

DOI: 10.18721/JEST.25410
УДК 621.762.242

А.Э. Ким, Н.Е. Озерской, Б.С. Ермаков, А.А. Попович

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ АЗОТНОЙ ПЛАЗМЕ

В данной работе получены сферические нанопорошки с содержанием нитрида алюминия от 11,6 до 48,8 %. Синтез проводился в индуктивно-связанной азотной плазме мощностью 15 кВ. В качестве исходного компонента использовался микронный порошок чистого алюминия (99,9 %). Для повышения концентрации нитрида в плазму одновременно с алюминием был введен меламин как дополнительный источник азота. С помощью рентгеновской дифракции исследован качественный и количественный фазовый состав синтезированных нанодисперсных порошков. Морфология и размер образцов изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии и лазерной дифракции. Проанализировано влияние различных параметров синтеза (расходы плазмообразующих газов, скорость и точка подачи исходного порошка в плазму и др.) на конечные свойства нанопорошка. Установлено значительное влияние азотсодержащего компонента и скорость подачи порошка в плазму на содержание нитрида алюминия в конечном порошке.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, нитрид алюминия, высокотеплопроводная керамика, порошковая металлургия, индуктивно-связанная плазма

Ссылка при цитировании:

Ким А.Э., Озерской Н.Е., Ермаков Б.С., Попович А.А. Синтез нанопорошка нитрида алюминия в индуктивно-связанной азотной плазме // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. Т. 25, № 4. С. 116–123. DOI: 10.18721/JEST.25410

Это статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

A.E. Kim, N.E. Ozerskoi, B.S. Ermakov, A.A. Popovich

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

SYNTHESIS OF ALUMINUM NITRIDE NANOPOWDER IN INDUCTIVELY COUPLED NITROGEN PLASMA

Spherical nanopowders with an aluminum nitride content of 11.6 to 48.8 % have been obtained. The synthesis was carried out in an inductively coupled nitrogen plasma with a power of 15 kV. Pure aluminum micron powder (99.9 %) was used as the starting component. To increase the concentration of nitride, melamine was introduced into the plasma simultaneously with aluminum as an additional source of nitrogen. Using X-ray diffraction, qualitative and quantitative phase composition of the synthesized nanodispersed powders was studied. The morphology and size of the samples were studied using scanning electron microscopy and laser diffraction. The influence of different synthesis parameters (plasma-forming gas consumption, speed and point of supply of the initial powder into the plasma, etc.) on the final properties of the nanopowder is analyzed. A significant effect of the nitrogen-containing component and the feed rate of the powder into the plasma on the content of aluminum nitride in the synthesized powder have been established.

Keywords: plasma-chemical synthesis, aluminum nitride, high-conductivity ceramics, powder metallurgy, inductively coupled plasma

Citation:

A.E. Kim, N.E. Ozerskoi, B.S. Ermakov, A.A. Popovich, Synthesis of aluminum nitride nanopowder in inductively coupled nitrogen plasma, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology, 25 (04) (2019) 116–123. DOI: 10.18721/JEST.25410

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение. Развитие ряда областей науки и техники вызывает потребность в керамических материалах, обладающих термической и химической стойкостью, высокой теплопроводностью, хорошими диэлектрическими и механическими свойствами [1].

Стремительно возрастающая удельная мощность изделий электронной техники требует более интенсивного охлаждения аппаратуры [2, 3]. Изготовление подложек из высокотеплопроводных материалов является простым способом снижения температуры полупроводниковых устройств. Применяемый в настоящее время разработчиками электронной аппаратуры оксид бериллия хоть и имеет лучшую среди диэлектриков теплопроводность, однако является высокотоксичным, остродефицитным и малодоступным материалом.

В связи с этим, нитрид алюминия привлекает к себе все большее внимание как материал способный заменить ядовитый ВеО. Благодаря сочетанию высоких теплопроводных [4–8], диэлектрических [5, 9–11] и механических свойств [12, 13], а также химической стойкости [14] нитрид алюминия может массово применяться как материал подложек и корпусов мощных силовых и сверхвысокочастотных полупроводниковых приборов (диодов, транзисторов, тиристоров), многокристальных модулей, микросхем, мощных светодиодов и других устройств. Кроме того, коэффициент теплового расширения нитрида алюминия ближе к Si и GaAs, которые в электронике применяются как основа кристаллов.

Широкое применение нитрида алюминия сдерживается, в основном, из-за отсутствия эффективных технологий его производства. Наночастицы нитрида алюминия трудно по-

лучить с помощью механической обработки обычных порошков AlN, а известные способы синтеза (прямое азотирование, карботермический синтез [15], химическое осаждение из газовой фазы [16], взрыв алюминиевой проволоки [17]) характеризуются малой производительностью, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошка.

Плазмохимический синтез является распространенным химическим способом получения высокодисперсных порошков карбидов, нитридов и оксидов является [18, 19]. При этом методе используется низкотемпературная (до 10000 °С) азотная, углеводородная, аммиачная или аргоновая плазма. Высокая скорость образования зародышей новой фазы и малая скорость их роста обеспечивают сферическую форму порошков и размер частиц от 10 нм. Кроме того, плазмохимический синтез отличается достаточно высокой производительностью. Недостатком данного метода является низкая селективность процесса и, вследствие этого, наличие довольно крупных частиц 1 мкм.

Целью данной работы было синтезировать наноразмерный нитрид алюминия в азотной плазме и установить влияние различных параметров синтеза (исходные компоненты, расходы газов, скорость подачи исходного порошка) на конечные свойства порошка нитрида алюминия (химический и фазовый состав, форма и размер частиц).

Методы

Синтез производился с использованием установки с индуктивно-связанной плазмой Текна ТЕК-15kW (рис. 1). Плазма, состоящая из смеси центрального 2 (Ar) и защитного 3

(N₂) газов, зажигается с помощью стартерной линии 6. Микронный порошок чистого алюминия через виброподатчик попадает в плазменный реактор с помощью транспортировочного газа 1 (Ar). Попадая в плазму, алюминиевый порошок испаряется и реагирует с азотной плазмой по реакции:



Точка ввода порошка в плазму регулируется кольцами под инжектором. Пролетая дальше вдоль реактора, материал охлаждается закалочными газами 4 и 5. Затем порошок сепарируется по фракции в отсеке 8 (для частиц микронного размера) и в отсеке 9 (для нанопорошка). По окончании синтеза проводится

пассивация материала. В табл. 1 указаны режимы проведенных экспериментов.

В качестве исходного компонента использовался порошок чистого Al (99,9 %) с размером частиц от 10 до 40 мкм. Во избежание образования агломератов порошок предварительно высушивался в вакууме при температуре 120 °С. С целью определить влияние точки ввода в плазму инжектор устанавливался в четырех разных позициях (эксперименты 1–4). Чтобы увеличить содержание реакционного газа закалочный газ 1 и закалочный газ 2 были заменены на азот (эксперименты 4–10). Для повышения концентрации азота в плазмообразующем газе расход центрального газа был уменьшен в опытах 1, 4, 6.

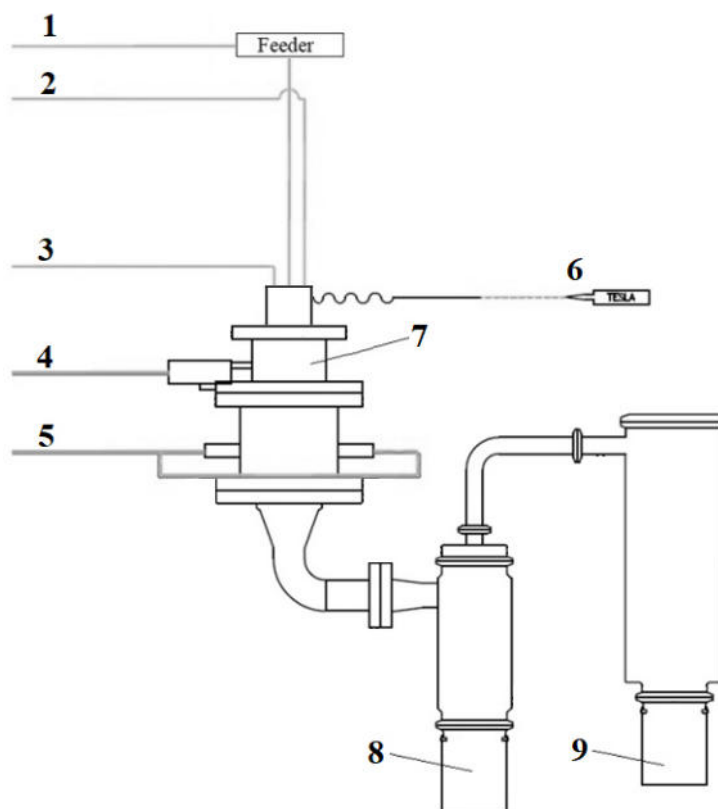


Рис. 1 Схема установки для плазмохимического синтеза:

1 – транспортировочный газ; 2 – центральный газ; 3 – защитный газ;
4 – закалочный газ 1; 5 – закалочный газ 2; 6 – стартерная линия; 7 – реактор;
8, 9 – отсеки сбора для микронного и нанопорошка

Fig. 1 Schematic diagram of installation for plasmachemical synthesis:

1 – carrier gas; 2 – central gas; 3 – sheath gas; 4 – quench gas 1; 5 – quench gas 2;
6 – starter line; 7 – reactor; 8, 9 – micron and nanopowder compartments

Таблица 1

Режимы экспериментов по синтезу нитрида алюминия

Table 1

Modes of experiments on the synthesis of aluminum nitride

№	Фракция	Центральный газ (Ar)	Закалочный газ 1	Закалочный газ 2	Количество колец	Скорость подачи	Содержание AlN
	μm	slpm	slpm	slpm	—	г/мин	%
1	10	10	30 (Ar)	50 (Ar)	2.5	7.5	11,6
2	10	20	30 (Ar)	50 (Ar)	3.5	11	12,5
3	10	20	30 (Ar)	50 (Ar)	3	7.1	13,1
4	10	10	30 (N ₂)	50 (N ₂)	4	5.6	13,5
5	10	20	30 (N ₂)	50 (N ₂)	2.5	6	12,1
6	10	10	30 (N ₂)	50 (N ₂)	2.5	14.4	11,8
7	10	20	30 (N ₂)	50 (N ₂)	2.5	5.2	22,0
8	10	20	30 (N ₂)	50 (N ₂)	2.5	6.8	18,5
9	10	20	30 (N ₂)	50 (N ₂)	2.5	2.1	29,6
10	10 + C ₃ H ₆ N ₆	20	30 (N ₂)	50 (N ₂)	2.5	1.7	48,8

После проведения экспериментов 1–6 в отсеке 8 и в самом реакторе были найдены крупные комки размерами до нескольких миллиметров. В связи с чем, был проведен эксперимент 7 на сниженной мощности плазмотрона 10 кВт, вместо 15 кВт. Кроме того, был проведен эксперимент 9 со сниженной скоростью подачи порошка до 2,1 г/мин.

Для повышения содержания нитрида алюминия в эксперименте 10 исходные порошки алюминия и C₃H₆N₆ были взяты в определенном количестве так, чтобы обеспечивалось мольное соотношение Al:N = 1:1 и перемешаны в этиловом спирте с последующим выпариванием C₂H₅OH. Таким образом, частицы меламина «обволокли» микронный порошок алюминия и получилась однородная смесь.

Качественный и количественный фазовый состав нанопорошков определялся на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Cu Kα излучение) с использованием программного обеспечения TOPAS5.

Форма и гранулометрический состав исследовались на лазерном анализаторе размера

частиц Malvern Mastersizer 3000 и растровом электронном микроскопе Mira3 Tescan.

Результаты и их обсуждение

Гранулометрический анализ (табл. 2) полученных порошков показал, что во всех экспериментах большинство частиц (90 %) имеют размеры менее 65 нм. Однако на изображениях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 2) видно, что в образцах присутствуют крупные частицы размерами до 300 нм. Нанодисперсный порошок во всех экспериментах имеет сферическую форму, что объясняется силами поверхностного натяжения, действующими на металл в жидкой фазе.

Таблица 2

Гранулометрический состав порошков

Table 2

Granulometric composition of powders

	d ₁₀ , нм	d ₅₀ , нм	d ₉₀ , нм
Опыт 1	14	33	65
Опыт 5	17	29	58
Опыт 9	18	29	60

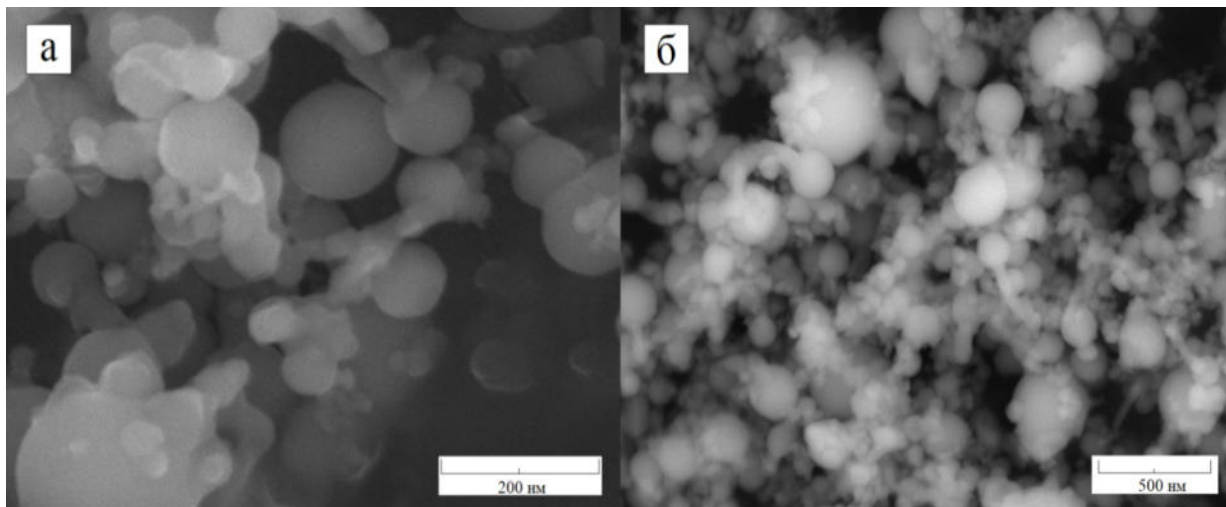


Рис. 2 Морфология синтезированных порошков: а) эксперимент 5, б) эксперимент 9
 Fig. 2 The morphology of synthesized powders: a) experiment 5, б) experiment 9.

Путем изменения высоты инжектора над плазмой (эксперименты 1–4) было установлено, что точка ввода исходного порошка алюминия не влияет ни на дисперсность, ни на выход получаемого нитрида, что говорит о достаточной температуре для полного испарения вводимого порошка, поэтому из технологических соображений дальнейшие эксперименты проводились на минимальной высоте инжектора.

Небольшой выход нанопорошка нитрида алюминия в экспериментах 1–8 (табл. 1) объясняется двумя факторами. Во-первых, после проведения синтеза в отсеке 8 (рис. 1) присутствовали миллиметровые комки спеченного нитрида алюминия, что, вероятно, связано с сильным экзотермическим эффектом реакции (1). Во-вторых, причиной неинтенсивного протекания реакции является большая химическая инертность азота даже при высоких температурах [18]. Существенное снижение скорости подачи порошка до 2,1 г/мин в эксперименте 9 исключило образование крупных комков, и, соответственно, повысило содержание наноразмерного AlN до 29,6 %. Снижение мощности установки плазмохимического синтеза тоже дало положительный эффект, однако в сравне-

нии с уменьшением темпом подачи существенно меньший. На рис. 3 представлен фазовый состав порошков в опытах 5, 9 и 10.

Введение меламина как дополнительного источника азота (эксперимент 10) увеличило концентрацию нитрида алюминия в синтезируемом порошке, что свидетельствует о влиянии азотсодержащего исходного вещества на результат синтеза. Дальнейшие эксперименты с большей концентрацией меламина в исходной смеси не проводились в связи с тем, что на поверхности частиц нитрида осаждалась сажа, которая существенно снижает диэлектрические свойства материала.

Выводы

Синтезирован нанодисперсный порошок Al-AlN ($d_{90} = 65$ нм) и содержанием нитрида от 11,6 до 48,8 %.

В ходе проведения экспериментов было обнаружено, что снижение скорости подачи алюминия в плазму существенно увеличивает концентрацию нитрида в получаемом порошке.

Определено, что расход центрального и состав закалочных газов, а также точка ввода порошка в плазму не влияют на концентрацию нитрида алюминия в конечном порошке.

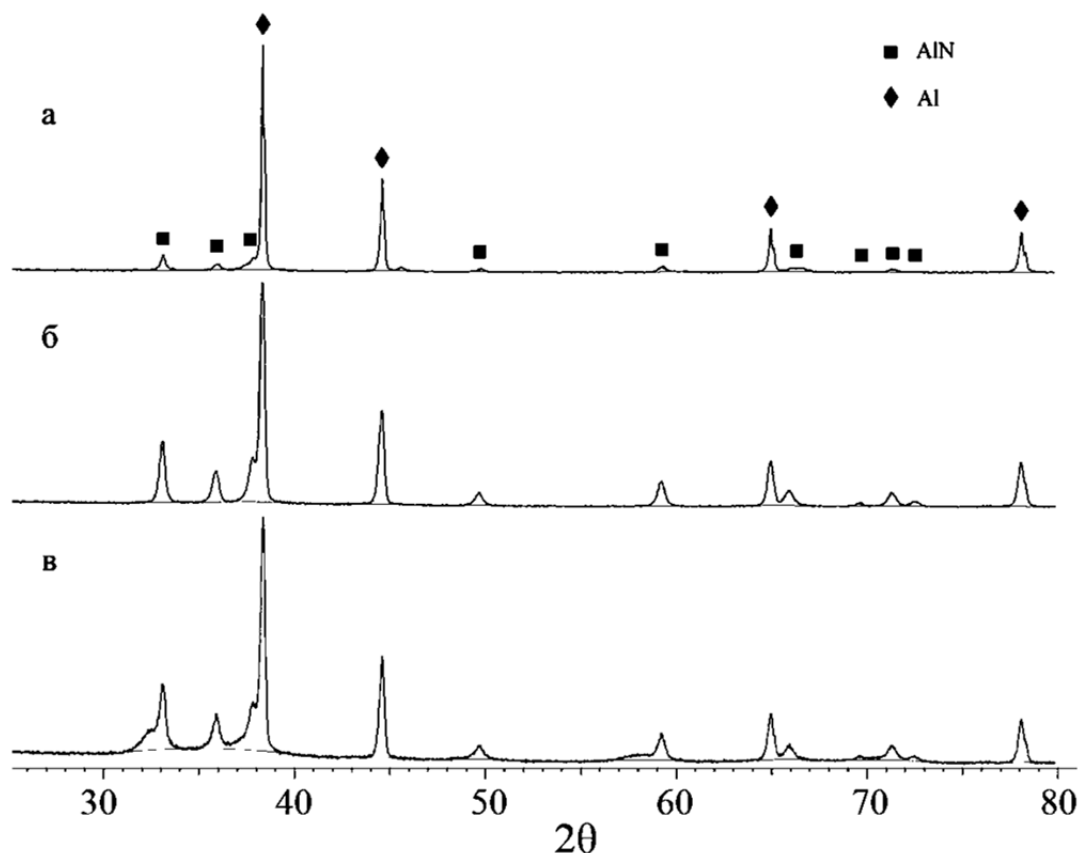


Рис. 3 Дифрактограммы синтезированных порошков: а) эксперимент 5, б) эксперимент 9, в) эксперимент 10
 Fig. 3 X-ray diffraction patterns of synthesized powders: а) experiment 5, б) experiment 9, в) experiment 10

Установлено значительное влияние исходного азотсодержащего компонента на полноту протекания реакции образования нитрида. Молекула чистого газообразного азота обладает одной из наибольших энергией связи, что

обеспечивает слабую реакционную способность даже при высоких температурах. Поэтому для повышения содержания AlN в получаемом порошке необходимо проведение работ по синтезу нитрида алюминия аммиачной плазме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Qadri S.B., Gorzkowski E.P., Rath B.B., Feng C.R., Amarasinghe R. Synthesis and characterization of nanoparticles of wurtzite aluminum nitride from various nut shells // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. No. 708. P. 67–72.
- [2] Labrador N., Gutiérrez-Campos D., Rapaud O., Ageorges H., Maitre A. Synthesis of AlN nanopowder coated with a thin layer of C, using a thermal plasma reactor. *Ceramics International*, 2019.
- [3] Bian Y., Liu M., Ke G., Chen Y., DiBattista J., Chan E., Yang Y. Aluminum nitride thin film growth and applications for heat dissipation // *Surface and Coatings Technology*. 2015. No. 267. P. 65–69.
- [4] Mikijelja B., Abeb D., Hutcheon R. AlN-based lossy ceramics for high average power microwave devices: performance–property correlation // *Journal of the European Ceramic Society*. 2003. No. 23. P. 2705–2709.
- [5] Kudyakova V.S., Shishkin R.A., Elagin A.A., Baranov M.V., Beketov A.R. Aluminium nitride cubic modifications synthesis methods and its features. Review // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. No. 37(4). P. 1143–1156.
- [6] Bystrov Yu., Vetrov N., Lisenkov A. Plasmachemical Synthesis of Aluminum Based Nitride Compounds in Vacuum Arc Discharge Plasma // *Technical physics letters*. 2012. No. 38. P. 938–940.

- [7] **Choudhary R., Soni A., Mishra P., Mishra D., Kulkarni M.** Synthesis of aluminum nitride thin films and their potential applications in solid state thermoluminescence dosimeters // *Journal of Luminescence*. 2014. No. 155. P. 32–38.
- [8] **Mostovshchikov A., Piyin A., Shmakov A., Zolotarev K.** Investigation of the aluminum nitride formation during the aluminum nanopowder combustion in air // *Physics Procedia*. 2016. No. 84. P. 302–306.
- [9] **Ruckmich S., Kranzmann A., Bischoff E., Brook R.J.** A description of microstructure applied to the thermal conductivity of AlN substrate materials // *Journal of the European Ceramic Society*. 1991. No. 7(5). P. 335–341.
- [10] **Streicher E., Chartier T., Boch P., Denanot M.-F., Rabier J.** Densification and thermal conductivity of low-sintering-temperature AlN materials // *Journal of the European Ceramic Society*. 1990. No. 6(1). P. 23–29.
- [11] **Ni R., Chuo C.-C., Yang K., Ai Y., Zhang L., Cheng Z., ... Zhang Y.** AlGaN-based ultraviolet light-emitting diode on high-temperature annealed sputtered AlN template // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. No. 794. P. 8–12.
- [12] **Schupp T., Rossbach G., Schley P., Goldhahn R., Esser N., Cobet C., Lischka K., Josef D.** MBE growth of cubic AlN on 3C-SiC substrate // *Phys. Status Solidi*. 2010. No. 207. P. 1365–1368
- [13] **Lin, N., He, Y., Zou, J.** Enhanced mechanical properties and oxidation resistance of tungsten carbide-cobalt cemented carbides with aluminum nitride additions // *Ceramics International*. 2017. No. 43 (8). P. 6603–6606.
- [14] **Qin Z., Zeng Y., Hua Q., Xu Q., Shen X., Min Y.** Synergistic effect of hydroxylated boron nitride and silane on corrosion resistance of aluminum alloy 5052 // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019.
- [15] **Qin M., Du X., Li Z., Humail I., Qu X.** Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor // *Materials Research Bulletin*. 2008. No. 43. P. 2954–2960.
- [16] **Choudhary R., Soni A., Mishra P., Mishra D., Kulkarni M.** Synthesis of aluminum nitride thin films and their potential applications in solid state thermoluminescence dosimeters // *Journal of Luminescence*. 2014. No. 155. P. 32–38
- [17] **Ognjanović S.M., Winterer M.** Optimizing particle characteristics of nanocrystalline aluminum nitride // *Powder Technology*. 2018. No. 326. P. 488–497.
- [18] **Kim K.** Plasma synthesis and characterization of nanocrystalline aluminum nitride particles by aluminum plasma jet discharge // *Journal of Crystal Growth*. 2005. No. 283(3–4). P. 540–546.
- [19] **Vollath D.** Plasma synthesis of nanopowders // *Journal of Nanoparticle Research*. 2008. Ni, 10(S1). P. 39–57.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КИМ Артем Эдуардович – студент-магистр Санкт-Петербургского политехнического университета

E-mail: artem_7.kim@mail.ru

ОЗЕРСКОЙ Николай Евгеньевич – инженер Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: nikolaiozerskoi@yandex.ru

ЕРМАКОВ Борис Сергеевич – доктор технических наук ведущий научный сотрудник Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: ermakov55@bk.ru

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич – доктор технических наук директор ИММиТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого E-mail: popovicha@mail.ru

дата поступления статьи в редакцию: 21.10.2019

REFERENCES

- [1] S.B. Qadri, E.P. Gorzkowski, B.B. Rath, C.R. Feng, R. Amarasinghe, Synthesis and characterization of nanoparticles of wurtzite aluminum nitride from various nut shells, *Journal of Alloys and Compounds*, 708 (2017) 67–72.
- [2] N. Labrador, D. Gutiérrez-Campos, O. Rapaud, H. Ageorges, A. Maitre, Synthesis of AlN nanopowder coated with a thin layer of C, using a thermal plasma reactor. *Ceramics International*, (2019).

- [3] **Y. Bian, M. Liu, G. Ke, Y. Chen, J. DiBattista, E. Chan, Y. Yang**, Aluminum nitride thin film growth and applications for heat dissipation, *Surface and Coatings Technology*, 267 (2015) 65–69.
- [4] **B. Mikijelja, D. Abeb, R. Hutcheon**, AlN-based lossy ceramics for high average power microwave devices: performance–property correlation, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 2705–2709.
- [5] **V.S. Kudyakova, R.A. Shishkin, A.A. Elagin, M.V. Baranov, A.R. Beketov**, Aluminium nitride cubic modifications synthesis methods and its features. Review, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (4) (2017) 1143–1156.
- [6] **Yu. Bystrov, N. Vetrov, A. Lisenkov**, Plasmachemical Synthesis of Aluminum Based Nitride Compounds in Vacuum Arc Discharge Plasma, *Technical physics letters*, 38 (2012) 938–940.
- [7] **R. Choudhary, A. Soni, P. Mishra, D. Mishra, M. Kulkarni**, Synthesis of aluminum nitride thin films and their potential applications in solid state thermoluminescence dosimeters, *Journal of Luminescence*, 155 (2014) 32–38.
- [8] **A. Mostovshchikov, A. Ilyin, A. Shmakov, K. Zolotarev**, Investigation of the aluminum nitride formation during the aluminum nanopowder combustion in air, *Physics Procedia*, 84 (2016) 302–306
- [9] **S. Ruckmich, A. Kranzmann, E. Bischoff, R.J. Brook**, A description of microstructure applied to the thermal conductivity of AlN substrate materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 7 (5) (1991) 335–341.
- [10] **E. Streicher, T. Chartier, P. Boch, M.-F. Denanot, J. Rabier**, Densification and thermal conductivity of low-sintering-temperature AlN materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 6 (1) (1990) 23–29.
- [11] **R. Ni, C.-C. Chuo, K. Yang, Y. Ai, L. Zhang, Z. Cheng, ... Y. Zhang**, AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diode on high-temperature annealed sputtered AlN template, *Journal of Alloys and Compounds*, 794 (2019) 8–12.
- [12] **T. Schupp, G. Rossbach, P. Schley, R. Goldhahn, N. Esser, C. Cobet, K. Lischka, D. Josef**, MBE growth of cubic AlN on 3C-SiC substrate, *Phys. Status Solidi*, 207 (2010) 1365–1368
- [13] **N. Lin, Y. He, J. Zou**, Enhanced mechanical properties and oxidation resistance of tungsten carbide-cobalt cemented carbides with aluminum nitride additions, *Ceramics International*, 43(8) (2017) 6603–6606.
- [14] **Z. Qin, Y. Zeng, Q. Hua, Q. Xu, X. Shen, Y. Min**, Synergistic effect of hydroxylated boron nitride and silane on corrosion resistance of aluminum alloy 5052, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (2019).
- [15] **M. Qin, X. Du, Z. Li, I. Humail, X. Qu**, Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 2954–2960.
- [16] **R. Choudhary, A. Soni, P. Mishra, D. Mishra, M. Kulkarni**, Synthesis of aluminum nitride thin films and their potential applications in solid state thermoluminescence dosimeters, *Journal of Luminescence*, 155 (2014) 32–38
- [17] **S.M. Ognjanović, M. Winterer**, Optimizing particle characteristics of nanocrystalline aluminum nitride, *Powder Technology*, 326 (2018) 488–497.
- [18] **K. Kim**, Plasma synthesis and characterization of nanocrystalline aluminum nitride particles by aluminum plasma jet discharge, *Journal of Crystal Growth*, 283(3-4) (2005) 540–546.
- [19] **D. Vollath**, Plasma synthesis of nanopowders, *Journal of Nanoparticle Research*, 10(S1) (2008) 39–57.

THE AUTHORS

KIM Artem E. – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: artem_7.kim@mail.ru

OZERSKOI Nikolai E. – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: nikolaiozerskoi@yandex.ru

ERMAKOV Boris S. – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: ermakov55@bk.ru

POPOVICH Anatolii A. – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: popovicha@mail.ru

Received: 21.10.2019