentation method was described through the use of high-precision probe methods (atomic force microscopy and nanoindentation). This makes it possible to increase the accuracy of determining the crack resistance of brittle solid materials.

The aim of the work was to determine the crack resistance of two types of glass (cover glass and slide glass) using the indentation method with visualization of the deformation area using atomic force microscopy and determination of the mechanical properties by nanoindentation.

Experimental details

Slide glass and cover glass were used for the study. Slide glass type is: colorless silicate glass (according to TU 9464-012-52876859-2014), dimensions 26×26±1.0 mm, thickness 2±0.2 mm. Cover glass type is: colorless silicate glass (according to TU 9464-012-52876859-2014), dimensions 18×18±1.0 mm, glass thickness 0.17±0.02 mm.

The determination of the crack resistance was conducted using the indentation method [11–14]. Indentation imprints were performed on a PMT-3 microhardness tester (LOMO, St. Petersburg, Russia). A Vickers tip was used as an indenter. The load on the indenter varied from 0.01 to 5.0 N. Three indentations were performed at each load.

Structure of the glass surface, topography of the indentation imprints and formed cracks on the glass were determined using a Dimension FastScan atomic force microscope (AFM) (Bruker, USA) in Peak-Force QNM mode. The standard silicon cantilevers

of the NSC-11 type (Mikromasch, Tallinn, Estonia) were used. The radius of the probe tip is 25 nm and the console stiffness is 6.1 N/m.

Microhardness H , elastic modulus E and deformation η (plastic and elastic deformation) of the glass were determined using a Hysitron 750 Ubi nanoindenter (NI) (Bruker, USA) [15]. A Berkovich diamond indenter with a curvature radius of 60 nm was used. During nanoindentation, the deformation curves are continuously recorded. As a result, data on the applied load and the corresponding the indentation depth are obtained in the form of the dependence function $F = f(h)$. On each sample, 9 indentations were performed with a constant load of 5 mN. Microhardness and elastic modulus were also determined depending on the depth. In this case, the load varied from 0.2 to 10 mN.

The elastic recovery η_{elast} and plastic deformation η_{plast} were calculated from the shape of the stress-strain curves $F = f(h)$ [16]. The mechanical energy W_{total} performed during indentation is only partly spent on the plastic energy W_{plast} [16]. When the applied load is removed, part of the energy (elastic recovery energy W_{elast}) is released. Relation (1) contains information characterizing the plastic properties of the test sample:

$$\eta_{elast} = \frac{W_{elast}}{W_{total}}, \quad (1)$$

where $W_{total} = W_{elast} + W_{plast}$.

The plastic component is equal to:

$$\eta_{plast} = (1 - \eta_{elast}) \cdot 100\%. \quad (2)$$

To determine critical stress intensity coefficient K_{IC} , the following formulas were used [11–13]:

$$K_{IC} = 0.035 \left(\frac{l}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{H}{E\Phi} \right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{Ha^{\frac{1}{2}}}{\Phi} \right); \quad (3)$$

$$K_{IC} = 0.129 \left(\frac{c}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{H}{E\Phi} \right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{Ha^{\frac{1}{2}}}{\Phi} \right), \quad (4)$$

where P is the load on the indenter, N ; l is the crack length near the indentation imprint, m (Figure 1); c is the crack length from the center of the indentation imprint, m; a is the length semi-diagonal of the indentation imprint, m (Figure 1); H is the microhardness, GPa; E is the elastic modulus, GPa; Φ is a constant, an indicator of the bond reaction in the crystal lattice, $\Phi \approx 3$. The c/a ratio must be determined to select the formula. If $c/a \leq 2.5$, then

Palmquist cracks (Figure 1) form in the sample and the calculation is carried out according to formula (3) [12, 17, 18]; if $c/a > 2.5$, then median cracks (Figure 1) form in the sample and the calculation is carried out using formula (4) [12, 17, 18]. Formulas (3) and (4), as already shown in [12], were chosen for calculation as the most reliable. The values of H and E obtained by the NI method were used as microhardness and elastic modulus in K_{IC} calculations.

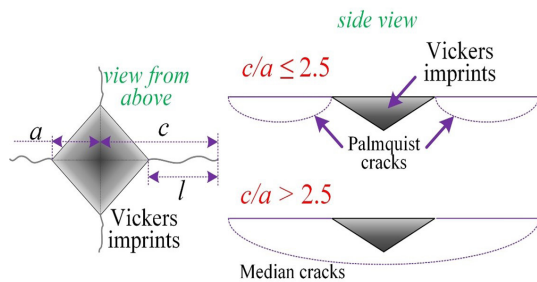
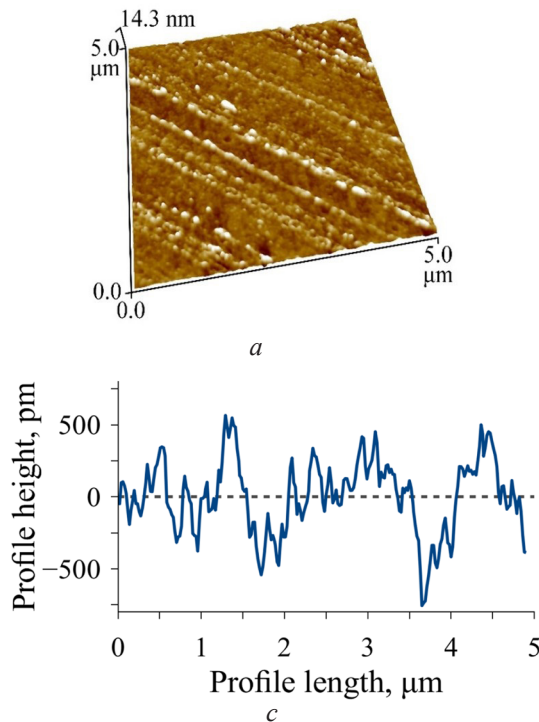


Figure 1 – Indentation imprint with indication of cracks and them type

Results and discussion

AFM-images with the surface profiles of the cover and slide glass are shown in Figure 2. On the surface of the cover glass and slide glass there are stripes oriented in the same direction. The surface relief of the slide is slightly more developed than that of the cover glass (Figure 2b). The surface roughness



of the slide glass and cover glass they are close in terms of values (Table 1). Only the roughness R_z of the cover glass is lower compared to the slide glass. Specific surface energy for the slide glass (0.26 N/m) is higher compared to the cover glass (0.08 N/m).

Table 1

Roughness (R_a , R_q , R_z) and specific surface energy γ of glass

Glass type	R_a , nm	R_q , nm	R_z , nm	γ , N/m
Slide glass	1.24 ± 0.06	1.58 ± 0.08	3.51 ± 0.18	0.08 ± 0.01
Cover glass	1.06 ± 0.05	1.57 ± 0.08	2.64 ± 0.13	0.26 ± 0.01

Mechanical properties of two types of glass were studied under constant (Table 2) and increasing load (Figure 3) by the nanoindentation method.

Table 2

Mechanical properties of glass

Glass type	E , GPa	H , GPa	η_{plast} , %	η_{elast} , %
Slide glass	58 ± 3	6.7 ± 0.2	37.8 ± 5.7	62.2 ± 9.3
Cover glass	48 ± 1	6.4 ± 0.2	33.7 ± 5.1	66.3 ± 9.9

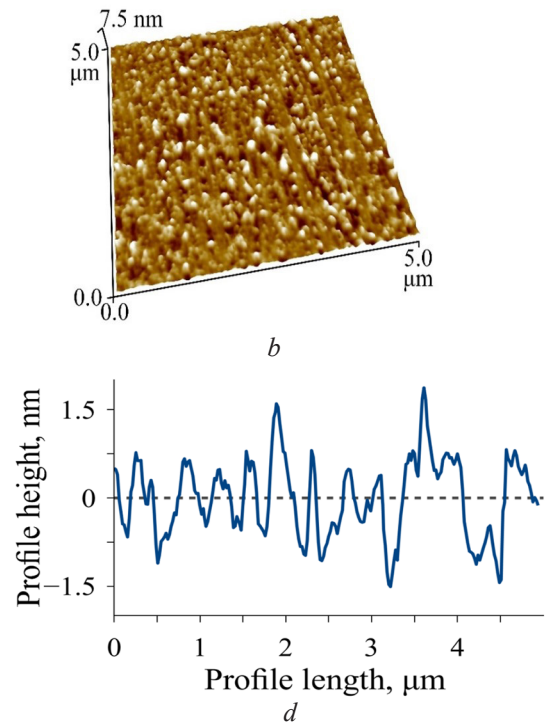


Figure 2 – Atomic force microscope images of the cover glass (a) and slide glass (b) (in a field of $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) with surface profiles (c, d)

Based on the study results of the mechanical properties of glasses at a load of 5 mN (Table 2), it was found that the elastic modulus E of the cover glass is 48 ± 1 GPa, and that of the slide glass is 58 ± 3 GPa. Microhardness H is almost the same and amounts to 6.7 ± 0.2 GPa for the slide glass and 6.4 ± 0.2 GPa for the cover glass. Mechanical properties values are lower than those of pristine silica glass and fully densified silica glass [19]. Microhardness practically coincides with the values in [20]. It can be said that the composition of the glass can significantly affect the mechanical properties and, subsequently, the strength characteristics of the glass.

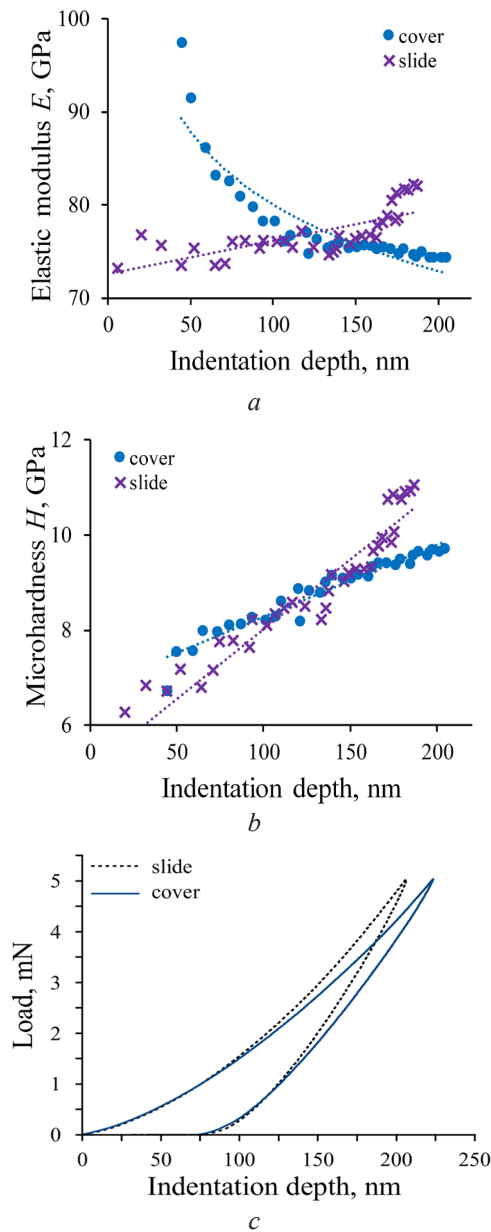


Figure 3 – Dependences of elastic modulus (a) and microhardness (b) on indentation depth and indentation curves (c) on the slide glass and cover glass

When studying microhardness H with increasing load (from 0.2 to 10 mN), it was found that the values are almost the same for both glasses (Figure 3b). Elastic modulus E of the slide glass at small depths (up to 70 nm) practically does not change, and then increases to 80–85 GPa (Figure 3a). For the cover glass, the elastic modulus decreases with increasing depth from 50 to 100 nm. After depth 100 nm, the elastic modulus remains virtually unchanged – 73–75 GPa. Plastic deformation of the slide glass is higher than that of a cover glass and amounts to 37.8 % and 33.7 %, respectively (Table 2, Figure 3c).

Morphology of the indentation imprints on the glasses surface has been studied after studying the surface morphology of the glasses and mechanical properties. It has been established first cracks appear at a load of 1 N on the slide glass, and on a cover glass – at 2 N using the AFM method. Cracks (Figure 4), which appear parallel to the edges of the imprint at low loads (up to 1 N), are breaks, not cracks [2]. These breaks initiate the appearance of the radial cracks when large loads are applied [2]. The structure of the deformation area is similar to the structure in [2, 7, 21, 22]: there are imprints on the glass surface with breaks along the verges of the imprint and cracks spreading from the corners of the imprint.

Also, from the AFM images, the diagonals length d and the indentations depth h for the slide and cover glasses were determined (Figure 5). For both the slide and cover glass, the values of h and d are almost the same up to a load of 2 N. Cover glass is destroyed at a load of 3 N (Figure 5b). The c/a ratio for the cover and slide glasses is given in Table 3.

Table 3

c/a ratio for slide glass and cover glass

Load, N	c/a	
	Slide glass	Cover glass
1	1.3 ± 0.1	–
2	2.0 ± 0.2	2.2 ± 0.2
3	2.1 ± 0.2	destruction
5	2.2 ± 0.2	destruction

It is established that $c/a \leq 2.5$ and Palmquist cracks form in the glasses (Table 3). The critical fracture intensity coefficient K_{IC} should be calculated using formula (3).

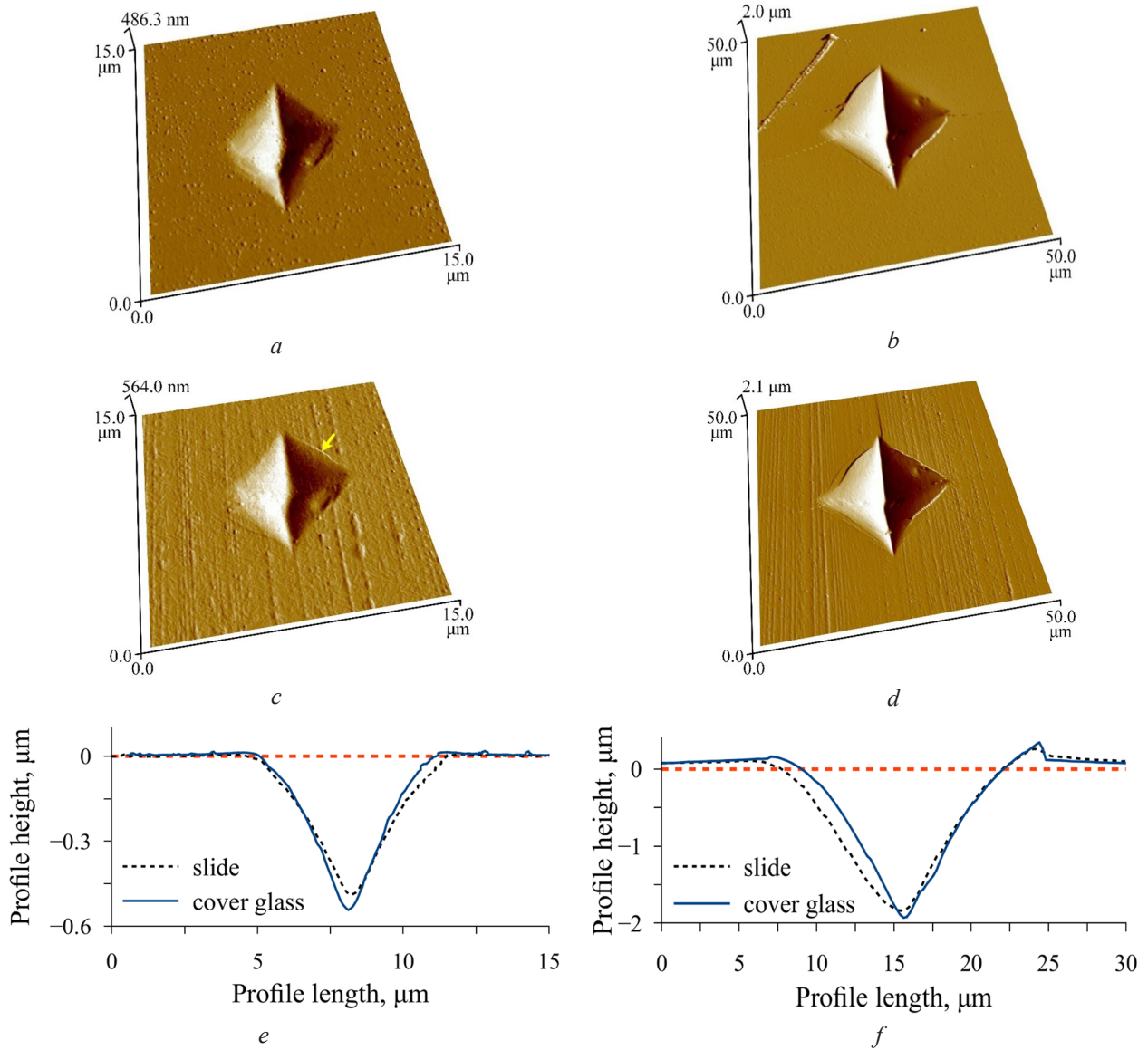


Figure 4 – Atomic force microscope images of the indentation imprints on the surface of a cover glass (a, b) and slide glass (c, d) at 0.01 N (a, c, e) and 2 N (b, d, f) and their profiles

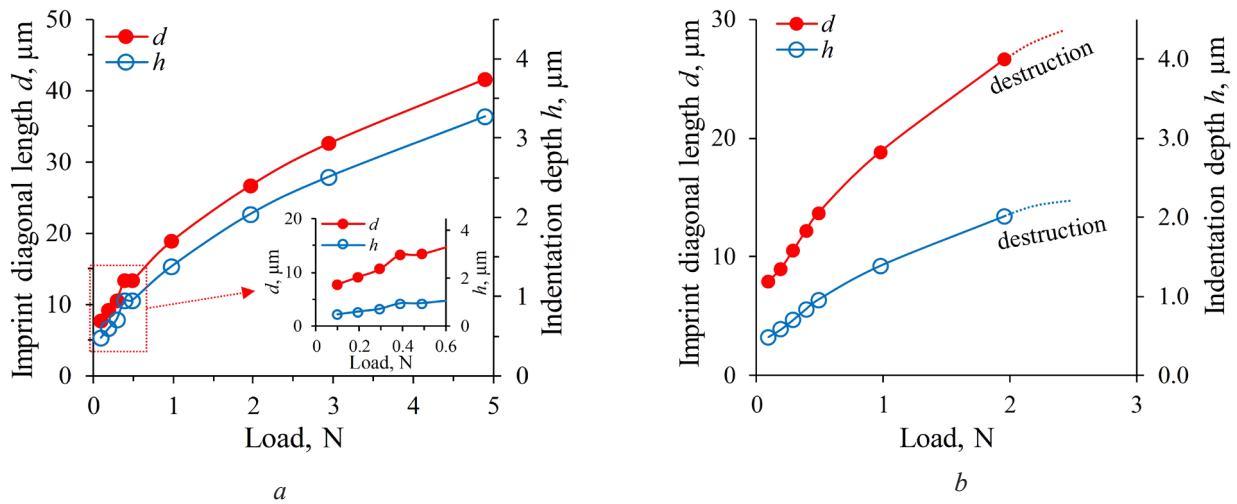


Figure 5 – Dependence of the diagonal length and indentation depth on the load for slide glass (a) and cover glass (b)

According to the calculation results, it was found that K_{IC} for the slide glass is equal to $1.42 \pm 0.03 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, and K_{IC} for a cover glass is $1.10 \pm 0.05 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. The K_{IC} values obtained in this work are close to the values in [10] for silicon oxynitride glasses and B_2O_3 -based glasses.

The destruction of the cover glass under a load of 3 N is associated with its smaller thickness compared to the slide glass. Thus, the glass thickness can influence the value of the fracture toughness: the thinner the glass, the lower its breaking force.

Conclusion

The crack resistance of two types of glass (slide glass and cover glass) was determined using an improved indentation method. The used of probe methods (atomic force microscopy and nanoindentation), which allowed it possible to accuracy increase of determining the crack resistance of glass. Colorless silicate glass was used.

Using a Vickers pyramid was carried out indentation. The deformation area was visualized using atomic force microscopy. The mechanical properties of glasses were determined by nanoindentation (at a constant load and with increasing load).

Based on atomic force microscopy images, it was established that there are stripes oriented in the same direction on the surface of the cover glass and slide glass. The surface relief of a slide glass is slightly more developed than that of a cover glass. The specific surface energy is higher for the slide glass (0.26 N/m) compared to the cover glass (0.08 N/m). The elastic modulus E of the cover glass is 48 GPa, and that of the slide glass is 58 GPa. The microhardness H is almost the same and is 6.7 GPa for the slide glass and 6.4 GPa for the cover glass. The elastic modulus E of the slide glass at small depths (up to 70 nm) practically does not change, and then it increases to 80–85 GPa. For a cover glass, the elastic modulus decreases with increasing depth up to 100 nm, and then remains virtually unchanged (73–75 GPa).

Atomic force microscopy images of the deformation area after indentation with a Vickers pyramid show that the first cracks appear at a load of 1 N on the slide glass, and at 2 N – on the cover glass. The cover glass is destroyed at a load of 3 N. The diagonals length d and the indentations depth h for the slide and cover glasses are practically the same up to a load of 2 N. It was found that Palmquist cracks form on glass of both types during indentation. The crack

resistance K_{IC} for a slide glass is $1.42 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, and for a cover glass is $1.10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Acknowledgments

This research was supported by the grant of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research BRFFR No. T22M-006, as part of the assignment No. 2.3 SPSR “Energy and nuclear processes and technologies”.

References

1. Yingtian Yu, Mengyi Wang, N.M. Anoop Krishnan, Morten M. Smedskjaer, K. Deenamma Vargheese, John C. Mauro, Magdalena Balonis, Mathieu Bauchy. Hardness of silicate glasses: Atomic-scale origin of the mixed modifier effect. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018;489:16–21.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.015
2. Sellappan P, Rouxel T, Celarie F, Becker E, Houizot P, Conradt R. Composition dependence of indentation deformation and indentation cracking in glass. *Acta Materialia*. 2013;61:5949–5965.
DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.034
3. Tanguy Rouxel, Satoshi Yoshida. The fracture toughness of inorganic glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017;100(10):4374–4396.
DOI: 10.1111/jace.15108
4. Robert F. Cook, George M. Phar. Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990;73(4):787–817.
DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05119.x
5. Ishikawa H, Shink N. Critical Load for Median Crack Initiation in Vickers Indentation of Glasses. *Communications of the American Ceramic Society*. 1982;65(8):c124–c127.
DOI: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10496.x
6. Chuchai Anunmana, Kenneth J. Anusavice, John J. Mecholsky Jr. Residual stress in glass: Indentation crack and fractography approaches. *Dental Materials*. 2009;25:1453–1458. **DOI:** 10.1016/j.dental.2009.07.001
7. Satoshi Yoshida, Mitsuo Kato, Akiko Yokota, Shohei Sasaki, Akihiro Yamada, Jun Matsuoka, Naohiro Soga, Charles R. Kurkjian. Direct observation of indentation deformation and cracking of silicate glasses. *Journal of Materials Research*. 2015;30(15):2291–2299.
DOI: 10.1557/jmr.2015.214
8. Jingjing Chen, Jun Xu, Bohan Liu, Xuefeng Yao, Yibing Li. Quantity Effect of Radial Cracks on the Cracking Propagation Behavior and the Crack Morphology, *PLoS ONE*. 2014;9(7):e98196 p.
DOI: 10.1371/journal.pone.0098196

9. Hagan JT. Cone cracks around Vickers indentations in fused silica glass. *Journal of Materials Science*. 1979;14:462–466. **DOI:** 10.1007/BF00589840
10. Tanguy Rouxel. Fracture surface energy and toughness of inorganic glasses. *Scripta Materialia*. 2017;137:109–113.
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.05.005
11. Lapitskaya VA, Kuznetsova TA, Chizhik SA, Warcholinski B. Methods for Accuracy Increasing of Solid Brittle Materials Fracture Toughness Determining. *Devices and Methods of Measurements*. 2022;13(1):40–49. **DOI:** 10.21122/2220-9506-2022-13-1-40-49
12. Lapitskaya VA, Kuznetsova TA, Khudoley AL, Khabarava AV, Chizhik SA, Aizikovich SM, Sadyrin EV. Influence of polishing technique on crack resistance of quartz plates. *International Journal of Fracture*. 2021;231(1):61–77.
DOI: 10.1007/s10704-021-00564-5
13. Lapitskaya VA, Kuznetsova TA, Khabarava AV, Chizhik SA, Aizikovich SM, Sadyrin EV, Mitrin BI, Weifu Sun. The use of AFM in assessing the crack resistance of silicon wafers of various orientations. *Engineering Fracture Mechanics*. 2022;259:107926.
DOI: 10.1016/j.engfracmech.2021.107926
14. Lapitskaya VA, Kuznetsova TA, Chizhik SA. Influence of Temperature from 20 to 100 °C on Specific Surface Energy and Fracture Toughness of Silicon Wafers. *Devices and Methods of Measurements*. 2023;14(4):161–172. **DOI:** 10.21122/2220-9506-2023-14-4-161-172
15. Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. 2004;19(1):3–20.
16. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method: ISO 14577-1:2015. – Introduct. 29.07.2015. Dublin: The National Standards Authority of Ireland, 2015. – 54 p.
17. Golovin YuI. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A review. *Physics of the Solid State*. 2008;50(12):2205–2236.
18. Niihara K, Morena R, Hasselman DPH. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters*. 1982;1:13–16.
19. Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*. 1983;2:221–223.
20. Keryvin V, Hoang VH, Shen J. Hardness, toughness, brittleness and cracking systems in an iron-based bulk metallic glass by indentation. *Intermetallics*. 2009;17:211–217.
DOI: 10.1016/j.intermet.2008.08.017 211–217
21. Yoshinari Kato, Hiroki Yamazaki, Satoshi Yoshida, Jun Matsuoka. Effect of densification on crack initiation under Vickers indentation test. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010;356:1768–1773.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.015
22. Akio Koike, Shusaku Akiba, Takahiro Sakagami, Kazutaka Hayashi, Setsuro Ito. Difference of cracking behavior due to Vickers indentation between physically and chemically tempered glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012; 358:3438–3444.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.020
23. Yoshinari Kato, Hiroki Yamazaki, Satoru Itakura, Satoshi Yoshida, Jun Matsuoka. Load dependence of densification in glass during Vickers indentation test. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2011;119(2):110–115. **DOI:** 10.2109/jcersj2.119.110

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

Калибровка состава низколегированных сталей интервальным методом частичных наименьших квадратов по эмиссионным спектрам низкого разрешения с коррекцией базовой линии

М. В. Бельков¹, К.Ю. Кацалап¹, М.А. Ходасевич¹, Д.А. Королько¹, А.В. Асеев²

¹Институт физики Национальной академии наук Беларуси,
пр-т Независимости, 68, г. Минск 220072, Беларусь

²Университет информационных технологий, механики и оптики,
пр-т Кронверкский, 49А, г. Санкт-Петербург 197101, Россия

Поступила 21.11.2023

Принята к печати 30.01.2024

Экспрессное определение элементного состава сталей и сплавов на основе железа является актуальной задачей, для решения которой может применяться лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. Недостатком одно- или многопараметрических решений этой задачи является их полуколичественный характер. Целью работы являлась разработка количественных многопараметрических калибровок концентраций набора химических элементов, достаточного для проведения идентификации низколегированных сталей по эмиссионным спектрам низкого разрешения. Для построения калибровок применялся многопараметрический метод частичных наименьших квадратов. Уменьшение влияния избыточности широкополосных эмиссионных спектров на результаты количественного анализа достигалось путём поиска комбинации движущихся окон, содержащих на одну спектральную переменную больше, чем оптимальное количество латентных переменных для широкополосной многопараметрической модели. Также для повышения точности калибровок использовалась коррекция базовой линии с помощью адаптивного метода наименьших квадратов со штрафом и итеративным пересчётом весов. По лазерным эмиссионным спектрам 65 эталонных образцов низколегированных сталей, зарегистрированным в диапазоне длин волн 172–507 нм со спектральным разрешением 0,5 нм и шагом 0,1 нм, получены калибровки концентрации углерода со среднеквадратичным отклонением не хуже 0,059 % в диапазоне до 0,8 %, марганца – 0,02 % и 2,0 %, соответственно, хрома – 0,009 % и 1,0 %, кремния – 0,021 % и 1,2 %, никеля – 0,04 % и 0,8 %, меди – 0,019 % и 0,5 %, ванадия и титана – 0,005 % без ограничения диапазона. Полученные многопараметрические модели являются количественными для указанных элементов, что позволяет определять сорт исследуемых сталей экспрессным образом на производстве или при их вторичной переработке.

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, многопараметрическая калибровка, метод частичных наименьших квадратов, низколегированные стали

Адрес для переписки:

Ходасевич М.А.

Институт физики НАН Беларуси,
пр-т Независимости, 68, г. Минск 220072, Беларусь
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Address for correspondence:

Khodasevich M.A.

Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
Nezavisimosti Ave., 68, Minsk 220072, Belarus
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Для цитирования:

М.В. Бельков, К.Ю. Кацалап, М.А. Ходасевич,
Д.А. Королько, А.В. Асеев.
Калибровка состава низколегированных сталей интервальным
методом частичных наименьших квадратов по эмиссионным
спектрам низкого разрешения с коррекцией базовой линии.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 68–77.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

For citation:

Belkov MV, Catsalap KY, Khodasevich MA, Korolko DA, Aseev AV.
Calibration of the Composition of Low-Alloy Steels by the Interval
Partial Least Squares Using Low-Resolution Emission Spectra
with Baseline Correction.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):68–77. (In Russ.).
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

Calibration of the Composition of Low-Alloy Steels by the Interval Partial Least Squares Using Low-Resolution Emission Spectra with Baseline Correction

M.V. Belkov¹, K.Y. Catsalap¹, M.A. Khodasevich¹, D.A. Korolko¹, A.V. Aseev²

¹*Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
Nezavisimosti Ave., 68, Minsk 220072, Belarus*

²*Information Technologies, Mechanics and Optics University,
Kronverksky Ave., 49A, St. Petersburg 197101, Russia*

Received 21.11.2023

Accepted for publication 30.01.2024

Abstract

Express determination of the elemental composition of steels and iron-based alloys is an urgent problem. Laser induced breakdown spectroscopy can be applied for its decision. The disadvantage of single- and multivariate modeling the elemental composition of steels is the semi-quantitative accuracy of the models. The aim of the study was developing quantitative multivariate calibrations of the concentrations of a set of chemical elements sufficient to identify low-alloy steels using low-resolution emission spectra. The multivariate partial least squares method was used to create the calibrations. Reducing the effect of redundancy of wideband emission spectra on the results of quantitative analysis was achieved by searching combination moving window containing one spectral variable more than the optimal number of latent variables for the wideband multivariate model. Further improvement of calibration accuracy was achieved by using the adaptive iteratively reweighted penalized least squares algorithm for spectrum baseline correction. Based on the laser emission spectra of 65 reference samples of low-alloy steels registered in the wavelength range 172–507 nm with a spectral resolution of 0.5 nm and a step of 0.1 nm, the following calibration models were developed: for carbon concentration with a root mean square error 0.059 % in the range ≤ 0.8 %, for manganese – 0.02 % and 2.0 %, respectively, chromium – 0.009 % and 1.0 %, silicon – 0.021 % and 1.2 %, nickel – 0.04 % and 0.8 %, copper – 0.019 % and 0.5 %, vanadium and titanium – 0.005 % without range limitation. The obtained multivariate models are quantitative for eight elements. These models give the possibility to identify the grade of low-alloy steels in an express manner at the stages of production or recycling.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy, partial least squares, spectral variable selection, low-alloy steels

Адрес для переписки:

Ходасевич М.А.
Институт физики НАН Беларуси,
пр-т Независимости, 68, г. Минск 220072, Беларусь
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Address for correspondence:

Khodasevich M.A.
Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
Nezavisimosti Ave., 68, Minsk 220072, Belarus
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Для цитирования:

М.В. Бельков, К.Ю. Кацалап, М.А. Ходасевич,
Д.А. Королько, А.В. Асеев.
Калибровка состава низколегированных сталей интервальным
методом частичных наименьших квадратов по эмиссионным
спектрам низкого разрешения с коррекцией базовой линии.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 68–77.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

For citation:

Belkov MV, Catsalap KY, Khodasevich MA, Korolko DA, Aseev AV.
Calibration of the Composition of Low-Alloy Steels by the Interval
Partial Least Squares Using Low-Resolution Emission Spectra
with Baseline Correction.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):68–77. (In Russ.).
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

Введение

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (LIBS – *laser induced breakdown spectroscopy*) находит применение в разных областях науки и производства благодаря возможности реализации быстрого и эффективного качественного и количественного анализа элементного состава. Из широко используемых в промышленности сплавов особое практическое значение имеют стали и сплавы на основе железа. В зависимости от области применения сталей и сплавов, они должны иметь определённые физические, химические и технологические свойства, которые определяются добавками и примесями различных химических элементов. Например, углерод является основным элементом в сталях и сплавах на основе железа и определение его содержания является важной задачей для применения метода LIBS. По содержанию углерода стали классифицируются как низкоуглеродистые (до 0,25 %), среднеуглеродистые (до 0,3–0,6 %) и высокоуглеродистые (больше 0,8 %). Определение элементного состава сталей и сплавов на основе железа позволяет проводить контроль качества на производстве путём проверки соответствия содержания примесей и добавок требованиям стандартов и спецификаций и осуществлять классификацию при вторичной переработке. В большинстве практических приложений LIBS приводится классификация, подразумевающая проведение качественного анализа элементного состава объектов [1]. Недостатком работ, посвящённых созданию одно- или многопараметрических регрессионных моделей с применением LIBS, как правило, является их полуколичественный характер [2, 3]. В приближённом рассмотрении интенсивность излучения на длинах волн характеристических линий линейно зависит от концентрации химического элемента в исследуемом образце. Однако изменение состава образца, как правило, также влияет на взаимодействие излучения лазера с веществом и свойства (температура, однородность и др.) образующейся нестационарной плазмы, что приводит к отклонению от линейной зависимости интенсивности излучения на длинах волн характеристических линий элемента от его концентрации в образце. Для линий

углерода дополнительным искажающим фактором является наличие углекислого газа в окружающей экспериментальную установку атмосфере [3]. Кроме того, перекрытие характеристических спектральных линий легирующих элементов и железа из-за низкого разрешения спектральной аппаратуры в портативных устройствах приводит к ухудшению характеристик количественного анализа сталей с помощью метода LIBS. В таких условиях всё чаще применяются методы многопараметрического анализа с целью нахождения корреляций между измеренными спектральными данными и концентрацией анализируемого вещества [4, 5].

В настоящей работе рассмотрены два варианта построения моделей калибровок состава низколегированных сталей по эмиссионным спектрам низкого разрешения, реализованные с помощью двух разных лазерных источников возбуждения и различных методов анализа многопараметрических данных, и показана возможность получения количественных моделей для набора элементов, достаточного для характеристики сорта исследуемой стали.

Эксперимент

Исследуемыми образцами являлись 65 эталонов сталей производства ИСО (Россия) и IMZ (Польша). Целью работы было построение калибровочных моделей концентраций C, Mn, Cr, Si, Ni, Cu, Mo, V, P, S, Ti и Al. Используемый набор эталонов характеризуется низкой корреляцией рассматриваемых концентраций химических элементов. Для нахождения регрессионных зависимостей содержания шести основных элементов использовались эталоны, в которых концентрация C не превышала 0,8 %, $Mn < 2,0$ %, $Si < 1,2$ %, $Cr < 1,0$ %, $Ni < 0,8$ %, $Cu < 0,5$ %.

Применялись два источника возбуждения плазмы. Первый – описанный в [6] двухканальный Nd:YAG лазер с модуляцией добротности, излучающий пакеты сдвоенных импульсов на длине волны 1064 нм в периодическом режиме с частотой до 10 Гц, энергией импульса 55 мДж. Второй – компактный лазер на эрбиевом стекле с диодной накачкой, генерирующий пакеты из 8–9 импульсов общей энергией 40–45 мДж

на длине волны 1535 нм, частота следования пакетов 5 Гц. Излучение лазерно-эрозионной плазмы с помощью оптического блока и оптоволокну собирается на входную щель малогабаритного спектрометра *FireFly 4000* и регистрируется в диапазоне длин волн 172–507 нм со спектральным разрешением 0,5 нм и шагом 0,1 нм. Время экспозиции одного кадра, в которое попадает один пакет лазерных импульсов, составляет 190 мс. В каждой из 5 исследуемых точек на поверхности эталона регистрируется 60 кадров. Эмиссионные спектры, полученные при возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле, характеризуются меньшей интенсивностью, требующей большего времени накопления, и большим уровнем фонового сигнала по сравнению со спектрами, полученными при использовании Nd:YAG лазера. При использовании лазера на эрбиевом стекле для установления стабильной эрозии требуется больший промежуток времени по сравнению с возбуждением Nd:YAG лазером.

Обработка спектров и построение калибровочных моделей

Для устранения влияния поверхностных загрязнений (очистка поверхности) в моделировании не учитывались первые 10 импульсов при возбуждении плазмы Nd:YAG лазером и 20 импульсов при возбуждении лазером на эрбиевом стекле. Количество изымаемых импульсов определялось достижением постоянного значения интегральной по спектру интенсивности эмиссии. Далее в каждой из 5 исследованных точек поверхности оставшиеся импульсы были проанализированы на наличие выбросов: при отклонении суммарной интенсивности спектра от величины среднего значения по всем импульсам в рассматриваемой точке более чем на 10 % этот спектр в дальнейшем не учитывался. Оставшиеся после исключения выбросов спектры были усреднены по 5 точкам на поверхности и ограничены диапазоном длин волн 230–480 нм, как показано на примере типичного спектра одного из эталонов серии IMZ на рисунке 1. Таким образом, каждый эталон характеризовался единственным усреднённым по поверхности и по лазерным импульсам эмиссионным спектром.

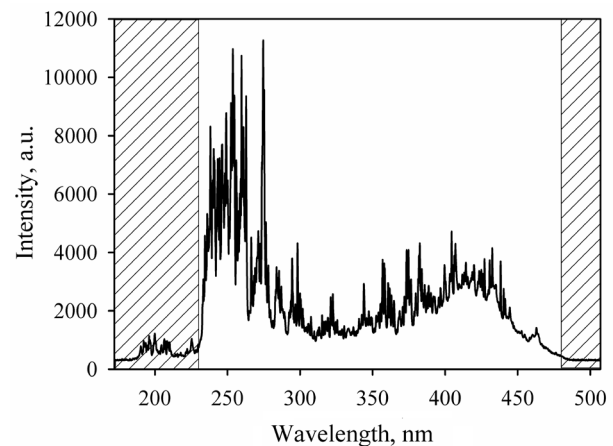


Рисунок 1 – Эмиссионный спектр эталона серии IMZ, полученный при возбуждении плазмы излучением лазера на эрбиевом стекле

Figure 1 – Emission spectrum of the IMZ series standard obtained by exciting the plasma with Er-doped glass laser radiation

Перед построением калибровок концентраций химических элементов методом частичных наименьших квадратов по усреднённым эмиссионным спектрам эталонов низколегированных сталей для каждой модели при необходимости задавалась верхняя граница диапазона калибровки и исключались образцы с нулевой и с повторяющимися значениями концентрации рассматриваемого элемента.

Метод частичных наименьших квадратов (PLS – *partial least squares*) [7] – один из методов анализа многопараметрических данных, широко применяющийся для решения задач классификации [8] и калибровки [9]. При реализации метода используются две матрицы данных: матрица спектров X размерностью $I \times J$ (количество образцов на количество спектральных переменных) и матрица концентрации Y размерностью $I \times 1$. Главной целью анализа PLS является поиск маломерного подпространства в пространстве размерностью $J+1$, объединяющем матрицы X и Y , в котором корреляция проекций этих матриц максимальна.

При построении регрессионной модели используются две непересекающиеся выборки эталонов сталей: обучающая и проверочная. Согласно [10] количество образцов в них определяется количеством k латентных переменных (размерностью найденного подпространства). Обучающая выборка должна содержать

не менее 24 образцов при $k \leq 3$ или $6k$ при $k > 3$. Проверочная выборка должна содержать не менее 20 образцов, калибруемая концентрация химического элемента в которых находится в пределах интервала, охватываемого образцами обучающей выборки, при $k \leq 5$ или $4k$ при $k > 5$. Таким образом, построение модели PLS и формирование выборок являются взаимозависимыми процедурами. Если соотношения между размерностью пространства латентных переменных и количеством образцов в выборках не будут удовлетворять указанным выше условиям, необходимо увеличить количество исследуемых образцов или упростить модель (уменьшить величину n), что неизбежно приведёт к потере её точности. При этом существует несколько способов формирования выборок из исследуемых образцов: равномерное распределение по калибруемому параметру, метод Кеннарда–Стоуна [11], кластерный анализ [12], случайное распределение и др. В данной работе для повышения устойчивости многопараметрических калибровок было использовано 10-кратное случайное формирование выборок с последующим усреднением моделей. При этом по два эталона с максимальной и минимальной концентрацией элемента отбирались в обучающую выборку для сохранения интерполяционного характера моделей.

Качество калибровки характеризуется величинами остаточного отклонения предсказания RPD (*residual predictive deviation*) и среднеквадратичного отклонения предсказания концентрации в проверочной выборке RMSEP (*root mean square error of prediction*):

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{\text{test}} (Y - Y_{\text{predicted}})^2},$$

где Y и $Y_{\text{predicted}}$ – эталонная величина концентрации химического элемента и её оценка методом PLS для n образцов, входящих в проверочную выборку. Величина RPD, которая характеризует разброс результатов относительно прямой единичного наклона в координатах эталонная величина – оценка и представляет собой отношение осей эллипса, описывающего данные в этом пространстве, является показателем качественного или количественного характера модели. Численно RPD равно отношению среднеквадратичного

отклонения калибруемой концентрации в выборке к среднеквадратичному отклонению калибровки. При $\text{RPD} < 2$ модель считается недостаточно точной для практического использования, в диапазоне относительного отклонения от 2 до 3 оценки носят приблизительный количественный характер, $\text{RPD} > 3$ свидетельствует о приемлемом количественном характере модели [13].

Предобработка зарегистрированных спектров заключалась в коррекции базовой линии и нормировке спектров на интенсивность на длине волны характерной эмиссионной линии железа. Выбор длины волны обоснован в [14], где показано, что нормировка на линию Fe II 252.0609 нм приводит к лучшим параметрам калибровочных моделей. Коррекция базовой линии выполнена с помощью адаптивного метода наименьших квадратов со штрафом и итеративным пересчётом весов (*airPLS – adaptive iteratively reweighted Penalized Least Squares*) [15]. Метод относится к видам полиномиальной аппроксимации и его преимущество заключается в отсутствии необходимости в предварительной информации об обнаруженных пиках и особенностях спектра. Целевую функцию Q метода airPLS можно представить в виде:

$$Q = \sum_{i=1}^m w_i |x_i - z_i|^2 + \lambda \sum_{j=2}^m |z_j - z_{j-1}|^2,$$

где в первом слагаемом учтена сумма взвешенных разностей спектральных переменных x_i и отсчётов базовой линии z_i ; второе слагаемое описывает гладкость базовой линии; m – количество спектральных переменных. Коэффициент λ задаёт компромисс между точностью аппроксимации и гладкостью базовой линии. Начальные значения весовых коэффициентов w_i равны единице. Итерация t нахождения базовой линии использует разницу между спектральными переменными и отсчётами базовой линии, определёнными на предыдущем этапе:

$$w_i^t = \begin{cases} 0, & x_i - z_i^{t-1} > 0 \\ e^{t(x_i - z_i^{t-1})/|d^t|}, & x_i - z_i^{t-1} \leq 0 \end{cases}.$$

Здесь вектор d состоит из отрицательных элементов разности векторов x и z^{t-1} . В [16]

доступна реализация алгоритма airPLS в виде программного обеспечения с открытым исходным кодом.

Для улучшения качества калибровочных моделей также был применён выбор спектральных переменных с помощью оригинальной модификации метода комбинации движущихся окон (scmwiPLS – *searching combination moving window interval PLS*) [17]. Особенностью метода scmwiPLS является выбор ширины движущегося интервала (окна) на единицу больше, чем количество латентных переменных, определённых при построении широкополосной модели PLS. Таким образом, при условии сохранения возможности выбора латентных переменных на любом этапе выполнения алгоритма ширина движущихся окон ограничивается минимальным значением. Метод scmwiPLS реализуется следующим образом: после прохождения первым окном всего спектрального диапазона и построения на каждом шаге модели PLS, учитывающей только спектральные переменные внутри окна, оно фиксируется в положении с минимальным значением среднеквадратичного отклонения калибровки. Следующие спектральные окна аналогично сдвигаются в пределах всего диапазона измерений и объединяются с уже зафиксированными окнами при минимальном значении RMSEP для калибровочной модели, построенной по объединению выбранных интервалов. Этот алгоритм продолжается вплоть до построения широкополосной модели PLS. Минимум зависимости величины среднеквадратичного отклонения от количества включённых в модель спектральных интервалов соответствует оптимальной модели scmwiPLS. На рисунке 2 представлен пример данной зависимости для калибровки концентрации марганца. Видно значительное уменьшение величины RMSEP в случае применения выбора спектральных переменных по сравнению с использованием всего измеренного спектра или единичного спектрального интервала для нахождения регрессионной зависимости.

Результаты калибровки концентраций шести основных химических элементов при возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле представлены на рисунке 3. Параметры регрессионных моделей приведены в таблице для всех рассмотренных элементов и для обоих использованных для возбуждения плазмы лазеров.

Здесь при усреднении по 10 моделям отклонение определяется для всех исследованных образцов без разделения на обучающую и проверочную выборки.

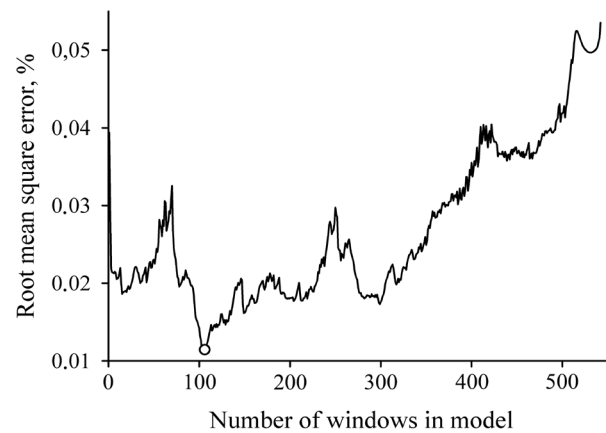


Рисунок 2 – Зависимость среднеквадратичного отклонения калибровки концентрации марганца по проверочной выборке от количества спектральных окон, учитываемых в модели при возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле

Figure 2 – Dependence of the root mean square error of the manganese concentration calibration for the test dataset on the number of spectral windows taken into account in the model for plasma excitation by an Er-doped glass laser

Таблица/Table

Характеристики калибровочных моделей для концентраций всех исследуемых элементов

Characteristics of calibration models for the concentrations of all studied elements

	Nd:YAG laser		Er-doped glass laser	
	RMSE, %	RPD	RMSE, %	RPD
C	0.048	4.0	0.059	3.3
Mn	0.020	24.2	0.019	25.1
Cr	0.009	27.8	0.007	36.3
Si	0.018	10.3	0.021	8.7
Ni	0.040	4.3	0.029	6.0
Cu	0.019	7.1	0.013	10.4
Mo	0.038	2.0	0.045	1.7
V	0.003	27.6	0.005	19.3
P	0.014	1.6	0.016	1.4
S	0.005	1.6	0.004	1.8
Ti	0.003	18.6	0.005	11.5
Al	0.005	2.0	0.004	2.6

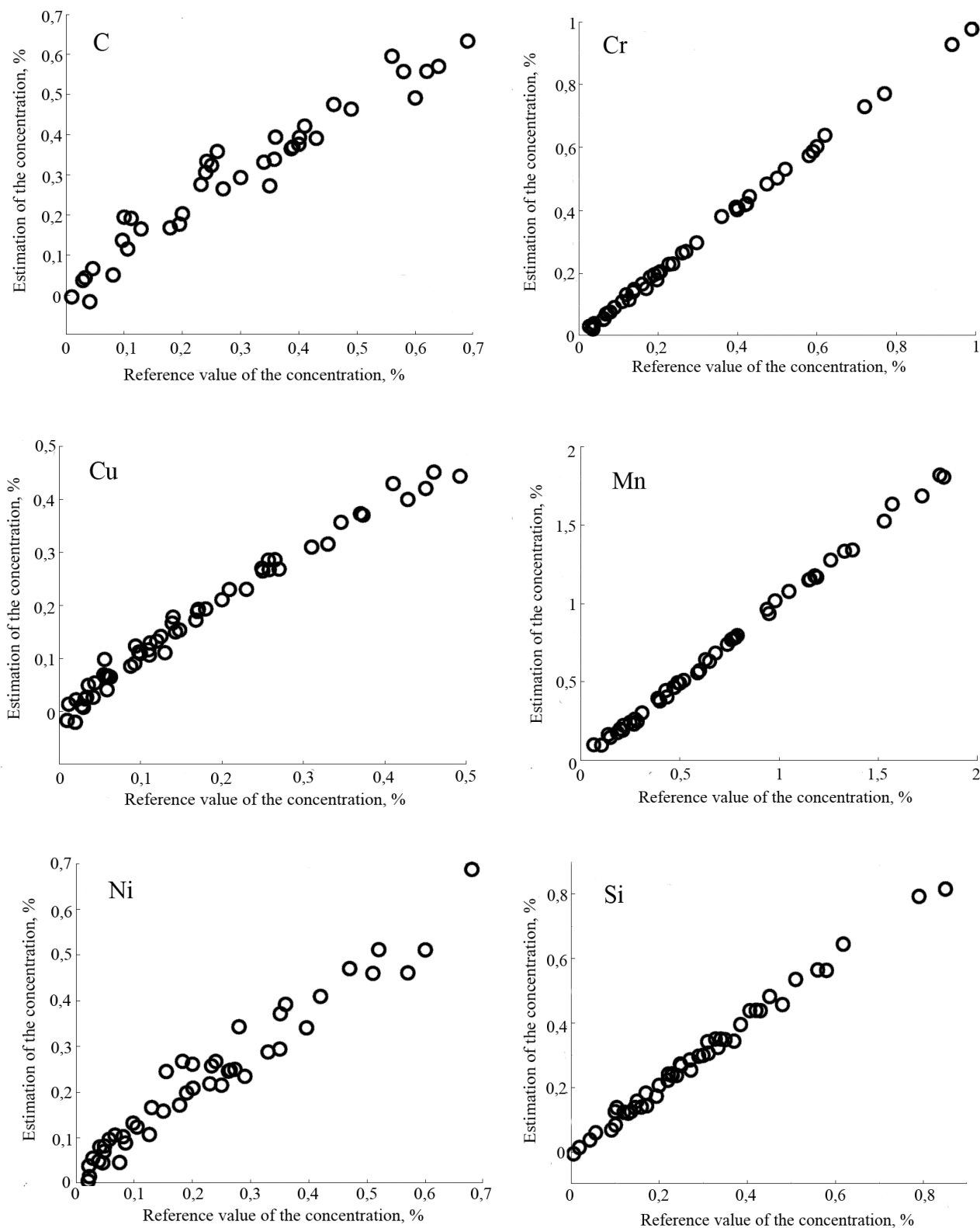


Рисунок 3 – Зависимости оценки концентрации шести основных химических элементов методом scmwiPLS от эталонных значений по эмиссионным спектрам при возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле

Figure 3 – Estimation of the concentration of six basic chemical elements by the scmwiPLS method vs the reference values. Models are based on emission spectra of plasma excited by an Er-doped glass laser

Для обеих приборных реализаций получены количественные калибровки концентраций шести основных (C, Mn, Cr, Si, Ni и Cu) и двух дополнительных химических элементов (V и Ti). При возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле многопараметрические модели для концентраций C, V, Ti и Si обладают худшими характеристиками по сравнению со случаем использования Nd:YAG лазера, для концентраций Cr, Ni и Cu наблюдается противоположная тенденция, содержание Mn в низколегированных сталях в обоих рассмотренных случаях характеризуется практически одинаковой точностью.

Заключение

Можно сделать вывод, что применение методов анализа многопараметрических спектров низколегированных сталей, полученных с помощью различных приборных реализаций лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии в диапазоне длин волн 230–480 нм с разрешением 0,5 нм, позволяет получить количественные результаты для величин концентраций набора химических элементов, достаточного для проведения идентификации стали. Обнаружение выбросов в эмиссионных спектрах, их усреднение по большому количеству лазерных импульсов и по поверхности эталонных образцов, нормирование спектров на интенсивность характерной линии железа, коррекция базовой линии спектров методом airPLS, многократное случайное формирование представительных выборок эталонов в соответствии с необходимым для моделирования количеством латентных структур, выбор спектральных переменных с помощью комбинации движущихся окон позволили повысить точность калибровки концентраций углерода (среднеквадратичное отклонение 0,059 % и остаточное отклонение 3,3), марганца (0,019 % и 25,1 соответственно), хрома (0,007 % и 36,3), кремния (0,021 % и 8,7), никеля (0,029 % и 6,0), меди (0,013 % и 10,4), ванадия (0,005 % и 19,3) и титана (0,005 % и 11,5) методом частичных наименьших квадратов. Необходимо отметить, что несмотря на отсутствие в используемом спектральном диапазоне характеристических эмиссионных линий углерода и проведение измерений непосредственно в атмосферных условиях,

полученные калибровочные модели обладают удовлетворительными для практического применения характеристиками как при возбуждении плазмы излучением сдвоенных импульсов Nd:YAG лазера, так и генерирующего пакеты из 8–9 импульсов лазера на эрбиевом стекле.

Благодарности

Исследование выполнено при частичной поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Фотоника и электроника для инноваций» в рамках выполнения задания 1.5.

Acknowledgments

The research was carried out with partial funding from the State Scientific Research Program of the Republic of Belarus "Photonics and Electronics for Innovation" (task 1.5).

Список используемых источников

1. Syvilay D. Guideline for increasing the analysis quality in laser-induced breakdown spectroscopy / D. Syvilay, J. Guezenoc, B. Bousquet // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, vol. 161, pp. 1-34. DOI: 10.1016/j.sab.2019.105696
2. Kim H. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of alloying elements in steel: Partial least squares modeling based on the low-resolution spectra and their first derivatives / H. Kim [et al.] // *Optics and Laser Technology*, 2019, vol. 112, pp. 117-125. DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.11.002
3. Cui M. Carbon detection in solid and liquid steel samples using ultraviolet long-short double pulse laser-induced breakdown spectroscopy / M. Cui [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, vol. 167, p. 105839, pp. 1-7. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105839
4. Zhao Sh. Stability and accuracy improvement of element analysis in steel alloys using polarization-resolved laser-induced breakdown spectroscopy / Sh. Zhao, Y. Zhao, Z. Hou, Zh. Wang // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2023, vol. 203, pp. 106666. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106666
5. Бельков М.В. Многопараметрическая калибровка состава низколегированных сталей по предобработанным эмиссионным спектрам низкого разрешения с выбором спектральных переменных / М.В. Бельков, К.Ю. Кацалап, Д.А. Королько,

М.А. Ходасевич // Журнал прикладной спектроскопии. 2023. Т. 90. № 2. С. 174–179.

6. Labutin T.A. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy / T.A. Labutin [et al.] // Spectrochim. Acta B, 2014, vol. 99, pp. 94–100. DOI: 10.1016/j.sab.2014.06.021

7. Geladi P. Partial least-squares regression: a tutorial / P. Geladi, B.R. Kowalski // Analytica Chimica Acta, 1986, vol. 185, pp. 1–17.

DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9

8. Alsaqri S.N. Rapid detection of pork gelatin in ice cream samples by using non-destructive FT-NIR spectroscopy and Partial least squares-discriminant analysis / S.N. Alsaqri [et al.] // Food Chemistry Advances, 2023, vol. 2, pp. 100215. DOI: 10.1016/j.focha.2023.100215

9. Gelaye K.K. Application of artificial neural networks and partial least squares regression to predict irrigated land soil salinity in the Rift Valley Region, Ethiopia / K.K. Gelaye [et al.] // Journal of Hydrology: Regional Studies, 2023, vol. 46, pp. 101354.

DOI: 10.1016/j.ejrh.2023.101354

10. Стандарт Американского общества специалистов по испытаниям материалов ASTM E 1655-05 «Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis» (СТ РК АСТМ Е1655-2011 «Стандартные методы по инфракрасному многомерному количественному анализу»).

11. Kennard R.W. Computer-aided Design of Experiments / R.W. Kennard, L.A. Stone // Technometrics, 1969, vol. 11, pp. 137–148.

DOI: 10.1080/00401706.1969.10490666

12. Ходасевич М.А. Методы построения обучающего набора для калибровки с помощью флуоресцентной спектроскопии небольших выборок образцов / М.А. Ходасевич, Н.А. Саскевич // Вести НАН Беларуси: сер. физ.-мат. наук. 2018. Т. 54, № 1. С. 77.

13. Zornoza R. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils / R. Zornoza [et al.] // Soil Biology & Biochemistry, 2008, vol. 40, no. 7, pp. 1923–1930.

DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.04.003

14. Бельков М. Многопараметрическая калибровка концентраций С, Мп, Si, Cr, Ni и Cu в низколегированных сталях методами лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии по необработанным спектрам с низким разрешением / М. Бельков, Д. Борисевич, К. Кацалап, М. Ходасевич // Журнал прикладной спектроскопии. 2021. Т. 88. № 5. С. 737–742.

15. Zhang Z.M. Baseline Correction Using Adaptive Iteratively Reweighted Penalized Least Squares /

Z.M. Zhang, S. Chen, Y.Z. Liang // Analyst, 2010, vol. 135, pp. 1138–1146. DOI: 10.1039/b922045c

16. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://code.google.com/archive/p/airpls/> Дата доступа: 10.07.2023.

17. Ходасевич М.А. Выбор спектральных переменных и повышение точности калибровки температуры методом проекции на латентные структуры по спектрам флуоресценции $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ / М.А. Ходасевич, В.А. Асеев // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124, № 5. С. 713–717.

DOI: 10.21883/OS.2018.05.45958.22-18

References

1. Syvilay D, Guezenoc J, Bousquet B. Guideline for increasing the analysis quality in laser-induced breakdown spectroscopy Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2019;161:1-34.

DOI: 10.1016/j.sab.2019.105696

2. Kim H, Na Sang-Ho, Han Song-Hee, Jung S, Lee Y. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of alloying elements in steel: Partial least squares modeling based on the low-resolution spectra and their first derivatives. Optics and Laser Technology. 2019;112:117-125. DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.11.002

3. Cui M, Deguchi Y, Yao Ch, Wang Zh, Tanaka S, Zhang D. Carbon detection in solid and liquid steel samples using ultraviolet long-short double pulse laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2020;167(105839):1-7.

DOI: 10.1016/j.sab.2020.105839

4. Zhao Sh, Zhao Y, Hou Z, Wang Zh. Stability and accuracy improvement of element analysis in steel alloys using polarization-resolved laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2023;203:106666.

DOI: 10.1016/j.sab.2023.106666

5. Belkov MV, Catsalap KY, Korolko DA, Khodasevich MA. Multivariate calibration of the composition of low-alloy steels using pre-processed low-resolution emission spectra with spectral variables selection. Journal of applied spectroscopy. 2029;90(2):174-179. (In Russ.). DOI: 10.47612/0514-7506-2023-90-2-174-179

6. Labutin TA, Popova AM, Zaytsev SM, Zorov NB, Belkov MV, Kiris VV, Raikov SN. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochim. Acta B. 2014;99:94-100.

DOI: 10.1016/j.sab.2014.06.021

7. Geladi P, Kowalski BR. Partial least-squares regression: a tutorial. Analytica Chimica Acta. 1986;185:1-17. DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9

8. Alsaqri SN, Mabood F, Boqué R, Jabeen F, Ahmad A, Hussain J, Sohail M, Syed MG, Melhi S, Shahzad A, Khan MN, Al-Amri I, Shah R, Din IU. Rapid detection of pork gelatin in ice cream samples by using non-destructive FT-NIR spectroscopy and Partial least squares-discriminant analysis. *Food Chemistry Advances*. 2023;2:100215.

DOI: 10.1016/j.focha.2023.100215

9. Gelaye KK, Zehetner F, Stumpp Ch, Dagnew EG, Klik A. Application of artificial neural networks and partial least squares regression to predict irrigated land soil salinity in the Rift Valley Region, Ethiopia. *Journal of Hydrology: Regional Studies*. 2023;46:101354.

DOI: 10.1016/j.ejrh.2023.101354

10. ASTM E 1655-05 "Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis".

11. Kennard RW, Stone LA. Computer-aided Design of Experiments. *Technometrics*. 1969;11:137-148.

DOI: 10.1080/00401706.1969.10490666

12. Khodasevich MA, Saskevich NA. Training subset selection methods for calibration with fluorescence spectroscopy in small data sets of samples. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Physics and Mathematics series*. 2018;54(1):77-83. (In Russ.).

13. Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, Scow KM, Arcenegui V, Mataix-Beneyto J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology & Biochemistry*. 2008;40(7):1923-1930.

DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.04.003

14. Belkov MV, Borisevich DA, Catsalap KY, Khodasevich MA. Multivariate calibration of concentrations of C, Mn, Si, Cr, Ni, and Cu in low-alloyed steels from raw spectra with low resolution obtained by laser-induced breakdown spectroscopy method. *Journal of applied spectroscopy*. 2021;88(5):737-742. (In Russ.).

15. Zhang ZM, Chen S, Liang YZ. Baseline Correction Using Adaptive Iteratively Reweighted Penalized Least Squares. *Analyst*. 2010;135:1138-1146.

DOI: 10.1039/b922045c

16. [Electronic Resource]. Available at: <https://code.google.com/archive/p/airpls/> [Accessed 10.07.2023].

17. Khodasevich MA, Aseev VA. Selection of Spectral Variables and Improvement of the Accuracy of Calibration of Temperature by Projection onto Latent Structures Using the Fluorescence Spectra of Yb³⁺:CaF₂. *Optics and Spectroscopy*. 2018;124(5):748-752.

DOI: 10.1134/S0030400X18050089

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

Статьи, направленные в редакцию журнала, должны удовлетворять требованиям «Инструкции о порядке оформления квалификационной научной работы (диссертации)...», утвержденной Постановлением ВАК РФ от 28.02.2014 г. № 3

1. Материал статьи должен соответствовать профилю журнала и излагаться предельно ясно.

2. Статья представляется на русском или английском языке и публикуется на языке представления.

3. Поступившие в редакцию статьи проходят двойное полуслепое рецензирование. Основные критерии целесообразности опубликования – актуальность тематики, информативность, научная новизна.

4. Статья представляется в распечатанном и в электронном виде в формате текстового редактора Word for Windows, набор – сплошным текстом (без деления на колонки). Объём статьи не должен превышать 14 страниц, включая текст (шрифт Times New Roman, размер 12 п., интервал 1,5), таблицы, графический материал, всю необходимую информацию на английском языке.

5. На первой странице статьи указываются: название статьи, фамилии авторов (фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечается звёздочкой и указывается его адрес электронной почты), названия и почтовые адреса организаций (улица, номер дома, индекс, город, страна), в которых работают авторы, на русском и английском языках. Статья включает: аннотацию (в пределах 200–250 слов); ключевые слова (не более 5); введение, в котором делается краткий обзор сделанного в мире и конкретно формулируется цель работы; основную часть; заключение, в котором в сжатом виде сформулированы основные полученные результаты с указанием их новизны, преимуществ и возможностей применения; список использованных источников. Аннотация, ключевые слова, список использованных источников представляются на русском и английском языках.

6. Аннотация должна быть информативной (содержать «выжимку» из всех разделов статьи – введения с указанием цели работы, методики, основной части и заключения).

7. Графический материал должен быть контрастным и чётким. Необходимо придерживаться единообразия техники исполнения однотипных иллюстраций. Рисунок должен располагаться после абзаца, содержащего ссылку на него. Не допускается размещение рисунков в конце подраздела и статьи. Изобразительный материал вставляется в текст статьи, а также даётся в виде отдельных файлов (**формат tif, jpg, разрешение не менее 300 dpi**). Текст на рисунках набирается основной гарнитурой; размер кегля соизмерим с размером рисунка (желательно 8 пунктов). Все рисунки нумеруются и сопровождаются подрисуночными подписями. Фрагменты рисунка обозначаются

строчными курсивными латинскими буквами – «a», «b» и т. д. Надписи на рисунках и подписи к рисункам даются на русском и английском языках. Все сокращения и обозначения должны быть расшифрованы в подрисуночной подписи. Рисунки желательно предоставлять в цвете. На рисунках должны быть указаны оси с обозначением приводимых величин и масштабов. На графиках не нужно давать координатную сетку, если это не осциллограмма. Во всех случаях на рисунках должен быть приведён масштаб.

8. У графиков, имеющих числовые значения по осям, рамки должны быть открыты, а засечки направлены внутрь рамки. На рисунках, представляющих собой графики зависимостей, не следует делать размерную сетку, следует дать лишь засечки на осях, причем все засечки должны быть оцифрованы. Если оси на рисунках оцифрованы, то они завершаются на позиции очередной засечки, где засечка не ставится, а вместо числовых значений даются обозначения переменной и единица измерения. Если оси не оцифровываются, то они завершаются стрелками, рядом с которыми даются обозначения переменных без единиц измерения.

9. Полутонные фотографии приборов или их частей представляются при публикации в тех случаях, когда они несут существенную информацию, которую нельзя выразить иным способом. Фотографии должны быть высококачественными, контрастными, с хорошо различимыми деталями.

10. Иллюстрации (графики, диаграммы, схемы, чертежи), рисованные средствами MS Office, должны быть контрастными и чёткими. Недопустимо нанесение средствами MS Word каких-либо элементов поверх вставленного в файл рукописи рисунка (стрелки, подписи) ввиду большого риска их потери на этапах редактирования и вёрстки. Иллюстрации должны иметь размеры, соответствующие их информативности: 8–8,5 см (на одну колонку), 17–17,5 см (на две колонки) или 23 см (во весь лист). Поэтому желательно изображать отдельные элементы и надписи на рисунке так, чтобы при уменьшении масштаба рисунка до одного из указанных размеров буквы и цифры приобрели высоту 2–2,5 мм, элементы схем 3–5 мм, отдельные точки 1 мм, а линии должны быть при этом разнесены на расстояние не менее 0,5–1 мм.

11. Надписи и обозначения на иллюстрациях следует располагать так, чтобы они не соприкасались ни с какими её частями. На задний план иллюстрации желательно не добавлять серый (цветной) фон или сетки.

12. Таблицы не должны дублировать графики. Каждая таблица имеет заголовок. На все таблицы

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

и рисунки следует давать ссылки в тексте. Таблицы не должны содержать вертикальные линии, делящие таблицу на столбцы. Название и содержание таблиц представляется на русском и английском языках.

13. Обозначения и сокращения, принятые в статье, расшифровываются непосредственно в тексте.

14. Размерность всех величин, принятых в статье, должна соответствовать Международной системе единиц измерений (СИ).

15. Набор формул должен проводиться в редакторе MathType целиком. Набор формул из составных элементов не допускается, номера формул – по правому краю. Нумеруются лишь формулы, на которые есть ссылки в тексте.

16. Необходимо использовать следующие установки редактора формул. Размеры: полный – 10 пт, подстрочный – 9 пт, под-подстрочный – 7 пт, символ – 14,5 пт, подсимвол – 12,5 пт. Стили: текст, функция, число, кириллица – шрифт «Times New Roman», вектор-матрица – шрифт «Times New Roman», жирный; греческий малый, греческий большой, символ – шрифт «Symbol», прямой; переменная – шрифт «Times New Roman», курсив.

17. Отдельные строчные буквы и специальные символы набираются в тексте гарнитурой Symbol **без использования редактора формул**. При наборе формул и буквенных обозначений необходимо учитывать следующие правила: **русский алфавит не используется**; греческие буквы, математические символы (grad, div, ln, min, max и др.), единицы измерения (Вт, Дж, В, кг и др.), кириллические буквы, сокращения от русских слов (q_{cp}); обозначения химических элементов и соединений (в т. ч. в индексе) набираются **прямо**; латинские буквы – переменные и символы физических величин (в т. ч. в индексе) набираются **курсивом**; векторы – жирным шрифтом (стрелки вверх не ставятся).

18. Начертание обозначений в формулах и в основном тексте должно быть полностью идентично. В расшифровке формул, которая начинается словом «где»,

символы и их порядок должны соответствовать символам и их порядку следования в формулах.

19. Список использованных источников составляется в порядке упоминания ссылок по тексту, должен содержать полные библиографические данные и приводится в конце статьи. Не рекомендуется давать ссылки на материалы конференций, статьи из электронных журналов без идентификатора DOI, учебные пособия, интернет-ресурсы. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Желательно, чтобы количество ссылок было не менее 10; самоцитирование – не более 20 %.

20. Авторы на отдельной странице предоставляют о себе следующие сведения: фамилия, имя, отчество, ученая степень и звание, место работы и занимаемая должность, адрес электронной связи.

21. Статьи, излагающие результаты исследований, выполненных в учреждениях, должны иметь соответствующее разрешение на опубликование в открытой печати.

22. При необходимости в конце основного текста указываются наименование фонда, оказавшего финансовую поддержку, или уровень и наименование программы, в рамках которой выполнена работа, на русском и английском языках.

23. Авторы несут ответственность за направление в редакцию статей, ранее уже опубликованных или принятых к печати другими изданиями.

24. Статьи, не соответствующие перечисленным требованиям, к рассмотрению не принимаются и возвращаются авторам. Датой поступления считается день получения редакцией первоначального варианта текста.

25. Редакция предоставляет возможность первоочередного опубликования статей лицам, осуществляющим послевузовское обучение (аспирантура, докторантура, соискательство), в год завершения обучения; не взимает плату с авторов за опубликование научных статей; оставляет за собой право производить редакторские правки, не искажающие основное содержание статьи.

AUTHOR GUIDELINES

1. Article materials should correspond to the journal profile and be clearly written.

2. An article should be submitted in Russian or English and will be published in its original language.

3. Articles received by the Editorial Board will be reviewed by 2 specialists. The main criteria of acceptance are theme actuality, information value, and scientific novelty.

4. All materials should be submitted in two hard copies together with electronic file in the Word for Windows format (97/2000/2003). The paper should not exceed 14 pages of the typewritten text (Times New Roman, 12 points, 1.5-space).

5. The article should contain UDC number, Title (printed in capitals), Authors' names (the corresponding author name should be marked with asterisk), full Address of organization(s) in which the author(s) work, Abstract (200–250 words), Keywords (not more than 5 words), Introduction, the Text of the paper with tables, diagrams and figures (if there are any), Conclusion with clearly stated inferences, List of References, List of Symbols and Abbreviations (if it is necessary). Title, Authors' names and affiliation(s), Abstract, Keywords should be presented both in English and Russian languages.

6. The abstract should be informative (contain "squeeze" from all sections of the article – the introduction stating the purpose of the work, methods, main part and conclusion).

7. Figures should be black-and-white, represented in graphical formats tif, attached with Excel or MS Graph and added with captions. All symbols in figures should be described.

8. Tables should be placed directly in the article body. Diagrams and tables should not contain the same information. Each table should have the title. All tables, diagrams and figures should be referenced in the text.

9. Symbols and abbreviations which are used in articles should be deciphered directly in the text and also (if necessary) taken out on a separate page.

10. Dimensions of all quantities used in the article should correspond to International System of Units.

11. Formulas should be typed in MathType.

12. List of References is to be placed at the end of the article with full bibliographic information. Order of references should correspond to the order of their occurrence in the text. It is not recommended to refer to conference proceedings, papers from electronic journals without DOI number, textbooks, internet resources. References on unpublished works are prohibited. It is recommended to refer to not less than 10 references, self-citations – not more than 20 %.

13. The following information about every co-author should be presented: family name, first name, patronymic (or second) name (if there are any), scientific degree and title, organization and position, full address with the postal code for correspondence, office or mobile phone numbers, fax, e-mail.

14. Articles containing investigation results obtained in organizations should have a corresponding permission for publication.

15. Names of Foundations or Programs financially granted the research may be acknowledged in the end of the text.

16. Authors are responsible for submitting articles previously published or accepted by other publisher.

17. Articles not meeting the requirements of the Editorial Board would not be accepted and may be returned to the authors. The date of receipt is considered to be the day when the Editorial Board receives the author's original paper.

18. Authors conducting postgraduate (graduate studies, doctoral studies) have a priority in publishing their articles out of queue in the year of completion. Authors do not pay for publishing scientific articles. The Editorial Board can shorten and/or change the text if it does not strain the meaning of the article.

Индексы:
74835; 748352

