ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

материалы электронной 1′18 техники

Индекс по каталогам «Пресса России» и «Урал Пресс» 47215



Учредитель:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1(81).

Журнал основан в 1998 г. Издается один раз в 3 месяца.

Издатель: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Почтовый адрес редакции: 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.

Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68, e-mail: met.misis@inbox.ru.

Отпечатано в типографии Издательского дома «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4. тел.: (499) 236–76–17.

Подписано в печать 11.08.2018. Формат 60×90/8. Печать офсетная. Заказ № 9379. Бумага офсетная. Печ. л. 8,0. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (ПИ № ФС 77–59522 от 23.10.2014), предыдущее свидетельство № 016108 от 15.05.1997 (Минпечати РФ).

Редактор М. И. Воронова Корректор А. В. Щемерова Верстка А. А. Космынина Главный редактор ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ, д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Заместители главного редактора ОСИПОВ Юрий Васильевич, канд. физ.–мат. наук, доц., КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д–р физ.–мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

> **Ответственный секретарь редакции** Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия) Асеев А. Л., акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия) Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф. (ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия) Гуляев Ю.В., акад. РАН (ИРЭ РАН, Москва, Россия) **Двуреченский А. В.,** проф., член-корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия) Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия) Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Ковалев А. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Литовченко В. Г., акад. УК АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина) Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан) Маняхин Ф. И., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Мордкович В. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия) Новоторцев В. М., акад. РАН (ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия) Сафаралиев Г.К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия) Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия) Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия) Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь) Чаплыгин Ю. А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия) Шварцбург А. Б., д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия) Щербачев К. Д., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания) Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания) Пенг Х. Х., проф. (Университет Бристоля, Бристоль, Великобритания) Васкес Л., проф., докт. физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)

Журнал по решению ВАК Минобразования РФ включен в «Перечень периодических и научно-технических изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук».

@ «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2018@ НИТУ «МИСиС», 2018

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

MATERIALY Vol. 21 ELEKTRONNOI 1'18 TEKHNIKI

Editor-in-Chief

Yuri N. Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.), Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC, Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS



Yuri V. Osipov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof., Deputy Director of the College of New Materials and Nanotechnologies, Head of Department of the Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics at the MISiS

Vladimir G. Kostishin, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.,

Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

Assistant Editor Arina A. Kosmynina

EDITORIAL BOARD

R. Kh. Akchurin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

- A. L. Aseev, Academical recinologies, Moscow, Hassia A. L. Aseev, Academical of the Russian Academy of Sciences (RAS), Institute of Semiconductor Physics, SB, DAS, Neuroine
- SB RAS, Novosibirsk, Russia V. T. Bublik, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology
- «MISiS», Moscow, Russia Yu. A. Chaplygin, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia
- Yu. V. Gulyaev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio*
- Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia A. V. Dvurechenskii, Corresponding Member of the
- Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia
- A. G. Kazanskii, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
- S. D. Kaloshkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- S. P. Kobeleva, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
- A. N. Kovalev, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- L. V. Kozhitov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- N. S. Kozlova, Cand. Sci. (Phys.–Math.), National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- V. G. Litovchenko, Academician of the Ukrainian Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors*

Physics, National Academy of Sciences in Ukraine, Kiev, Ukraine

- Z. A. Mansurov, Dr. Sci. (Chim.), Prof., Al Farabi Kazakh National University, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
- F. I. Manyakhin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- V. N. Mordkovich, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, RAS, Chernogolovka, Russia
- V. M. Novotortsev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*
- G. K. Safaraliev, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Dagestan State University, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia
- K. D. Shcherbachev, Cand. Sci. (Phys.–Math.), National University of Science and Technology «MISiS», Moscow. Russia
- A. B. Shvartsburg, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Joint Institute for High Temperatures Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
- N. A. Sobolev, Prof., Aveiro University, Aveiro, Portugal P. A. Todua, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Research
- Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia A. K. Fedotov, Prof., Belarusian State University,
- Department of Energy Physics, Minsk, Belarus A. Ya. Vul', Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *loffe Physico–*
- Technical Institute, Saint Petersburg, Russia B. Hernando, Prof., Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain
- D. J. Mapps, Prof., University of Plymouth, Plymouth, United Kingdom
- H.-X. Peng, Prof., University of Bristol, Bristol Centre for Nanoscience and Quantum Information Bristol, United Kingdom
- L. Vazquez, Ph. D., Prof., Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain

In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation, the Journal is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».

© «Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki», 2018 © National University of Science and Technology «MISiS», 2018

Founders: National University of Science and Technology «MISiS»

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 1

The journal was founded in 1998 and is published once in 3 months.

Address of correspondence:

National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia Tel./fax: +7(495)638–45–31, e-mail: met.misis@inbox.ru. http://met.misis.ru

The journal

«Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering» is registered in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications (PI number FS 77–59522 of 10.23.2014), the previous certificate number 016108 from 15.05.1997.

Editor M. I. Voronova Corrector A. V. Shchemerova

ISSN 1609–3577 (print) ISSN 2413–6387 (online)

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018, том 21, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

В. А. Харченко Геттеры в кремнии
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ
Н. С. Козлова, О. А. Бузанов, В. М. Касимова, А. П. Козлова, Е. В. Забелина Оптические характеристики монокристаллического материала Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ : Се
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ
Н. А. Верезуб, В. Л. Маноменова, А. И. Простомолотов Моделирование процессов массообмена при выращивании кристаллов KDP из раствора26
И. Н. Ганиев, С. Э. Отаджонов, Н. Ф. Иброхимов, М. Махмудов Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием35
ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
В. В. Парамонов, О. В. Новикова, В. Г. Косушкин Влияние травления теллурида кадмия на качество поверхности эпитаксиальных структур43
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
Н. А. Каланда Термостимулированная десорбция кислорода в Sr ₂ FeMoO _{6–δ} 48
А. Б. Шварцбург, М. Д. Малинкович, А. М. Кислюк Нелокальная дисперсия и ультразвуковое туннелирование в материалах с градиентной структурой54
Н.А. Соблев Отзыв о книге «Легирование полупроводников методом ядерных реакций» (2-е издание, дополненное) под ред. В. А. Харченко63

ISSN 1609–3577 (print), ISSN 2413–6387 (online) Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 1

CONTENTS

V. A. Kharchenko The getters in silicon
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS
N. S. Kozlova, O. A. Buzanov, V. M. Kasimova, A. P. Kozlova, E. V. Zabelina Optical characteristics of Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ : Ce single–crystal material
SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS
N. A. Verezub, V. L. Manomenova, A. I. Prostomolotov Modeling the mass transfer processes in the growth of KDP crystals from solution
I. N. Ganiev, S. E. Otajonov, N. F. Ibrohimov, M. Mahmudov Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions AK1M2 alloy, doped strontium
EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS
V. V. Paramonov, O. V. Novikova, V. G. Kosushkin The effect chemical treatment of the substrate cadmium telluride on the quality of epitaxial structures
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY
N. A. Kalanda Thermally stimulated oxygen desorption in $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$
A. B. Shvartsburg, M. D. Malinkovich, A. M. Kislyuk Non–local dispersion and ultrasonic tunneling in concentrationally graded solids
N. A. Sobolev Feedback on the book <i>Kharchenko V. A., Smirnov L. S., Solov'ev S. P., Stas' V. F.</i> Doping of semiconductors by the method of nuclear reactions

Геттеры в кремнии

© 2018 г. В. А. Харченко^{1,§}

¹Вычислительный центр им. А. А. Дородницына Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» РАН,

ул. Вавилова, д. 40, Москва, 119333, Россия

Аннотация. Рассмотрены процессы геттерирования быстро диффундирующих металлических примесей и дефектов структуры в кремнии, преимущественно используемые в производстве интегральных схем, силовых высоковольтных приборов, ядерно-легированного кремния. Проанализированы геттеры на основе структурных дефектов и газофазные геттеры на основе хлорсодержащих соединений. Отмечено, что для формирования геттеров на основе дефектов структуры требуется создать внутренние источники генерации дислокаций и образования преципитат-дислокационных скоплений. Показано, что дислокации генерируются в устьях микротрещин, которые затем образуют малоподвижную дислокационную сетку на нерабочей стороне пластин. Во втором случае дефекты создаются в области пластины, примыкающей к активному слою электронного компонента. В основе процесса создания внутреннего геттера лежит распад пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии, за счет которого в кристалле формируется сложная дефектная среда состоящая из различного рода преципитат-дислокационных скоплений. Образуются также дефекты упаковки — оксидный преципитат с облаком дислокационных петель Франка. Рассмотрены два варианта создания внутреннего геттера: первый связан с отгонкой примеси кислорода из приповерхностной области пластины, второй — с тонкой регулировкой распределения вакансий по толщине пластины. Проведен анализ влияния геттера как дефектной структуры на снижение механических напряжений начала генерации дислокаций, что в итоге может определять механическую прочность пластин кремния.

Рассмотрен также механизм геттерирования примесей и дефектов газофазной средой с добавками хлорсодержащих соединений. Показано, что при повышенных температурах за счет взаимодействия атомов кремния с хлором в приповерхностной области пластины возможно образование вакансий, которые с некоторой вероятностью проникают в объем образца. В результате реализуется случай $\Delta C_v > 0$ и $\Delta C_i \leq 0$, что приводит к изменению состава микродефектов и их плотности. Даны примеры практического применения термообработки в хлорсодержащей атмосфере пластин кремния при нанесении оксидной пленки, в случае целевой необходимости растворения микродефектов и вывода быстро диффундирующих примесей из объема кристалла, а также для предотвращения образования генерационно–рекомбинационных центров в процессе изготовления приборов и при ядерном легировании кремния.

Ключевые слова: кремний монокристаллический, быстро диффундирующие примеси, дефекты структуры, геттеры, источники дислокаций, хлорсодержащая атмосфера

Введение

В современном производстве электронных компонентов на основе кремния широко используют технологический прием геттерирования примесей и структурных дефектов, отрицательно влияющих на электрические параметры приборов [1]. Согласно работам [2, 3], к таким примесям в первую очередь относятся Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Au, Hg, Ag и др. Основными источниками загрязнения пластин кремния указанными примесями являются объемные загрязнения, протекающие в процессах роста монокристаллического кремния и производства пластин, а также микро– и наночастицы, химические элементы и их соединения, остающиеся на поверхности исходных пластин после их тщательной очистки. Кроме того, быстро диффундирующие примеси эффективно адсорбируются поверхностью пластин из рабочих сред (вакуум, жидкая среда, парогазовая атмосфера). Далее при осуществлении высокотемпературных технологических операций примеси из поверхностного слоя активно проникают в приповерхностную область, причем на достаточно большие глубины. (Коэффициенты диффузии металлических примесей по абсолютной величине на 3-4 порядка превышают значения коэффициентов диффузии легирующих примесей.) Проникшие в рабочую часть пластины кремния металлические примеси образуют совместно со структурными дефектами генерационно-рекомбинационные центры (ГРЦ), которые являются одной из основных причиной возрастания токов утечки [2, 4, 5]. Это влечет за собой деградацию целого ряда параметров приборов. Другими словами присутствие металлических примесей

Харченко Вячеслав Александрович^{1,§} — доктор техн. наук, ведедущий научн. сотрудник, e-mail: vakh41@mail.ru

[§] Автор для переписки

в кристалле и на поверхности является критичным для целого ряда электронных компонентов. Для некоторых видов применения пластины кремния не должны содержать в объеме, например, Fe более $1\cdot 10^{10}\,{
m cm^{-3}},$ при этом также и поверхностная концентрация примесей должна быть ограничена (менее 1 · 10¹¹ см⁻²) [1, 6]. Эти требования особенно актуальны для интегральных схем с топологическими нормами на уровне десятков нанометров и менее с малыми значениями рабочих токов и напряжений и крайне малым уровнем собственных шумов. Несмотря на большой объем выполненных исследований по повышению эффективности очистки исходных пластин и технологических сред, а также по обеспечению стерильности проводимых технологических операций, вероятность загрязнения пластин кремния нежелательными быстро диффундирующими примесями остается все еще достаточно высокой. Следует отметить, что создание абсолютно стерильных условий организации технологических процессов электронных структур, особенно высокотемпературных, по техническим и экономическим соображениям является трудно выполнимой задачей. Следовательно, также остается все еще достаточно высокой вероятность образования собственных точечных дефектов и их ансамблей, в том числе и с примесными атомами (например, ГРЦ). Поэтому для предотвращения попадания загрязняющих примесей в объем пластины кремния и образования ГРЦ в рабочей области создаваемой электронной структуры в настоящее время преимущественно используют процесс геттерирования. Ниже рассмотрены технологические приемы формирования геттерирующих центров различной природы, их достоинства и недостатки, а также механизмы перераспределения быстро диффундирующих примесей и структурных дефектов в объеме пластин кремния.

Геттеры на основе дефектов структуры

Внешний геттеры на основе дефектов структуры по месту расположения в объеме пластины подразделяют на внешние и внутренние. Ранее, когда диаметр и толщина пластин были не столь велики, как в настоящее время (300 мм и более), активно развивалось направление создания внешних геттеров. Внешний геттер представляет собой структурно нарушенный слой, состоящий в основном из дислокаций. В этом слое при геттерировании из объема локализуется большая часть загрязняющих примесей, которые в дальнейшем уже не влияют на параметры электронных структур. Наиболее эффективным внешним геттером оказался нарушенный слой, представляющий собой развитую малоподвижную дислокационную сетку (рис. 1) [7]. Такая дефектная структура получается шлифовкой поверхности пластины свободным абразивом, в результате которой в приповерхностной области возникает нарушенный слой с микротрещинами. В устье этих микротрещин из-за высоких механических напряжений затем формируются скопления дислокаций в процессе последующей термообработки в атмосфере аргона при температуре ~750 °C. Плотность дислокаций достигает значений порядка 10^9 — 10^{12} см⁻². Закрепление дислокаций в виде сетки происходит за счет переползания их при взаимодействии с межузельными атомами кремния, которые, генерируются при той же термообработке в результате локального распада пересыщенного твердого раствора кислорода (концентрация кислорода в кремнии составляет ~ (7—9) · 10¹⁷ см⁻³). Эффективны также и другие методы получения нарушенных слоев, например: плазменная обработка поверхности, осаждение пленок различных материалов, осаждение поликристаллического кремния, облучение ионами и др. [1]. Находит также применение оригинальный способ создания нарушенного слоя в нерабочей части пластины за счет облучения ее высокоэнергетическим лазерным излучением [8-11]. После облучения пластины подвергают отжигу для формирования дислокационной структуры с требуемой плотностью дефектов в слое. Максимальный эффект геттерирования наблюдается при глубине нарушенного слоя в пределах 5—10 мкм (при плотности энергии излучения лазера 9—15 Дж/см²).

Внутренний геттер. Внутренний геттер отличается по своей природе от внешнего в первую очередь видом структурных дефектов и его местоположением: он, как правило, отстоит от поверхности рабочей стороны пластины на определенном расстоянии. Нарушенный слой представляет собой



Рис. 1. Дислокационные сетки в пластинах кремния, образующиеся после шлифовки и последующей термообработки [7]:

- зарождение сетки вблизи устья микротрещины; б сформировавшаяся гексоганальная сетка дислокаций

Fig. 1. Dislocation grids in silicon wafers, formed after grinding and subsequent heat treatment [7]: (a) the origin of the grid near the mouth of a microcrack; (σ)

formed hexogonal dislocation network

набор структурных дефектов в виде кислородных преципитат-дислокационных скоплений и дефектов упаковки. В основе образования нарушенного слоя лежит хорошо изученный процесс распада пересыщенного твердого раствора кислорода, который всегда присутствует в кристаллах, выращенных по методу Чохральского [12]. Типичный технологический процесс формирования нарушенного слоя включает в себя четыре стадии термообработки исходных пластин кремния:

 первая термообработка (1000 °С в течение 15 мин) — обеспечивает за счет диффузии обеднение по кислороду приповерхностного слоя пластины и растворение в объеме мелких «ростовых» преципитатов;

 вторая (650 °C, 16 ч) — гомогенное зародышеобразование оксидных преципитатов;

– третья (800 °C, 4 ч) — рост зародышей с протеканием процесса коалесценции их;

– четвертая (1000 °C, 4 ч) — разрастание преципитатов до требуемых размеров [7, 13].

По достижении размеров преципитатов 60-70 нм на границах пластинчатых преципитатов начинается активное формирование дислокационных петель, распространяющихся от частиц в окружающий объем по плоскостям скольжения путем призматического выдавливания их. Затем эти дислокационные петли образуют сложные трехмерные дислокационные скопления, в том числе и за счет переползания части дислокаций в другие кристаллографические плоскости. Кроме того, в процессе распада пересыщенного твердого раствора кислорода также формируются в достаточном количестве дефекты упаковки, представляющие собой дислокационные петли Франка с оксидным преципитатом в центре дефекта. Таким образом, при реализации такого способа создания внутреннего геттера свободной от вводимых дефектов остается приповерхностная область глубиной до 30—50 мкм. При этом объемная плотность преципитатов достигает значений порядка 10¹¹ см⁻³, что вполне достаточно для эффективной работы геттера.

Возможен и другой вариант создания внутреннего геттера, отличающийся тем, что в нем исключена первая высокотемпературная стадия отгонки кислорода из приповерхностной области пластины, а регулирование расположения дефектной области в этом случае осуществляется за счет создания необходимого профиля распределения вакансий [14]. Требуемый профиль создается в результате быстрого термического отжига при температуре 1200 °С длительностью 30 с. Далее геттер формируется в результате термообработки при 800 °С в течение 4 ч и последующей — при 1000 °С в течение 16 ч [7]. Данный способ создания внутреннего геттера основывается на существенной зависимости эффективности распада пересыщенного твердого



Рис. 2. Распределение микродефектов на поперечных сколах пластин кремния после трехстадийной термообработки в режиме создания внутреннего геттера [18]

Fig. 2. Distribution of microdefects on transverse chips of silicon wafers after a three-stage heat treatment in the creation of an internal getter [18]

раствора кислорода от концентрации вакансий [15-17]. Таким образом в результате быстрого отжига в приповерхностной области пластины концентрация вакансий, как правило, ниже некоторого критического значения (≤10¹² см⁻³). Следовательно, в этой области распад твердого раствора кислорода будет практически подавлен. В остальном объеме пластины концентрация вакансий существенно выше критической величины, и распад твердого раствора протекает достаточно интенсивно. На рис. 2 показано расположение в объеме пластины внутреннего геттера, сформированного из структурных дефектов, а на рис. 3 распределение плотности дефектов по глубине пластины [18]. При таком способе создания геттера в пластине свободной от дефектов остается приповерхностная область глубиной до 50-80 мкм, а объемная плотность преципитатов достигает зна-



Рис. 3. Зависимость плотности микродефектов N от расстояния от поверхности пластины t при формировании внутреннего геттера [18]

Fig. 3. The dependence of the density of microdefects *N* on the distance from the surface of the plate *t* during the formation of the internal getter [18]

чений 8 · 10⁹ см⁻³. В некоторых случаях эффективное геттерирование имеет место и при плотности преципитатов ~ $(3-8) \cdot 10^7$ см⁻³.

Следует отметить, что формирование внутреннего геттера рассмотренными приемами достаточно эффективно осуществляется в пластинах кремния, выращенного методом Чохральского. В случае пластин кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки (БЗП), образование кислородных преципитат-дислокационных скоплений необходимой плотности затруднено вследствие недостаточного содержания в таком кремнии кислорода. Поэтому для пластин кремния, выращенного методом БЗП разработана технология введения требуемой концентрации кислорода с использованием ионной имплантации. В частности, в работе [19] показано, что эффективность образования примесных преципитат-дислокационных скоплений значительно возрастает, если предварительно в пластины кремния имплантировать атомы углерода.

Генерация дислокаций. Отметим, что пластины кремния с внешним или внутренним геттером являются неравновесными и характеризуются достаточно большими внутренними механическими напряжениями. Эти напряжения способствуют ускоренному дрейфу примесных атомов и собственных точечных дефектов в места расположения геттеров. Вместе с тем в области геттеров сохраняются разного типа внутренние источники генерации дислокаций. Поэтому при проведении высокотемпературных термообработок или эпитаксии, а также при приложении внешних нагрузок к прибору в процессе его эксплуатации, существенно возрастает вероятность генерации дислокаций в объеме исходной пластины, в том числе и в приборе, что может заметно ухудшить электрофизические характеристики и снизить их механическую прочность. Приведем результаты исследований зависимости генерации дислокаций от размера микродефектов и их структуры, формируемых в процессе распада пересыщенного твердого раствора кислорода при разных режимах термообработок, при приложении

внешних нагрузок [20]. Величину механических напряжений, вызывающих генерацию дислокаций от внутренних источников, определяли по началу процесса генерации. На рис. 4 [20] показаны результаты измерений механических напряжений генерации дислокаций $\sigma_{\text{ген.}}$ от внутренних источников в образцах, отличающихся режимами термообработки при формировании внутреннего геттера. Из рис. 4 следует, что многоступенчатые термообработки в режиме формирования в пластинах кремния внутреннего геттера приводят к заметному разупрочнению пластин. В образцах представленных групп 1—3, 4 и 5 значения сдвиговых механических напряжений **о**_{ген} различаются между собой примерно в пять раз, а в группах 4 и 5 эти значения оказались в несколько раз ниже по отношению к исходным образцам. Дополнительные исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии особенностей генерации и движения дислокаций в образцах, термообработанных в режиме формирования геттеров, под воздействием внешних механических нагрузок, показали, что эффект разупрочнения зависит от природы дефектов, их размера и плотности. Наиболее эффективными центрами гетерогенного зарождения дислокаций являются наиболее крупные микродефекты типа дефектов упаковки, дислокационных диполей (рис. 5, а) и линейных дислокационно-



- Рис. 4. Значения сдвиговых напряжений начала генерации дислокаций от внутренних источников для образцов кремния, подвергнутых в исходном состоянии различной термообработке [20]:
 - 1 исходное состояние; 2 1000 °C/15 мин + 450 °C/16 ч; 3 — 1000 °C/15 мин + 650 °C/16 ч; 4 — 1000 °C/15 мин + + 650 °C/16 ч + 800 °C/4 ч + 1000 °C/4 ч; 5 — 1000 °C/15 мин + 450 °C/16 ч + 650 °C/16 ч + 1000 °C/4 ч
- Fig. 4. The values of shear stresses at the beginning of the generation of dislocations from internal sources for silicon samples subjected to different heat treatment in the initial state [20]:
 - (1) the initial state; (2) 1000 °C/15 min + 450 °C/16 h; (3) 1000 °C/15 min + 650 °C/16 h; (4) 1000 °C/15 min + + 650 °C/16 h + 800 °C/4 h + 1000 °C/4 h; (5) 1000 °C/15 min +
 - + 450 °C/16 h + 650 °C/16 h + 1000 °C/4 h



Рис. 5. Микродефекты типа дислокационных диполей, генерирующих петли (а) и глобулярные дислокационно-преципитатные скопления (б) [20]

Fig. 5. Microdefects of the type of dislocation dipoles generating loops (a) and globular dislocation precipitational clusters (6) [20]



- Рис. 6. Микродефекты в монокристаллах кремния (*a*, б), выращенных методом БЗП, и генерация ими дислокаций под давлением (*b*, *r*) [21]: *a* — микродефекты А-типа; б — микродефекты В-типа
- Fig. 6. Microdefects in silicon single crystals (a, *δ*) grown by the FZ–method, and their generation of dislocations under pressure (*B*, *r*) [21]:
 (a) A–type microdefects; (*δ*) B–type microdefects

преципитатных скоплений (рис. 5, б). В результате приложения внешних нагрузок, за счет генерации призматических дислокаций суммарный размер микродефектов может увеличиваться более чем в два раза, а разбег дислокационных петель от этих дефектов происходит на расстояния до нескольких миллиметров [20]. Следует отметить, что эффективными генераторами дислокаций могут выступать и ростовые микродефекты, неизбежно присутствуюцие в исходных кристаллах (рис. 6) [21]. Таким образом генерируемые дислокации от внутренних источников под сторонним воздействием могут попасть в рабочий объем пластины (или прибора) и вызвать деградацию электрических параметров.

Отметим, что рассматриваемые геттеры при определенных условиях, например при частичной рекристаллизации нарушенного слоя, могут отдавать примесные атомы вновь в объем, т. е. возможно вторичное загрязнение очищенного объема. рен для термообработки пластин при температуре 800—1200 °С в атмосфере аргона. В результате приповерхностный слой становится практически свободным от первичных микродефектов и таким образом подавляется образование окислительных дефектов упаковки при последующем наращивании окисной пленки.

Геттерирование в хлорсодержащей атмосфере с добавкой HCl

Геттерирование в хлорсодержащей атмосфере (XCA) с добавкой хлористого водорода чаще всего используется в процессах термообработки в микроэлектронике для управления составом микродефектов и содержанием примесей в объеме пластин кремния. Рассмотрим эволюцию кластеров точечных дефектов в процессе активного химического травления пластин кремния хлористым водородом.

Геттеры на основе газообразной фазы

Геттерирование газообразной фазой подразумевает термообработку пластин и объемных образцов в вакууме, инертной и в хлорсодержащей средах. В основе этого метода лежит экстракция точечных дефектов и примесных атомов из объема пластины в газовую фазу или в вакуум.

Наглядным примером геттерирования примеси газообразной фазой является отгонка примеси кислорода из приповерхностной области пластины кремния (см. выше). При этом одновременно идет сублимация поверхностных атомов кремния. По-видимому, система кремний-примесь при испарении теряет в большей степени более легко летучий компонент. Процесс сублимации кремния и примеси сопровождается образованием вакансий на поверхности и в приповерхностной области, за счет чего нарушается равновесие вакансий и межузельных атомов кремния между поверхностью и объемом. В результате возникает диффузия межузельных атомов и примеси к поверхности и далее в газовую среду. При этом сокращается плотность структурных микродефектов, состоящих из межузельных атомов, в том числе и дефектов упаковки, за счет притока на них вакансий. Данный процесс характеСогласно работам [22, 23], элементарный процесс травления проходит в несколько стадий:

хемосорбция HCl в молекулярном виде;

образование промежуточных поверхностных комплексов типа H—Si—Cl;

 превращение комплексов через образование промежуточного химического соединения SiCl₂ и взаимодействия его с HCl в первичные продукты реакции — тетрахлорид кремния, трихлорсилан, дихлорсилан и др.;

 десорбция первичных продуктов с поверхности кремния.

Химические реакции взаимодействия хлора с кремнием проходят с выделением энергии, что способствует заметному ослаблению связей реагирующих атомов кремния, находящихся в составе кристаллической структуры. При этом присутствующие на поверхности и в приповерхностной области примеси металлов и углерода являются эффективными катализаторами химических реакций образования хлоридов кремния. В свою очередь, металлы также образуют легколетучие хлориды. Отрицательное воздействие на процесс хлорирования оказывают попавшие на поверхность образца кислород и пары воды.

Результатом первичного удаления атомов кремния из поверхностного слоя пластины при травлении HCl является образование вакансий (V), которые с небольшой, но все таки значимой вероятностью диффундируют в объем пластины [24]. Генерация неравновесных вакансий с поверхности приводит к образованию в объеме пересыщенного твердого раствора V, при этом сопутствующим образом появляется разбавленный твердый раствор дефектов другого типа. Согласно работе [25], такая неравновесная ситуация имеет место при условии $\Delta C_n > 0, \Delta C_i \le 0.$ В этом случае при взаимодействии V с микродефектами, состоящими из межузельных атомов, уменьшается их размер, вплоть до полного растворения. Более полные представления о взаимодействии точечных дефектов с микродефектами в кремнии приведены в работах [26—28].

Экспериментальное подтверждение аннигиляции микродефектов типа А-кластеров и уменышения плотности окислительных дефектов упаковки (ОДУ) в образцах кремния после термообработки в ХСА приведены в работах [29—30]. На рис. 7 показано макро– и микрораспределение А-кластеров в исходном и термообработанном в ХСА образцах. В исходном образце А-кластеры имели свирлевое распределение. Термообработку проводили при 1200 °С в течении 8 мин в атмосфере H_2 + HCl. После указанной термообработки селективным травлением А-кластеры в образцах кремния не были выявлены, что дополнительно было подтверждено отсутствием ОДУ после последующего окисления.



Рис. 7. Макро– (верхняя часть рисунка) и микрораспределение (нижняя часть) дефектов структуры в исходном образце (а) и в образце после термообработки в ХСА (б) [25].

Термообработка: 1200 °C, 8 мин, атмосфера H₂ + HCI

Fig. 7. Macro (upper part of the figure) and micro distribution (lower part) of structural defects in the initial sample (*a*) and in the sample after heat treatment in CCA (δ) [25]. Heat treatment: 1200 °C, 8 min, H₂ + HCl atmosphere

Термообработка в ХСА нашла также практическое применение при выращивании на пластинах кремния оксидных пленок. Отметим, что получаемая термическим окислением пленка SiO₂, например для МОП-структур (метал-оксидполупроводник), не всегда удовлетворяет жестким требованиям по величинам поверхностного заряда, скорости поверхностной рекомбинации, а также по концентрации объемных ловушек (более 10¹⁶ см⁻³). Показано, что деградация указанных параметров преимущественно связана с загрязнением материала щелочными металлами в процессе высокотемпературного окисления [31, 32]. Удачным оказался вариант исключения влияния щелочных металлов, основывающийся на введении в окислительную среду HCl. Хлор в заметных количествах захватывается растущим оксидом, который затем прочно связывается с подвижными ионами щелочных металлов. Вероятно, в силу большого размера ионы хлора практически неподвижны в матрице SiO_2 и, следовательно, они прочно удерживают около себя подвижные ионы щелочных металлов. На практике качественные пленки SiO₂ толщиной 5—100 нм получают в двухстадийном процессе сухого окисления с добавкой HCl ~1—3 %.

Геттерирование в хлорсодержащей атмосфере на основе CCl₄ (C₂HCl₃)

Геттерирование примесей и дефектов в XCA на основе CCl₄ находит применение в производстве силовых высоковольтных приборов, для которых в качестве исходного материала используют бездислокационный монокристаллический кремний, полученный методом БЗП. В таком кремнии концентрация примеси кислорода на несколько порядков ниже, чем в кремнии, выращенном методом Чохральского и преимущественно используемом в микроэлектронике. Кроме того, рабочая область силового прибора распространяется на весь объем пластины. Поэтому создание геттеров на основе структурных дефектов в пластинах кремния, полученного методом БЗП и предназначенного для силовых приборов, не представляется возможным. Как оказалось, проблема геттерирования микродефектов и быстро диффундирующих металлических примесей в пластинах кремния, полученного методом БЗП, решается путем применения термообработки в ХСА на основе CCl₄. В качестве примера на рис. 8 приведены результаты исследований влияния атмосферы термообработки на эволюцию микродефектов в объемных кристаллах кремния, полученных методом БЗП [33]. В исходном состоянии микродефекты распределены в объеме кристалла в виде свирлов (рис. 8, *a*), а после термообработки в XCA при температуре 1250 °C в течение 40 ч в этих же кристаллах микродефекты обнаружены не были (рис. 8, б). После аналогичной термообработки контрольных образцов на воздухе было выявлено увеличение размеров микродефектов, рост их плотности, расширение свирлевых полос. Это свидетельствует о стоке неравновесных собственных точечных дефектов и атомов примесей на первичные микродефекты, образовавшиеся при росте исходных кристаллов. ХСА в данных экспериментах — это смесь аргона и кислорода с добавкой паров CCl₄ (~1 % молярных). Более подробные исследования эффективности термообработки в ХСА кристаллов кремния, содержащих микродефекты, в том числе и со свирлевым распределением, приведены в работах [34, 35].

Другим примером эффективного использования термообработки в XCA является отжиг радиацион-



Рис. 8. Селективное вытравливание микродефектов в исходном образце кремния со свирлевым распределением микродефектов (*a*) и селективное травление образца кремния после термообработки в XCA (*б*) при 1250 °C в течение 40 ч [33].

Исследуемые образцы были получены методом БЗП

Fig. 8. Selective etching of microdefects in the initial silicon sample with swirl distribution of microdefects (*a*) and selective etching of the silicon sample after heat treatment inCCA (δ) at 1250 °C for 40 h [33]. The samples were obtained by the FZ–method

ных дефектов (РД) в процессе производства ядернолегированного кремния. Исходным материалом для ядерного легирования служит монокристаллический бездислокационный кремний, выращенный методом БЗП. Подготовленные соответствующим образом слитки кремния облучают нейтронами в ядерном реакторе на тепловых нейтронах. Подробное описание процесса ядерного легирования полупроводниковых материалов можно найти в работе [36]. За счет ядерных реакций на тепловых нейтронах

$$\mathrm{Si}^{30}(n,\gamma)\mathrm{Si}^{31}(\beta^-$$
–распад) $\rightarrow \mathrm{P}^{31}$

в кремнии образуются атомы фосфора, являющиеся донорной примесью. Наряду с атомами Р³¹ в легируемых кристаллах кремния возникает большое количество сопутствующих РД в результате облучения осколками деления, быстрыми (высокоэнергетичными) нейтронами, гамма-излучением, а также за счет атомов отдачи. Для устранения негативного влияния РД на электрофизические свойства облученные слитки подвергают высокотемпературному отжигу. Полнота отжига РД контролируется по восстановлению электрофизических параметров, в первую очередь удельного электрического сопротивления ρ и времени жизни неосновных носителей заряда τ. Было установлено, что в результате термообработки при температуре 800—900 °С в течение ~2 ч р, как правило, восстанавливается до расчетных значений, а т всегда оказывалось в несколько раз ниже исходных значений, в некоторых случаях даже ниже допустимых значений. Несмотря на достаточно большое количество исследований (см. [36]) решить проблему восстановления т долгое время не удавалось, пока не было установлено влияние среды отжига на трансформацию микродефектов и изменение в объеме содержания атомов быстро

> диффундирующей примеси. В одной из первых работ, посвященных данной тематике, было установлено, что значения т существенно различаются в зависимости от атмосферы отжига (рис. 9) [37].

> Наибольшие значения наблюдаются в образцах, подвергнутых отжигу в XCA, далее следуют по убывающей воздух, вакуум и аргон. Следует отметить, что величина деградации τ зависит от плотности микродефектов и наличия в кристалле быстро диффундирующих атомов металлической примеси. В качестве примера на рис. 10 показана зависимость τ от плотности микродефектов в образцах ядерно-легированного кремния, прошедших термообработку на воздухе [38], а на рис. 11 распределение τ по объему в зависимости от распределения атомов золота в аналогичных образцах, термообрабо-



Рис. 9. Влияние среды отжига на время жизни неосновных носителей заряда в образцах ядерно-легированного кремния [37]. Температура отжига — 850 °С, время отжига — 4 ч

Fig. 9. The influence of the annealing medium on the lifetime of minority charge carriers in samples of nuclear-doped silicon [37].

Annealing temperature 850 °C, annealing time 4 h

танных на воздухе и в XCA [39]. Золото наносили на торец образца после облучения нейтронами перед отжигом. Следует также отметить факт появления микродефектов в некоторых образцах кремния после облучения и отжига на воздухе, характерезующихся малыми значениями τ [40, 41]. В этих слитках в исходном состоянии до облучения микродефекты обнаружены не были, а значение τ было достаточно высоким. Отметим, что τ в образцах, термообработанных в XCA, монотонно возрастает по глубине (см. рис. 11, б), а начиная с 3 мм резко достигает исходных значений ~1000 мкс, в отличие от образцов отожженых на воздухе. В них значение τ в лучшем случае доходит до 200—400 мкс.

Таким образом, геттерирование газообразной фазой решает следующие задачи:

– восстановление τ в образцах кремния термообработкой в атмосфере XCA до значимых значений в тех случаях, когда исходные значения τ не соответствуют установленным требованиям;

 управление составом и плотностью микродефектов в исходных образцах кремния, предназначенных для процедуры окисления или для иных подобных технологических операций;

 предотвращение образования ГРЦ и попадания атомов металлической примеси в объем образцов кремния, подвергаемых различным термо-



Рис. 10. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда от плотности микродефектов в ядернолегированном кремнии [38]

Fig. 10. Dependence of the lifetime of minority charge carriers on the density of microdefects in nuclear-doped silicon [38]





1 — «чистый» торец образца; 2 — торец образца с высаженным на него золотом

Fig. 11. The distribution of the lifetime of minority charge carriers depending on the distribution of gold atoms by volume of silicon samples that have been heat treated in air (a) and in CCA (δ) [39]:

(1) «clean» end of the sample; (2) sample end with gold planded on it

обработкам в технологических процессах создания электронных приборов, а также при ядерном легировании.

Далее рассмотрим возможные механизмы управления составом микродефектов и восстановления τ .

Механизмы трансформации генерационно-рекомбинационных центров

Ранее было показано, что ГРЦ представляют собой сложные комплексы типа «микродефекты атомы примесей металлов». Причем микродефекты имеют разную размерность и состоят преимущественно из межузельных атомов. Отсюда следует, что если ввести в объем кристалла неравновесную концентрацию вакансий, то за счет взаимодействия их с междоузельными атомами в составе микродефектов удастся разрушить ГРЦ. Следует заметить, что при термообработке в кристаллах кремния протекают сложные процессы генерации и рекомбинации собственных точечных дефектов и взаимодействия их с различного вида структурными дефектами. В общем виде к ним относятся следующие:

 высокотемпературная генерация и рекомбинация точечных дефектов в кристаллической решетке кристалла;

 эмиссия и встраивание точечных дефектов в структуру микродефектов;

 – генерация и рекомбинация точечных дефектов на поверхности кристалла, обуславливающие возникновение диффузионных потоков объем — поверхность и наоборот;

 образование различных преципитатов за счет взаимодействия точечных дефектов между собой и с примесными атомами;

 генерация и рекомбинация точечных дефектов, образованных при радиационном воздействии.

Наиболее полный анализ взаимодействий в указанной системе выполнен в работе [25]. С учетом данных этой работы рассмотрим конкретные примеры трансформации микродефектов в зависимости от условий термообработки.

Динамика трансформации размеров окислительных дефектов упаковки при термообработке в аргоне и водороде, а также при термическом окислении от времени выдержки представлена на рис. 12 [25]. Из рис. 12 видно, что в процессе отжига в аргоне и водороде (кривые 1 и 2) размер ОДУ медленно уменьшается, причем наблюдаемые изменения зависят от температуры. Из этих данных следует, что при термообработке в аргоне и водороде дефектная структура в образцах кремния в лучшем случае сохраняется близкой к исходной структуре, хотя и имеет место некоторое изменение размеров микродефектов. Это свидетельствует о небольшом пересыщении системы вакансиями.



- Рис. 12. Динамика изменения размеров ОДУ при термообработке в аргоне (1) и водороде (2) (а), а также при термическом окислении (3, 4) [25]. Термообработка при различной температуре 7, °C: 1, 3 — 1100; 2, 4 — 1150
- Fig. 12. Dynamics of changes in the size of ODE during heat treatment in argon (1) and hydrogen (2) (a), as well as during thermal oxidation (3, 4) [25].
 Heat treatment at different temperatures, °C: (1, 3) 1100; (2, 4) 1150

В свою очередь, при окислении размер ОДУ достаточно резко возрастает (кривые 3 и 4) и этот рост слабо зависит от температуры. Можно предположить, что в системе превалируют междоузлия. Такая неравновесная ситуация отражается соотношением: $\Delta C_n \leq 0, \Delta C_i > 0$. Другими словами, генерируемые при окислении межузельные атомы кремния активно конденсируются на микродефектах, при этом растет их размер и увеличивается плотность. Эффективным источником генерации неравновесных междоузлий в данном случае является термически окисляемая поверхность кремния. Похожая ситуация возникает и в ядерно-легированном кремнии при его отжиге на воздухе — в части кристаллов возрастает размер микродефектов и их плотность. Как правило в таких кристаллах наблюдается заниженное время жизни. Заметим, что разрастание микродефектов генетически связано с дефектамипредшественниками, образующимися в процессе роста монокристаллов и имеющими в исходном состоянии небольшие размеры, что слабо сказывается на деформации кристаллической решетки. Учитывая этот факт, в целях предотвращения образования окислительных дефектов в образцах кремния, которые будут подвергаться процедуре окисления, необходимо предварительно растворить дефектыпредшественники. Другими словами в процессе дополнительной термообработки требуется создать в кристалле пересыщенный раствор вакансий: $\Delta C_v > 0$, $\Delta C_i \leq 0$. Такой технологический прием, как указывалось выше, реализуется при термообработке в ХСА, в частности в HCl.

Более сложен механизм взаимодействия структурных дефектов в ЯЛК, так как он реализуется на

фоне радиационных дефектов, структура которых недостаточно известна. Считая, что при нейтронном облучении не образуются разупорядоченные области с признаками аморфизации, можно с большой долей вероятности предполагать, что в состав радиационных дефектов в основном входят точечные дефекты и их комплексы, в том числе и с атомами примесей, присутствующих в исходных слитках и также образовавшихся за счет ядерных реакций. В данном случае возможна ситуация, когда выполняется условие $\Delta C_v > 0$, $\Delta C_i > 0$. В процессе отжига в ХСА на первом этапе введенные за счет радиации межузельные атомы частично рекомбинируют с вакансиями и частично за счет более высокого коэффициента диффузии уходят на поверхность образца, а также оседают на поверхности микродефектов. По мере снижения неравновесной концентрации междоузлий на втором этапе за счет химических реакций хлора с кремнием начинает превалировать процесс образования на поверхности кристалла вакансий, которые активно проникают в объем и взаимодействуют с ростовыми микродефектами. В рассматриваемом случае выполняется соотношение $\Delta C_I / \Delta C_V < D_V / D_I$ и, следовательно, наблюдается растворение микродефектов. Таким образом, при отжиге в ХСА образцов кремния, облученных в ядерном реакторе, разрушаются ГРЦ, а освободившиеся атомы металлических примесей, диффундирующие по междоузлиям, стекают к поверхности, где они активно взаимодействуют с атомами хлора. В пользу предложенного механизма отжига дефектов в ХСА свидетельствуют экспериментальные данные, приведенные в работе [39], в которой с использованием радиоактивных меток исследовали эффективность вывода атомов золота и железа из объема образцов кремния, подвергнутых термообработке в разных средах в режиме отжига РД. Экспериментальные образцы с предварительно нанесенными на торцы изотопов золото-195 и железо-59 подвергали в начале термообработке на воздухе, затем в ХСА, и отдельную серию образцов отжигалась только в XCA. После отжига на воздухе атомы железа и золота проникали в объем на глубину до 40 мкм. В результате последующей термообработки в ХСА на глубине 15 мкм концентрация золота снижается примерно на порядок, а концентрация железа почти на два порядка. В образцах, термообработанных сразу в ХСА, обнаружены только следы радиоактивных элементов. Таким образом, при соблюдении определенных условий подтверждается возможность обратной диффузии металлических примесей из объема монокристаллических образцов кремния.

Заключение

Показано, что в практике создания электронных компонентов на основе монокристаллического кремния широко используется технологический прием геттерирования быстро диффундирующих металлических примесей и структурных дефектов. Отмечено, что геттеры, образованные на основе структурных дефектах, представляют собой сетку дислокаций в случае внешнего геттера, а внутренний геттер состоит из кислород-преципитатных дислокационных комплексов. Эти геттеры включают в себя достаточно большую плотность центров генерации дислокаций, которые в последующем при эксплуатации приборов за счет несанкционированного приложения внешних нагрузок могут «выплеснуть» дислокации в активную часть приборов. Кроме того, за счет перекристаллизации не исключено «вторичное загрязнение» геттерированными примесями рабочей области прибора. В обоих случаях не исключена деградация параметров приборов.

В свою очередь, газофазные геттеры за счет пересыщения объема образцов кремния вакансиями способствуют растворению микродефектов, разрушению ГРЦ, а также выводу быстро диффундирующих примесей на поверхность, где они образуют легколетучие соединения с хлором. Принципиальное отличие в природе геттеров позволяет надеяться на более высокую надежность приборов, изготавливаемых на пластинах кремния, прошедших термообработку в XCA.

Библиографический список

1. Пилипенко В. А., Горушко В. А., Петлицкий А. Н., Понарядов В. В., Турцевич А. С., Шведов С. В. Методы и механизмы геттерирования кремниевых структур в производстве интегральных микросхем // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2013. № 2–3. С. 43—57.

2. Графутин В. И., Прокопьев Е. П., Тимошенков С. П. Геттерирование и синергетические подходы в проблеме кремния и материалах на основе кремния. Обзор // Nanotechnology Research and Practice. 2014. Т. 1, № 1. С. 4—26. DOI: 10.13187/ejnr.2014.1.4

3. Прокопьев Е. П. О геттерировании и синергетических подходах в проблеме кремния. Обзор // Научная цифровая библиотека PORTALUS.RU. URL: http://portalus.ru/modules/ science/rus_readme.php?subaction=showfull&id=1260858000& archive=1480160666&start_from=&ucat=& (дата обращения: 03.09.2018).

4. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М.: Мир, 1984. 472 с.

5. Sah C.-T., Robert N. N., Shockley W. Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics // Proceedings of the IRE. 1957. V. 45, Iss. 9. P. 1228—1243. DOI: 10.1109/JRPROC.1957.278528

6. Дьячков А. М., Литвинов Ю. М., Петров С. В., Селиванова Н. Н., Хохлов А. И., Яковлев С. Л. Процессы геттерирования в технологии производства пластин кремния // Электронная промышленность. 2003. № 3. С. 33—40.

7. Мильвидский М. Г. Геттерирование загрязняющих примесей в бездислокационных пластинах кремния // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2009. № 1. С. 6—12.

8. Пляцко С. В. Генерация объемных дефектов в некоторых полупроводниках лазерным излучением в области прозрачности кристалла // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34, вып. 9. С. 1046—1052.

9. Винценц С. В., Зотеев А. В., Плотников Г. С. О порогах возникновения неупругих деформаций в поверхностных слоях Si и GaAs при многократном импульсном лазерном облучении // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36, № 8. С. 902—906.

10. Коэн М. Г., Каплан Р. А., Артурс Ю. Г. Микрообработка материалов // Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. 1982. Т. 70, № 6. С. 21—29. 11. Hayafuji Y., Yanada T., Aoki Y. Laser damage gettering and its application to lifetime improvement in silicon // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128, ISS. 9. P. 1975—1980. DOI: 10.1149/1.2127778

12. Олиховский С. Й., Белова М. М., Кочелаб Е. В. Кинетика образования и роста микродефектов в кристаллах // Успехи физ. мет. 2006. Т. 7, № 3. С. 135—171. URI: http://dspace.nbuv.gov. ua/handle/123456789/125801

13. Falster R., Voronkov V. V. Rapid thermal processing and control of oxygen precipitation behavior in silicon wafers // Mater. Sci. Forum. 2008. V. 573–574. P. 45—60.

14. Васильев Ю. Б., Верезуб Н. А., Меженный М. В., Просолович В. С., Простомолотов А. И., Резник Р. Я. Особенности дефектообразования в процессе термообработки бездислокационных монокристаллических пластин кремния большого диаметра с заданным распределением в объеме кислородсодержащих геттерирующих центров // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2012. № 2. С. 43—50. DOI: 10.17073/1609-3577-2012-2-43-50

15. Falster R., Voronkov V. V., Quast F. On the properties of the intrinsic point defects in silicon: A perspective from crystal growth and wafer processing // Phys. Status Solidi (b). 2000. V. 222, Iss. 1. P. 219—244. DOI: 10.1002/1521-3951(200011)222:1<219::AID-PSSB219>3.0.CO;2-U

16. Falster R. Gettering in silicon: Fundamentals and recent advances // Semiconductor Fabtech. 2001. V. 13. P. 187—193.

17. Bhatti A.R., Falster R. J., Booker G. R. TEM studies of the gettering of cooper, palladium and nickel in Czochralski silicon by small oxide particles // Solid State Phenomena. 1991. V. 19–20. P. 51—56. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.19-20.51

18. Патент 2512258 (РФ). Способ формирования эффективного внутреннего геттера в монокристаллических бездислокационных пластинах кремния / М. В. Меженный, В. Я. Резник, 2014.

19. Aleshin A. N., Enisherlova K. L., Kalinin A. A., Mordkovich V. N. The chemical factor and its influence on the formation of defect structures and their gettering properties in layers of silicon implanted with chemical-active ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1996. V. 112, Iss. 1-4. P. 184—187. DOI: 10.1016/0168-583X(95)01247-8

20. Меженный М. В., Мильвидский М. Г., Резник В. Я. Особенности генерации дислокаций от внутренних источников в термообработанных бездислокационных пластинах кремния при воздействии внешних нагрузок // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 1. С. 11—15.

21. Витман Р.Ф., Гусева Н.Б., Лебедев А.А., Ситникова А. А., Фалькевич Э. С., Червоный Н. Ф. Взаимосвязь структурно– чувствительных свойств с генетическими особенностями монокристаллов кремния // Физика твердого тела. 1994. Т. 36, № 3. С. 697—704.

22. Лапидус И. И., Коган Б. А., Перепелкин В. В., Карелин В. В., Гельфгат Г. Н., Новиков В. В., Уриванцева В. Б. Металлургия поликристаллического кремния. М.: Металлургия, 1971. 144 с.

23. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф., Шварцман Л. Я., Яркин В. Н., Салли И. В. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992. 408 с.

24. Итальянцев А.Г. Генерация вакансий, стимулированная химическим травлением поверхности кристалла // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1991. № 10. С. 122—127.

25. Итальянцев А. Г. Генерация неравновесных точечных дефектов и сопутствующие ей эффекты при физико-химических воздействиях на поверхность кристаллов. Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИПТМ РАН, 2009. 281 с.

26. Итальянцев А. Г., Мордкович В. Н., Смульский А. С., Темпер Э. М. Химическая стимуляция перестройки дефектов в кремнии // В сб.: Всесоюзная конференция по радиационной физике полупроводников и родственных материалов. Ташкент, 1984. С. 179.

27. Итальянцев А. Г. Взаимодействие собственных точечных дефектов с их кластерами в элементарных полупроводниках при внешних воздействиях // Сб.: VI Конференция по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 1982. Т. 2. С. 19—20.

28. Итальянцев А. Г., Мордкович В. Н. Трансформация размеров кластеров собственных точечных дефектов в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 1983. Т. 17, вып. 2. С. 217—222.

29. Смульский А. С., Итальянцев А. Г., Мордкович В. Н. Новая методика ликвидации ростовых и технологически вносимых дефектов структуры кремния при создании ПЗС // Сб.: Приборы с зарядовой связью. Технология и применение. М., 1983. С. 32—33.

30. Смульский А. С., Итальянцев А. Г., Авдеев И. И., Мордкович В. Н. Термообработка кремния и проблема ликвидации дефектов его структуры при создании полупроводниковых приборов и ИС // Электронная техника. Сер. 2: Полупроводниковые приборы. 1983. Вып. 3(162). С. 62—69.

31. Сарач О. Б. Основы технологии электронной компонентной базы. Конспект лекций. М.: НИУ «МЭИ», 2012. 250 с.

32. Технология микроконтроллерной промышленности. URL: http://zinref.ru/000_uchebniki/02600komputeri/008_00_0 0_Tekhnologia_mikroelektronnoy_promyshlennosti/000.htm

33. Соболев Н. А., Шек Е. И., Дудавский С. И., Кравцов А. А. Подавление свирл-дефектов при термообработке пластин бестигельного кремния в хлорсодержащей атмосфере // Журнал технической физики. 1985. Т. 55, вып. 7. С. 1457—1459.

34. Курбаков А. И., Рубинова Э. Э., Соболев Н. А., Трунов В. А., Шек Е. И. Исследование кластеров точечных дефектов в монокристаллах кремния с помощью дифракции ү-квантов // Кристаллография. 1986. Т. 31, вып. 5. С. 979—985.

35. Kurbakov A. I., Sobolev N. A. Gamma–ray diffraction in the study of silicon // Mater. Sci. Eng.: B. 1994, V. 22, Iss. 2–3. P. 149— 158. DOI: 10.1016/0921-5107(94)90237-2

36. Харченко В. А., Смирнов Л. С., Соловьев С. П., Стась В. Ф. Легирование полупроводников методом ядерных реакций. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 262 с.

37. Воронов И. Н., Греськов И. М., Гринштейн П. М., Гучетль Р. И., Мороховец М. А., Соболев Н. А., Стук А. А., Харченко В. А., Челноков В. Е., Шек Е. И. Влияние среды отжига на свойства радиационно-легированного кремния (РЛК) // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10, вып. 11. С. 645—649.

38. Греськов И. М., Смирнов Б. В., Соловьев С. П., Стук А. А., Харченко В. А. Влияние ростовых дефектов на электрофизические свойства радиационно-легированного кремния // Физика и техника полупроводников. 1978. Т. 12, вып. 10. С. 1879—1882.

39. Моисеенкова Т. В., Свистельникова Т. П., Стук А. А., Алонцев С. А., Харченко В. А. Обратная диффузия золота и железа в кремнии при термообработке в среде кислород + хлор // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26, № 1. С. 5—8.

40. Греськов И. М., Гусева Н. Б., Никитина И. П., Ситникова А. А., Соловьев С. П., Сорокин Л. М., Харченко В. А. Изменение микроструктуры бездислокационных кристаллов кремния при ядерном легировании // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1982. Вып. 4. С. 7—21.

41. Греськов И. М., Соловьев С. П., Харченко В. А. Влияние облучения реакторными нейтронами и термообработки на микродефекты в бездислокационном кремнии // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16, № 7. С. 1141—1145.

Статья поступила в редакцию 27 июля 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materiały elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering.* 2018, vol. 21, no. 1, pp. 5—17. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-5-17

The getters in silicon

V. A. Kharchenko^{1,§}

¹Dorodnicyn Computing Centre, Federal Research Center «Computer Science and Control» of Russian Academy of Sciences, 40 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia

Abstract. The processes of gettering of fast-diffusing metal impurities and structure defects in silicon, mainly used in the production of integrated circuits, power high-voltage devices, nuclear-doped silicon, are considered. The getters based on structural defects and gas-phase getters based on chlorine-containing compounds are analyzed. It is noted that for the formation of getters on the basis of structural defects, it is necessary to create internal sources for generation of dislocations and formation of precipitate — dislocation clusters. It is shown that dislocations are generated in the mouths of microfractures, which then form a sedentary dislocation grid on the non-working side of the plates. In the second case, defects are created in the area of the plate adjacent to the active layer of the electronic component. The process of creating an internal getter is based on the decomposition of a supersaturated solid oxygen solution in silicon, due to which a complex defect medium consisting of various precipitate-dislocation clusters is formed in the crystal. The packing defect as oxide precipitate with a cloud of Frank's loops is formed. Two variants of creating an internal getter are considered — first is associated with the distillation of an oxygen impurity from the near-surface region of the plate, the second is associated with a fine adjustment of the distribution of vacancies along the plate thickness. The analysis of the influence of the getter as the defect structure reducing the magnitude of mechanical stress of the beginning of the generation of dislocations, which ultimately can determine the mechanical strength of the silicon wafer.

This paper also considers the mechanism of gas–phase medium impurities and defects gettering with the addition of chlorine–containing compounds. It is shown that at elevated temperatures, due to the interaction of silicon atoms with chlorine in the near–surface region of the plate, it is possible to create vacancies that penetrate the sample volume with some probability. As a result, the case $\Delta C_v > 0$, $\Delta C_i \leq 0$ is realized, that leads to a change in the composition of microde-fects and their density. The examples of practical application of heat treatment in chlorine–containing atmosphere silicon wafer during application of the oxide film, in the case of the target the need for dissolution of the microdefects and of the withdrawal of fast diffusing impurities from the crystal volume, and to prevent the formation of generation–recombination centers in the manufacturing process of devices and in a nuclear doping silicon.

Keywords: monocrystal silicon, fast diffusing impurities, structural defects, getters, sources of dislocations, chlorine– containing atmosphere

References

1. Pilipenko V. A., Gorushko V. A., Petlitskiy A. N., Ponaryadov V. V., Turtsevich A. S., Shvedov S. V. Methods and mechanisms of gettering of silicon structures in the production of integrated circuits. *Tekhnologiya i Konstruirovanie v Elektronnoi Apparature* = *Technology and design in electronic equipment*, 2013, no. 2–3, pp. 43—57. (In Russ.)

2. Grafutin V. I., Prokop'ev E. P., Timoshenkov S. P. Gettering and synergetic approaches to the problem of silicon and silicon-based materials. Review. *Nanotechnology Research and Practice*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 4—26. (In Russ.). DOI: 10.13187/ejnr.2014.1.4

3. Prokopiev E. P. On gettering and synergistic approaches in the problem of silicon. Review. *Nauchnaya tsifrovaya biblioteka PORTALUS.RU*. URL: http://portalus.ru/modules/science/rus_readme.php?subaction=showfull&id=1260858000&archive=14801606 66&start_from=&ucat=& (accessed: 03.09.2018). (In Russ.)

4. Ravi K. V. Imperfections and impurities in semiconductor silicon. New York: Wiley, 1981, 379 p.

5. Sah C.–T., Robert N. N., Shockley W. Carrier generation and recombination in p–n junctions and p–n junction characteristics. *Proc. IRE*, 1957, vol. 45, no. 9, pp. 1228—1243. DOI: 10.1109/ JRPROC.1957.278528

6. D'yachkov A. M., Litvinov Yu. M., Petrov S. V., Selivanova N. N., Khokhlov A. I., Yakovlev S. L. Gettering processes in the production technology of silicon wafers. *Elektronnaya promyshlennost*, 2003, no. 3, pp. 33—40. (In Russ.)

7. Milvidsky M. G. Contaminant gettering in dislocation–free silicon wafers. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*. Materialy

Information about author:

Vyacheslav A. Kharchenko^{1,§}: Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher (vakh41@mail.ru)

§ Corresponding author

Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering, 2009, no. 1, pp. 6–12. (In Russ.)

8. Plyatsko S. V. Generation of bulk defects in some semiconductors by laser radiation in the transparency region of the crystal. *Semiconductors*, 2000, vol. 34, no. 9, pp. 1004—1010. DOI: 10.1134/1.1309406

9. Vintsents S. V., Zoteev A. V., Plotnikov G. S. Threshold of inelastic strain formation in Si and GaAs surface layers under multiple pulsed laser irradiation. *Semiconductors*, 2002, vol. 36, no. 8, pp. 841–844. DOI: 10.1134/1.1500456

10. Cohen M. G., Kaplan R. A., Arthurs E. G. Micro–materials processing. *Proc. IEEE*, 1982, vol. 70, no. 6, pp. 545—555. DOI: 10.1109/ PROC.1982.12353

11. Hayafuji Y., Yanada T., Aoki Y. Laser damage gettering and its application to lifetime improvement in silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, no. 9, pp. 1975—1980. DOI: 10.1149/1.2127778

12. Olikhovskii S., Belova M. M., Kochelab E. V. Kinetics of nucleation and growth of microdefects in crystals. *Usp. Fiz. Met.*, 2006, vol. 7, no. 3, pp. 135—171. (In Russ.). URI: http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/125801

13. Falster R., Voronkov V. V. Rapid thermal processing and control of oxygen precipitation behavior in silicon wafers. *Mater. Sci. Forum*, 2008, vol. 573–574, pp. 45—60.

14. Vasilév Yu. B., Verezub N. A., Mezhennyi M. V., Prosolovich V. S., Prostomolotov A. I., Reznik V. Ya. Features of defect formation under the thermal treatment of dislocation-free singlecrystal large-diameter silicon wafers with the specified distribution of oxygen-containing gettering centers in the bulk. *Russian Microelectronics*, 2013, vol. 42, no. 8, pp. 467—476. DOI: 10.1134/ S1063739713080155

15. Falster R., Voronkov V. V., Quast F. On the properties of the intrinsic point defects in silicon: A perspective from crystal growth and wafer processing. *Phys. Status Solidi* (b), 2000, vol. 222, no. 1, pp. 219—244. DOI: 10.1002/1521-3951(200011)222:1<219::AID-PSSB219>3.0.CO;2-U

16. Falster R. Gettering in silicon: Fundamentals and recent advances. *Semiconductor Fabtech*, 2001, vol. 13, pp. 187—193.

17. Bhatti A.R., Falster R. J., Booker G. R. TEM studies of the gettering of cooper, palladium and nickel in Czochralski silicon by small oxide particles. *Solid State Phenomena*, 1991, vol. 19–20, pp. 51–56. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.19-20.51

18. Pat. 2512258 (RF). Sposob formirovaniya effektivnogo vnutrennego gettera v monokristallicheskikh bezdislokatsionnykh plastinakh kremniya [The method of forming an efficient internal getter in single–crystal dislocation–free silicon wafers]. M. V. Mezhennyi, V. Ya. Reznik, 2014. (In Russ.)

19. Aleshin A. N., Enisherlova K. L., Kalinin A. A., Mordkovich V. N. The chemical factor and its influence on the formation of defect structures and their gettering properties in layers of silicon implanted with chemical-active ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1996, vol. 112, no. 1–4, pp. 184–187. DOI: 10.1016/0168-583X(95)01247-8

20. Mezhenny M. V., Milvidsky M. G., Reznik V. Ya. Generation of dislocations from internal sources in heat treated dislocation–free silicon wafers under external loads. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2007, no. 1, pp. 11—15. (In Russ.)

21. Vitman R. F., Guseva N. B., Lebedev A. A., Sitnikova A. A., Fal'kevich E. S., Chervonyi N. F. Interrelation of structural–sensitive properties with the genetic features of silicon single crystals. *Fizika tverdogo tela*, 1994, vol. 36, no. 3, pp. 697—704. (In Russ.)

22. Lapidus I. I., Kogan B. A., Perepelkin V. V., Karelin V. V., Gel'fgat G. N., Novikov V. V., Urivantseva V. B. *Metallurgiya polikristallicheskogo kremniya* [Metallurgy of polycrystalline silicon]. Moscow: Metallurgiya, 1971, 144 p. (In Russ.)

23. Falkevich E. S., Pulner E. O., Chervonyi I. F., Shvartsman L. Ya., Yarkin V. N., Salli I. V. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya* [Semiconductor silicon technology]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 408 p. (In Russ.)

24. Italyantsev A. G. The generation of vacancies, stimulated by chemical etching of the crystal surface. *Poverkhnost'. Rent-genovskie, sinkhronnye i neitronnye issledovaniya*, 1991, no. 10, pp. 122—127. (In Russ.)

25. Italyantsev A. G. The generation of non–equilibrium point defects and its attendant effects during physicochemical effects on the surface of crystals. Diss. of Dr. (Phys.–Math.). Moscow: IPTM RAS, 2009. 281 p. (In Russ.)

26. Italyantsev A. G., Mordkovich V. N., Smulsky A. S., Temper E. M. Khimicheskaya stimulyatsiya perestroiki defektov v kremnii [Chemical stimulation of defect restructuring in silicon]. V sb.: Vsesoyuznaya konferentsiya po radiatsionnoi fizike poluprovodnikov i rodstvennykh materialov. Tashkent, 1984, p. 179. (In Russ.)

27. Italyantsev A. G. Vzaimodeistvie sobstvennykh tochechnykh defektov sikh klasterami v elementarnykh poluprovodnikakh pri vneshnikh vozdeistviyakh [Interaction of Own Point Defects with Their Clusters in Elementary Semiconductors under External Effects]. V Sb.: VI Konferentsiya po protsessam rosta i sinteza poluprovodnikovykh kristallov i plenok. Novosibirsk, 1982, vol. 2, pp. 19—20.

28. Italyantsev A. G., Mordkovich V. N. Transformation of cluster sizes of intrinsic point defects in semiconductors. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 1983, vol. 17, no. 2, pp. 217—222. (In Russ.) 29. Smulskii A. S., Italyantsev A. G., Mordkovich V. N. Novaya metodika likvidatsii rostovykh i tekhnologicheski vnosimykh defektov struktury kremniya pri sozdanii PZS [A new method for eliminating growth and technologically introduced defects in the structure of silicon when creating a CCD]. *Sb.: Pribory s zaryadovoi svyaz'yu. Tekhnologiya i primenenie.* Moscow, 1983, pp. 32—33. (In Russ.)

30. Smulskii A. S., Italyantsev A. G., Avdeev I. I., Mordkovich V. N. Thermal processing of silicon and the problem of eliminating defects in its structure when creating semiconductor devices and IC. Elektronnaya tekhnika. Series. 2. Poluprovodnikovye pribory = Electronic Engineering. Series 2. Semiconductor Devices, 1983, no. 3, pp. 62—69. (In Russ.)

31. Sarach O. B. Osnovy tekhnologii elektronnoi komponentnoi bazy [Basics of electronic component technology]. Moscow: NIU «MEI», 2012, 250 p. (In Russ.)

32. Technology microcontroller industry. URL: http://zinref. ru/000_uchebniki/02600komputeri/008_00_00_Tekhnologia_ mikroelektronnoy_promyshlennosti/000.htm (In Russ.)

33. Sobolev N. A., Shek E. I., Dudavskii S. I., Kravtsov A. A. Suppression of swirl defects during heat treatment of cruciblefree silicon wafers in a chlorine-containing atmosphere. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 1985, vol. 55, no. 7, pp. 1457—1459. (In Russ.)

34. Kurbakov A. I., Rubinova E. E., Sobolev N. A., Trunov V. A., Shek E. I. Investigation of clusters of point defects in silicon single crystals using γ -ray diffraction. *Kristallografiya*, 1986, vol. 31, no. 5, pp. 979—985. (In Russ.)

35. Kurbakov A. I., Sobolev N. A. Gamma-ray diffraction in the study of silicon. *Materials Science and Engineering: B.* 1994, vol. 22, no. 2–3, pp. 149—158. DOI: 10.1016/0921-5107(94)90237-2

36. Kharchenko V. A., Smirnov L. S., Solov'ev S. P., Stas' V. F. Legirovanie poluprovodnikov metodom yadernykh reaktsii [Doping of semiconductors by the method of nuclear reactions]. LAP LAM-BERT Academic Publishing, 2017, 262 p. (In Russ.)

37. Voronov I. N., Greskov I. M., Grinshtein P. M., Guchetl R. I., Morokhovets M. A., Sobolev N. A., Stuk A. A., Kharchenko V. A., Chelnokov V. E., Shek E. I. Influence of the annealing medium on the properties of radiation-doped silicon (RLC). *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 1984, vol. 10, no. 11. pp. 645—649. (In Russ.)

38. Greskov I. M., Smirnov B. V., Solovev S. P., Stuk A. A., Kharchenko V. A. Effect of growth defects on the electrophysical properties of radiation–doped silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 1978, vol. 12, no. 10, pp. 1879–1882. (In Russ.)

39. Moiseenkova T. V., Svistel'nikova T. P., Stuk A. A., Alontsev S. A., Kharchenko V. A. Inverse diffusion of gold and iron in silicon during heat treatment in an oxygen + chlorine medium. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1990, vol. 26, no. 1, pp. 5—8. (In Russ.)

40. Greskov I. M., Guseva N. B., Nikitina I. P., Sitnikova A. A., Solovev S. P., Sorokin L. M., Kharchenko V. A. Changes in the microstructure of dislocation-free silicon crystals during nuclear doping. Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdenii i radiatsionnoe materialovedenie, 1982, no. 4, pp. 7–21. (In Russ.)

41. Greskov I. M., Solovev S. P., Kharchenko V. A. Effect of irradiation by reactor neutrons and heat treatment on microdefects in dislocation–free silicon. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1980, vol. 16, no. 7, pp. 1141—1145. (In Russ.)

Received July 27, 2018

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. **ДИЭЛЕКТРИКИ**

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 18—25. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-18-25

УДК 535.32

Оптические характеристики монокристаллического материала Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce

© 2018 г. Н. С. Козлова^{1,§}, О. А. Бузанов², В. М. Касимова¹, А. П. Козлова¹, Е. В. Забелина¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

> ² ОАО «Фомос-Материалс», ул. Буженинова, д. 16, стр.1, Москва, 107023, Россия

Аннотация. В настоящее время появляются новые технологии детектирования высокоэнергетических излучений, для которых применяются материалы, легированные ионами редкоземельных элементов. Существует большая потребность в разработке новых неорганических сцинтилляторов для медицинского применения, в частности для детектирования рентгеновского и гамма-излучений. В этом случае сцинтилляционные материалы должны отвечать основным требованиям: высокое оптическое качество, высокое значение световыхода, быстрое время реагирования и др. К таким материалам относится сцинтилляционный кристалл Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ : Се (GAGG : Се). На сегодняшний день оптические характеристики GAGG : Се исследованы недостаточно. В связи с этим методом оптической спектроскопии в диапазоне длин волн 200-750 нм измерены спектральные зависимости пропускания и отражения таких кристаллов. Для кристаллов GAGG : Се определены значения показателей поглощения и преломления, коэффициенты экстинкции, проведена оценка значения оптической ширины запрещенной зоны. Для определения значений показателей преломления использованы два спектрофотометрических метода: по измеренным углам Брюстера и по коэффициенту отражения при малом угле падения света, близком к нормальному. На основании полученных результатов построены дисперсионные зависимости показателей преломления.

Ключевые слова: Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Се, сцинтилляционный монокристалл, спектрофотометрия пропускания, показатель поглощения, оптическая ширина запрещенной зоны, спектрофотометрия отражения, показатель преломления, коэффициент экстинкции, дисперсия

Введение

Сцинтилляционный монокристалл гадолинийалюминий-галлиевый гранат Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ : Се (GAGG : Ce) в виду своей новизны и уникальных свойств представляет большой исследовательский интерес. Так, с 2011 по 2017 годы количество публикуемых статей по данной тематике возросло более, ным для применения в качестве материала элементов детекторов в медицинском оборудовании, в частности в позитронно-эмиссионном томографе [1-5]. Впервые материал был синтезирован и выращен в 2011 г. [6]. GAGG : Се имеет кубическую структуру с пространственной группой симметрии *Ia3d* [6—9], химическая формула — $A_3B_2C_3O_{12}$ [6—9]. Химические элементы исходной матрицы (Gd³⁺, Ga³⁺ и Al³⁺) занимают в структуре позиции, образованные координационными многогранниками, в вершинах

чем в 10 раз. Этот материал является перспектив-

зициях А;

- Ga³⁺ и Al³⁺ могут располагаться в октаэдрических позициях В и тетраэдрических позициях С.

§ Автор для переписки

которых находится кислород: - Gd³⁺ располагается в додекаэдрических по-

Козлова Нина Семеновна^{1,§} — канд. физ.-мат. наук, заведующая лабораторией, e-mail: kozlova nina@mail.ru; Бузанов Олег Алексеевич² — канд. техн. наук, главн. науч. сотр., е-mail: buzanov@newpiezo.com; Касимова Валентина Маратовна¹ студент магистратуры, e-mail: kasimovavalya@mail.ru; Козлова Анна Петровна¹ — ведущий инженер, e-mail: kozlova.ap@misis. ru; Забелина Евгения Викторовна¹ — ведущий инженер, е-mail: zabelina.ev@misis.ru

Элемент	Степень	Ионный радиус, нм			
		эффективный [10]	с учетом координационного числа [11]		
	onnenennin		4	6	8
Gd	3+	0,94		0,94	1,06
Al	3+	0,57	0,39	0,53	—
Ga	3+	0,62	0,47	0,62	
0	2-	1,36	1,38	1,40	1,42
Ce	3+	1,02		1,01	1,14
	4+	0,88	_	0,87	0,97

Ионные радиусы элементов с учетом координационного числа [10,11] [Ionic radii of elements with different charge and coordination states [10, 11]]

Ионные радиусы элементов, входящих в состав монокристалла, представлены в таблице [10, 11]. Из данных таблицы видно, что ионы Се без значительной деформации решетки могут занимать в кристаллической матрице GAGG только додекаэдрические позиции гадолиния [12—14]. При этом Се в решетке может находиться в двух зарядовых состояниях 3+ и 4+ [15, 16], что влияет на процесс сцинтилляции.

Анализ данных, представленных в литературе, показал, что наибольшее внимание уделяется исследованию сцинтилляционных свойств GAGG : Се [6, 8, 9, 17—19]. В то время как по оптическим свойствам этого материала найдено меньшее количество работ. В настоящее время известны всего две работы [9, 20], в которых оценены значения показателей преломления этого материала и получены дисперсионные зависимости *п*. Необходимо отметить, что результаты, полученные в работах [9, 20], не совпадают между собой.

Цель работы — определение оптических характеристик кристаллов GAGG : Се методами оптической спектрофотомерии, в том числе установление значений и дисперсионных зависимостей показателей преломления.

Образцы и методы исследования

Монокристаллы Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ : Се выращивали в компании ОАО «Фомос-Материалс» методом Чохральского в атмосфере аргона с 1—2 % кислорода из шихты, полученной твердофазным синтезом из стехиометрической смеси особо чистых оксидов элементов. Процесс роста кристаллов осуществляли в иридиевых тиглях на установках типа «Кристалл-ЗМ» с использованием высокочастотного способа нагрева.

Из этих кристаллов вырезали образцы, представляющие собой полированные пластины толщиной ~0,05 см и образцы сложной формы, толщины в плоскопараллельной части которых составляли ~0,7 см. Исследуемые кристаллические образцы вырезали перпендикулярно к оси роста Z. Исследования проводили в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» с использованием аттестованных спектрофотометрических методик выполнения измерений на поверенном оборудовании, контроль точности и стабильности результатов осуществляли с использованием стандартных образцов.

Спектральные зависимости пропускания (T, %) и отражения (R, %) были получены на спектрофотометре Cary 5000 фирмы Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA.

Внешний вид установки с приставкой UMA и схемы измерений параметров представлены на рис. 1. Приставка обладает рядом уникальных возможностей по исследованию разных оптических характеристик, в частности проводить измерения без перемещения образца в одной и той же области [21].

Показатель поглощения (α, см⁻¹) определяли по спектральной зависимости пропускания *T*, измеренной на пластине малой толщины (*d*, см), согласно закону Бугера—Ламберта [22]:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d}.$$
 (1)

Показатели преломления определяли по спектрально-угловым зависимостям отражения *p*- и *s*-поляризованного света. Как известно [22], в этом случае при разных углах падения *p*- и *s*-поляризованного света существуют две области, которые позволяют измерять значения показателей преломления спектрофотометрическими методами (рис. 2).

В области I на рис. 2 показатель преломления оценивали методом Брюстера в соответствии с формулой [22, 23]

$$tg \phi_{\rm B} = n. \tag{2}$$

Для этого проводят измерения спектров отражения *p*-поляризованного света при разных углах





Рис. 1. Внешний вид спектрофотометра Cary 5000 с универсальной измерительной приставкой UMA (a), схемы измерения коэффициента зеркального отражения (б) и пропускания (в)

Fig. 1. (a) Appearance of the Cary 5000 spectrophotometer with a UMA accessory, (*δ*) specular reflectance measurement experimental setup and (*B*) transmittance measurement experimental setup



Рис. 2. Угловые зависимости отражения *p*-и *s*-поляризованного света:

область I соответствует применению метода Брюстера для определения n; область II — методу отражения при малом угле падения света, близком к нормальному

Fig. 2. Reflection angular spectra for *p*- and *s*-polarized light: Region I for Brewster measurement of *n*; Region II for measurement at low light incidence angle close to the normal падения и устанавливают значения углов Брюстера для каждой длины волны, что более подробно описано в работе [9]. Метод Брюстера позволяет получить дискретные значения показателя преломления. Дисперсионные зависимости *n* были получены с использованием специальных аппроксимационных уравнений [22, 24].

На стандартном образце из ниобата лития была проведена оценка точности определения показателя преломления методом Брюстера, которая составила $\Delta = \pm 0,001$ при доверительной вероятности P = 0.95.

В области II на рис. 2 определение показателя преломления *n* осуществляли методом отражения при малом угле падения света в соответствии с выражением [22, 25].

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2},$$
(3)

где *R* — значение коэффициента отражения от одной грани, отн. ед.; к — коэффициент экстинкции.

В выражении (3), кроме показателя преломления, присутствует коэффициент экстинкции к. Спектральную зависимость коэффициента экстинкции можно оценить по формуле [25]:

$$\kappa = \frac{\alpha \lambda}{4\pi},\tag{4}$$

где α(λ) — показатель поглощения.

Если значение κ пренебрежимо мало по сравнению с первыми слагаемыми в уравнении (3), то оценить значение n можно по преобразованной формуле [22]:

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}.$$
(5)

При малом угле падения света (метод R_0) методом отражения может быть получена непрерывная экспериментальная дисперсионная зависимость показателя преломления.

На стандартном образце из плавленого кварца была проведена оценка точности определения показателя преломления методом отражения, которая составила $\Delta = \pm 0,001$ при доверительной вероятности P = 0.95 [21].

Основным ограничением реализации этих спектрофотометрических методов является вид исследуемых образцов. Для метода R_0 необходимо использовать образец такой формы или/и обработки, при которых будет исключен результат, включающий многократное отражение. Метод Брюстера позволяет исследовать разнообразные образцы, в том числе полированные с двух сторон пластины.

Проведенные метрологические испытания на эталонных образцах позволили установить, что точности методик оценки показателя преломления по углу Брюстера и по отражению при малом угле падения света (R_0) сопоставимы друг с другом и гарантировано дают третий знак после запятой.

Результаты и их обсуждение

Для получения спектральных зависимостей поглощения Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ : Се были измерены спектральные зависимости пропускания при нормальном падении света. Ранее в работе [9] была получена спектральная зависимость показателя поглощения в диапазоне длин волн 200—750 нм и обнаружены полосы поглощения в областях длин волн 420—460, 330—350 и 270 нм. Для определения края собственного поглощения кристаллов и оптической ширины запрещенной зоны спектры показателя поглощения измеряли на образцах малой толщины $d \approx 0.5$ мм в диапазоне длин волн 200-750 нм.

На основе экспериментальных данных по спектральной зависимости показателя поглощения α(λ) получена спектральная зависимость коэффициента экстинкции к (рис. 3), согласно уравнению (4). Результаты, представленные на рис. 3, свидетельствуют, что спектральные зависимости $\alpha(\lambda)$ и к(λ) имеют немонотонный характер с ярко выраженными сильными полосами поглощения, максимумы которых соответствуют 440, 340, 300—310, 270 и 230 нм. Рис. 4. Определение оптической ширины запрещенной зоны В работах [8, 26-29] полосы поглощения были интерпретированы следующим образом:

– 340 и 440 нм относят к переходам $4f - 5d^2$ и $4f - 5d^1$ в Ce³⁺, соответственно;

- 300—310, 270 и 230 нм относят к переходам ${}^{8}S - {}^{6}P_{j}$, ${}^{8}S - {}^{6}I_{j}$ и ${}^{8}S - {}^{6}D_{j}$ в Gd³⁺, соответственно.

Оптическую ширину запрещенной зоны определяли по закону Таука [30]:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\left(h\nu - E_g\right)^{r/2}}{h\nu},\tag{6}$$

где *E*_g — ширина запрещенной зоны; α_0 — константа материала; r — степенной показатель, равный 1 для прямозонных материалов и 4 для непрямозонных.

В случае прямозонных материалов, к которым согласно работам [31, 32], относится Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce,



Рис. 3. Спектральные зависимости показателя поглощения и коэффициента экстинкции:

1 — показатель поглощения; 2 — коэффициент экстинкции Fig. 3. Spectral functions of absorption coefficient and extinction coefficient: (1) absorption coefficient and (2) extinction coefficient



Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ : Се методом Таука

Fig. 4. Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ : Ce optical band gap determination using Tauk method

> уравнение Таука может быть записано в преобразованном виде:

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g). \tag{7}$$

Определение оптической ширины запрещенной зоны таких материалов осуществляется графическим способом, описанным в ряде работ [33—36].

Оптическая ширина запрещенной зоны кристалла GAGG : Се, оцененная при комнатной температуре по закону Таука графическим способом (рис. 4), составила $E_g \approx 5,88 \pm 0,05$ эВ.

В работах [8, 15] проводилась оценка ширины запрещенной зоны в кристаллах GAGG : Се. Результаты этих исследований позволили установить диапазон значений $E_g = (5,8-6,8)$ эВ. Величина опти-





Fig. 5. Dispersion functions of refractive index obtained using (1) Brewster method and (2) reflection at low incidence angle close to normal

ческой ширины запрещенной зоны, полученная в данной работе, принадлежит этому диапазону.

Монокристалл GAGG : Се относится к материалам кубической сингонии и характеризуется одним показателем преломления n. Для оценки значения n были проведены измерения спектров отражения p-поляризованного света при разных углах падения (метод Брюстера) и спектров отражения неполяризованного света при малом угле падения (6°), близком к нормальному (метод R_0). Для получения достоверных результатов измерений показателей преломления все методы осуществляли в одной и той же точке неплоскопараллельной части образца сложной формы [37].

Рассчитанные значения коэффициента экстинкции Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ : Се в диапазоне длин волн 200—750 нм составляют к ~ 10^{-6} — 10^{-4} (см. рис. 3). В связи с тем, что значения коэффициентов экстинкции в сравнении с первыми слагаемыми в уравнении (3) пренебрежимо малы, оценка показателей преломления методом R_0 может быть проведена по формуле (5).

На рис. 5 представлены дисперсионные зависимости показателя преломления, полученные методами Брюстера, и отражения при малом угле падения света (R_0). Результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой.

Заключение

Получены спектральные зависимости пропускания сцинтилляционных монокристаллов Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ : Се в диапазоне длин волн 200— 750 нм. На основании измеренных спектральных зависимостей пропускания рассчитаны спектральные зависимости поглощения и экстинкции. Установлено, что значения коэффициента экстинкции $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Се составляют 10^{-6} — 10^{-4} .

Методом Таука оценена оптическая ширина запрещенной зоны монокристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Се, которая составила 5,88 ± 0,05 эВ.

По спектрально-угловым зависимостям отражения *p*-поляризованного света методом Брюстера и спектрам отражения при малом угле падения света (6°), близком к нормальному (метод *R*₀), рассчитаны значения показателей преломления. Результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой.

Библиографический список

1. Somlai–Schweiger I., Schneider F. R., Ziegler S. I. Performance analysis of digital silicon photomultipliers for PET // J. Instrumentation. 2015. V. 10. P. 05005. DOI: 10.1088/1748-0221/10/05/ P05005

2. Yeom J. Y., Yamamoto S., Derenzo S. E., Spanoudaki V. C., Kamada K., Endo T., Levin C. S. First performance results of Ce: GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2013. V. 60, N 2. P. 988—992. DOI: 10.1109/TNS.2012.2233497

3. Bok J., Lalinský O., Напиљ M., Onderišinová Z., Kelar J., Kučera M. GAGG: Ce single crystalline films: New perspective scintillators for electron detection in SEM // Ultramicroscopy. 2016. V. 163. P. 1—5. DOI: 10.1016/j.ultramic.2016.01.003

4. Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 809. P. 130—139. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.041

5. Seitz B., Stewart A. G., O'Neill K., Wall L., Jackson C. Performance evaluation of novel SiPM for medical imaging applications // IEEE Nuclear Sci. Symp. and Medical Imaging Conf. (NSS/MIC). Seoul (South Korea), 2013. P. 1–4. DOI: 10.1109/NS-SMIC.2013.6829685

6. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Yoshikawa A. 2–inch size single crystal growth and scintillation properties of new scintillator; Ce : $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ // IEEE Nuclear Sci. Symp. Conf. Rec. Valencia (Spain), 2011. P. 1927–1929. DOI: 10.1109/NSSMIC.2011.6154387

7. Kanai T., Satoh M., Miura I. Characteristics of a nonstoichiometric $Gd_{3+\delta}(Al,Ga)_{5-\delta}O_{12}$:Ce garnet scintillator // J. Amer. Ceramic Soc. 2008. V. 91, Iss. 2. P. 456—462. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02123.x

8. Tyagi M., Meng F., Koschan M., Donnald S. B., Rothfuss H., Melcher C. L. Effect of codoping on scintillation and optical properties of a Ce–doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ scintillator // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46, N 47. P. 475302. DOI: 10.1088/0022-3727/46/47/475302

9. Kozlova N. S., Busanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Kasimova V. M. Optical properties and refractive indices of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce^{3+} crystals // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61, Iss. 3. P. 474—478. DOI: 10.1134/S1063774516030160

10. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высшая шк., 1984. 376 с.

11. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A. 1976. V. 32, Iss. 5. P. 751—767. DOI: 10.1107/S0567739476001551

12. Wu Y., Luo Z., Jiang H. Meng F., Koschan M., Melcher C. L. Single crystal and optical ceramic multicomponent garnet scintillators: A comparative study // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2015. V. 780. P. 45—50. DOI: 10.1016/j.nima.2015.01.057

13. Asami K., Ueda J., Tanabe S. Trap depth and color variation of $Ce^{3+}-Cr^{3+}$ co-doped $Gd_3(Al, Ga)_5O_{12}$ garnet persistent phosphors // Optical Mater. 2016. V. 62. P. 171—175. DOI: 10.1016/j. optmat.2016.09.052

14. Wu Y., Nikl M., Jary V., Ren G. Thermally induced ionization of $5d_1$ state of Ce^{3+} ion in $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ host // Chemical Phys. Lett. 2013. V. 574. P. 56—60. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.04.068

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

15. Wu Y., Meng F., Li Q., Koschan M., Melcher C. L. Role of Ce⁴⁺ in the scintillation mechanism of codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce // Phys. Rev. Applied. 2014. V. 2, Iss. 4. P. 044009. DOI: 10.1103/Phys-RevApplied.2.044009

16. Kitaura M., Sato A., Kamada K., Ohnishi A., Sasaki M. Phosphorescence of Ce–doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals studied using luminescence spectroscopy // J. Appl. Phys. 2014. V. 115, Iss. 8. P. 083517. DOI: 10.1063/1.4867315

17. Касимова В. М, Бузанов О. А., Козлова Н. С., Козлова А. П. Сцинтилляционный материал Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Се // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2015. Т. 15, № 2. С. 79—82.

18. Kobayashi M., Tamagawa Y., Tomita S., Yamamoto A., Ogawa I., Usuki Y. Significantly different pulse shapes for γ - and α -rays in Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+} scintillating crystals // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2012. V. 694. P. 91—94. DOI: 10.1016/j. nima.2012.07.055

19. Tamagawa Y., Inukai Y., Ogawa I., Kobayashi M. Alpha–gamma pulse–shape discrimination in $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (GAGG) : Ce^{3+} crystal scintillator using shape indicator // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2015. V. 795. P. 192—195. DOI: 10.1016/j. nima.2015.05.052

20. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Okumura S., Yamamoto S., Nagura A., Yeom J. Y., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshikawa A. Growth and scintillation properties of 3 in. diameter Ce doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ scintillation single crystal // J. Cryst. Growth. 2016. V. 452. P. 81—84. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.04.037

21. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters // IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017. P. 281—288. DOI: 10.1109/ URALCON.2017.8120724

22. Palik E. D. Handbook of optical constants of solids. N–Y.: Academic Press, 1998. 3224 p.

23. Борисенко С. И., Ревинская О. Г., Кравченко Н. С., Чернов А. В. Показатель преломления света и методы его экспериментального определения. Томск: Томский политехнический университет, 2014. 146 с.

24. Stephenson D. Modeling variation in the refractive index of optical glasses. Thesis. N–Y.: Rochester Institute of Technology, 1990. 163 p. URL: http://scholarworks.rit.edu/theses

Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники.
 М.: Гос. изд–во физ.–мат. лит–ры, 1963. 264 с.

26. Kitaura M., Sato A., Kamada K., Kurosawa S., Ohnishi A., Sasaki M., Hara K. Photoluminescence studies on energy transfer processes in cerium–doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals // Optical Mater. 2015. V. 41. P. 45—48. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.12.040

27. Bartosiewicz K., Babin V., Kamada K., Yoshikawa A., Nikl M. Energy migration processes in undoped and Ce–doped multicomponent garnet single crystal scintillators // J. Luminescence. 2015. V. 166. P. 117—122. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.05.015

28. Zhaohua Luo, Haochuan Jiang, Jun Jiang, Rihua Mao. Microstructure and optical characteristics of Ce : $Gd_3(Ga, Al)_5O_{12}$ ceramic for scintillator application // Ceramics International. 2015. V. 41, Iss. 1, Pt A. P. 873—876. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.137

29. Auffray E., Augulis R., Borisevich A., Gulbinas V., Fedorov A., Korjik M., Lucchini M. T., Mechinsky V., Nargelas S., Songaila E., Tamulaitis G., Vaitkevičius A., Zazubovich S. Luminescence rise time in self-activated PbWO₄ and Ce-doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ scintillation crystals // J. Luminescence. 2016. V. 178. P. 54—60. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.05.015

30. Marcus P. Corrosion mechanism in theory and practice. N–Y: CRC Press, 2012. 930 p.

31. Xu Y. N., Ching W. Y., Brickeen B. K. Electronic structure and bonding in garnet crystals $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$, and $Gd_3Ga_3O_{12}$ compared to $Y_3Al_5O_{12}$ // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, Iss. 3. P. 1817. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.1817

32. Rawat S., Tyagi M., Netrakanti P. K., Kashyap V. K. S., Mitra A., Singh A. K., Desai D. G., Kumar G. A., Gadkari S. C. Pulse shape discrimination properties of $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$: Ce, B single crystal in comparison with CsI : Tl // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 840. P. 186—191. DOI: 10.1016/j.nima.2016.09.060

33. Hassanien A. S., Akl A. A. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films // Superlattices and Microstructures. 2016. V. 89. P. 153—169. DOI: 10.1016/j. spmi.2015.10.044

34. Jacob R., Isac J. Band gap energy profile of BSFT $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe_xTi_{(1-x)}O_{3-\Delta}$ (x = 0.1) // Int. J. Sci. Res. Publ. 2014. V. 4, Iss. 12, P. 1—6. URL: http://www.ijsrp.org/research-paper-1214. php?rp=P363435

35. Banerjee A. N., Maity R., Chattopadhyay K. K. Preparation of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin films by reactive DC sputtering // Mater. Lett. 2004. V. 58, Iss. 1–2. P. 10—13. DOI: 10.1016/ S0167-577X(03)00395-1

36. Mishra V., Sagdeo A., Warshi K., Rai H. M., Saxena S. K., Kumar R., Sagdeo P. R. Metastable behavior of Urbach tail states in BaTiO₃ across phase transition // arXiv: Condensed Matter. 2016. URL: https://arxiv.org/abs/1612.06756

37. Kozlova N. S., Goreeva Zh. A., Zabelina Ev. V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017, pp. 15—22. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания вузу № 3.2794.2017/ПЧ, № 11.5583.2017/ИТР (11.5583.2017/7.8), № 11.6181.2017/ИТР (11.6181.2017/7.8).

Исследования проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ «МИСиС».

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering.* 2018, vol. 21, no. 1, pp. 18—25. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-18-25

Optical characteristics of Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce single–crystal material

N. S. Kozlova^{1,§}, O. A. Buzanov², V. M. Kasimova¹, A. P. Kozlova¹, E. V. Zabelina¹

¹ National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

² JSC Fomos-Materials, 16 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russia

Abstract. Nowadays new high–energy emission detection technologies with use of materials doped with rare–earth activators appear. There is still a great need for the development of new inorganic scintillators for medical application in particular detection of *X*–rays and γ –rays. In this case, the scintillation materials must meet basic requirements: high optical quality, high light output, fast response time and et al. One of these materials is the scintillation crystal Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce (GAGG : Ce) investigated in this work. Analysis of the literature data showed that the optical characteristics of Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce have not been studied enough. Hence the GAGG : Ce optical parameters (spectral transmission and reflection) were measured by optical spectroscopy in the wavelength range 200—750 nm. We calculated values of the absorption and extinction coefficients, refractive indices and the optical band gap of the Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce. We used two spectrophotometric methods to determine the values of the refractive index: Brewster angles (ϕ_B) and the reflection coefficients at a small incidence angle of light close to normal (R_0). The obtained results were used to build dispersion dependences graphs of the refractive indices.

Keywords: Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce, scintillation single–crystal, transmission spectrophotometry, absorption coefficient, optical band gap, reflection spectrophotometry, refractive index, extinction coefficient, dispersion

References

1. Somlai–Schweiger I., Schneider F. R., Ziegler S. I. Performance analysis of digital silicon photomultipliers for PET. J. Instrumentation, 2015, vol. 10, p. 05005. DOI: 10.1088/1748-0221/10/05/ P05005

2. Yeom J. Y., Yamamoto S., Derenzo S. E., Spanoudaki V. C., Kamada K., Endo T., Levin C. S. First performance results of Ce: GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, vol. 60, no. 2, pp. 988—992. DOI: 10.1109/TNS.2012.2233497

3. Bok J., Lalinský O., Hanuš M., Onderišinová Z., Kelar J., Kučera M. GAGG: Ce single crystalline films: New perspective scintillators for electron detection in SEM. *Ultramicroscopy*, 2016, vol. 163, pp. 1—5. DOI: 10.1016/j.ultramic.2016.01.003

4. Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications. Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2016, vol. 809, pp. 130—139. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.041

5. Seitz B., Stewart A.G., O'Neill K., Wall L., Jackson C. Performance evaluation of novel SiPM for medical imaging applications. *IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference* (*NSS/MIC*). Seoul (South Korea), 2013, pp. 1—4. DOI: 10.1109/NS-SMIC.2013.6829685

6. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Yoshikawa A. 2–inch size single crystal growth and scintillation properties of new scintillator; Ce : $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$. *IEEE Nuclear Sci. Symp. Conf. Rec.* Valencia (Spain), 2011, pp. 1927—1929. DOI: 10.1109/NSSMIC.2011.6154387

7. Kanai T., Satoh M., Miura I. Characteristics of a nonstoichiometric $Gd_{3+\Delta}(Al,Ga)_{5-\Delta}$ O₁₂:Ce garnet scintillator. J. Amer. Ceramic Soc., 2008, vol. 91, no. 2, pp. 456—462. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02123.x

8. Tyagi M., Meng F., Koschan M., Donnald S. B., Rothfuss H., Melcher C. L. Effect of codoping on scintillation and optical properties of a Ce–doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ scintillator. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, vol. 46, no. 47, p. 475302. DOI: 10.1088/0022-3727/46/47/475302

Information about authors:

Nina S. Kozlova^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (kozlova_nina@mail.ru); Oleg A. Buzanov²: Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher (buzanov@newpiezo.com); Valentina M. Kasimova¹: Master Student (kasimovavalya@mail.ru); Anna P. Kozlova¹: Leading Engineer (kozlova.ap@misis.ru); Evgeniya V. Zabelina¹: Leading Engineer (zabelina.ev@misis.ru)

§ Corresponding author

9. Kozlova N. S., Busanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Kasimova V. M. Optical properties and refractive indices of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce^{3+} crystals. *Crystallogr. Rep.*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 474–478. DOI: 10.1134/S1063774516030160

10. Shaskol'skaya M.P. Kristallografiya [Crystallography]. Moscow: Vysshaya shkola, 1984, 376 p. (In Russ.)

11. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*, 1976, vol. 32, no. 5, pp. 751—767. DOI: 10.1107/ S0567739476001551

12. Wu Y., Luo Z., Jiang H. Meng F., Koschan M., Melcher C. L. Single crystal and optical ceramic multicomponent garnet scintillators: A comparative study. *Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, vol. 780, pp. 45—50. DOI: 10.1016/j.nima.2015.01.057

13. Asami K., Ueda J., Tanabe S. Trap depth and color variation of Ce³⁺-Cr³⁺ co-doped Gd₃(Al, Ga)₅O₁₂ garnet persistent phosphors. *Optical Mater.*, 2016, vol. 62, pp. 171—175. DOI: 10.1016/j. optmat.2016.09.052

14. Wu Y., Nikl M., Jary V., Ren G. Thermally induced ionization of $5d_1$ state of Ce^{3+} ion in $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ host. *Chemical Phys. Lett.*, 2013, vol. 574, pp. 56—60. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.04.068

15. Wu Y., Meng F., Li Q., Koschan M., Melcher C. L. Role of Ce⁴⁺ in the scintillation mechanism of codoped Gd₃Ga₃Al₂O₁₂:Ce. *Phys. Rev. Appl.*, 2014, V. 2, no. 4. P. 044009. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.044009

16. Kitaura M., Sato A., Kamada K., Ohnishi A., Sasaki M. Phosphorescence of Ce–doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals studied using luminescence spectroscopy. J. Appl. Phys., 2014, vol. 115, no. 8, p. 083517. DOI: 10.1063/1.4867315

17. Kasimova V. M., Buzanov O. A., Kozlova N. S., Kozlova A. P. Scintillation material Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce. *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya = Fundamental Problems of Radio Electronic Instrument Making*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 79—82. (In Russ.)

18. Kobayashi M., Tamagawa Y., Tomita S., Yamamoto A., Ogawa I., Usuki Y. Significantly different pulse shapes for γ - and α -rays in Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺ scintillating crystals. *Nucl. Instrum.* and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2012, vol. 694, pp. 91—94. DOI: 10.1016/j. nima.2012.07.055

19. Tamagawa Y., Inukai Y., Ogawa I., Kobayashi M. Alphagamma pulse-shape discrimination in Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (GAGG) : Ce³⁺ crystal scintillator using shape indicator. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, vol. 795, pp. 192–195. DOI: 10.1016/j. nima.2015.05.052

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

20. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Okumura S., Yamamoto S., Nagura A., Yeom J. Y., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshikawa A. Growth and scintillation properties of 3 in. diameter Ce doped Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ scintillation single crystal. J. Cryst. Growth, 2016, vol. 452, pp. 81—84. DOI: 10.1016/j. jcrysgro.2016.04.037

21. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters. *IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements* (*UralCon*). Chelyabinsk (Russia), 2017, pp. 281—288. DOI: 10.1109/ URALCON.2017.8120724

22. Palik E. D. Handbook of optical constants of solids. N-Y.: Academic Press, 1998, 3224 p.

23. Borisenko S. I., Revinskaya O. G., Kravchenko N. S., Chernov A. V. Pokazatel' prelomleniya sveta i metody ego eksperimental'nogo opredeleniya [The refractive index of light and methods of its experimental determination]. Tomsk: Tomskii politekhnicheskii universitet, 2014. 146 p. (In Russ.)

24. Stephenson D. Modeling variation in the refractive index of optical glasses: thesis. N–Y.: Rochester Institute of Technology, 1990, 163 p.

25. Vavilov V. S. *Deistvie izluchenii na poluprovodniki* [Effect of radiation on semiconductors]. Moscow: Gosudarstvennoe izdatel'stvo fiziko-matematicheskoi literatury, 1963, 264 p. (In Russ.)

26. Kitaura M., Sato A., Kamada K., Kurosawa S., Ohnishi A., Sasaki M., Hara K. Photoluminescence studies on energy transfer processes in cerium–doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals. *Optical Mater.*, 2015, vol. 41, pp. 45—48. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.12.040

27. Bartosiewicz K., Babin V., Kamada K., Yoshikawa A., Nikl M. Energy migration processes in undoped and Ce–doped multicomponent garnet single crystal scintillators. *J. Luminescence*, 2015, vol. 166, pp. 117—122. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.05.015

28. Zhaohua Luo, Haochuan Jiang, Jun Jiang, Rihua Mao. Microstructure and optical characteristics of Ce : $Gd_3(Ga, Al)_5O_{12}$ ceramic for scintillator application. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, no. 1, pt A, pp. 873—876. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.137

29. Auffray E., Augulis R., Borisevich A., Gulbinas V., Fedorov A., Korjik M., Lucchini M. T., Mechinsky V., Nargelas S., Songaila E., Tamulaitis G., Vaitkevičius A., Zazubovich S. Luminescence rise time in self-activated PbWO₄ and Ce-doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ scintillation crystals. *J. Luminescence*, 2016, vol. 178, pp. 54—60. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.05.015

30. Marcus P. Corrosion mechanism in theory and practice. N–Y: CRC Press, 2012, 930 p.

31. Xu Y. N., Ching W. Y., Brickeen B. K. Electronic structure and bonding in garnet crystals $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$, and $Gd_3Ga_3O_{12}$ compared to $Y_3Al_5O_{12}$. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 3, p. 1817. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.1817

32. Rawat S., Tyagi M., Netrakanti P. K., Kashyap V. K. S., Mitra A., Singh A. K., Desai D. G., Kumar G. A., Gadkari S. C. Pulse shape discrimination properties of Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ : Ce, B single crystal in comparison with CsI : Tl. Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2016, vol. 840, pp. 186—191. DOI: 10.1016/j.nima.2016.09.060

33. Hassanien A. S., Akl A. A. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures*, 2016, vol. 89, pp. 153—169. DOI: 10.1016/j. spmi.2015.10.044

34. Jacob R., Isac J. Band gap energy profile of BSFT Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe_xTi_(1-x)O_{3- Δ} (x = 0.1). Int. J. Sci. Res. Publ., 2014, vol. 4, no. 12, pp. 1—6. URL: http://www.ijsrp.org/research-paper-1214. php?rp=P363435

35. Banerjee A. N., Maity R., Chattopadhyay K. K. Preparation of *p*-type transparent conducting CuAlO₂ thin films by reactive DC sputtering. *Mater. Lett.*, 2004, vol. 58, no. 1–2, pp. 10—13. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00395-1

36. Mishra V., Sagdeo A., Warshi K., Rai H. M., Saxena S. K., Kumar R., Sagdeo P. R. Metastable behavior of Urbach tail states in BaTiO₃ across phase transition. *arXiv: Condensed Matter.*, 2016. URL: https://arxiv.org/abs/1612.067

37. Kozlova N. S., Goreeva Zh. A., Zabelina Ev. V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017, pp. 15–22. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681

Acknowledgments. The work was accomplished with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within State Educational Institution Assignments Nos. 3.2794.2017/PCh, 11.5583.2017/ITR (11.5583.2017/7.8), 11.6181.2017/ ITR (11.6181.2017/7.8).

The experiments were carried out at the Inter–University Test Laboratory for semiconductors and dielectrics «Single Crystals and Stock on their Base» of the National University of Science and Technology MISiS.

Received April 2, 2018

* * *

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 26—34. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-26-34

УДК 621.315.592:539.52

Моделирование процессов массообмена при выращивании кристаллов KDP из раствора

© 2018 г. Н. А. Верезуб¹, В. Л. Маноменова², А. И. Простомолотов^{1,§}

¹ Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия

² Институт кристаллографии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский просп., д. 59, Москва, 119333, Россия

Аннотация. Определение условий высокоскоростного выращивания монокристаллов надлежащего качества является приоритетным направлением для промышленного производства кристаллических материалов. Кристаллы дигидрофосфата калия (KDP) — это важные оптические материалы, которые выращивают из водного раствора. Поэтому увеличение скорости выращивания и качества монокристалла имеет важное прикладное значение.

Выполнено математическое моделирование гидродинамических и массообменных процессов при выращивании KDP кристаллов. Течение и массоперенос исследованы в рамках моделирования сплошной среды, которая рассмотрена как водный раствор специальной соли — дигидрофосфата калия. Эта соль растворяется в воде до уровня насыщения при высокой температуре. Затем такой пересыщенный раствор используют для выращивания кристаллов при более низких температурах в кристаллизаторах непроточного и проточного типов. Математическая модель рассматрена в сопряженной постановке с учетом массообмена в системе «раствор-кристалл». Определены локальные особенности гидродинамики и массообмена в растворе вблизи поверхности растущего кристалла, которые могут влиять на локальную (для конкретного места и направления) скорость роста кристалла и образование дефектов. Обсуждены требования к кристаллизаторам, обеспечивающим «нужную» гидродинамику в растворе. Для апробации математической модели рассмотрена задача о кристаллизации длинной обтекаемой горизонтальной пластины, имитирующей растущую грань кристалла. Скорость осаждения соли оценивали по предложенной математической модели, которая сопрягает расчет течения раствора по уравнениям Навье-Стокса для несжимаемой жидкости с термодинамическим условием для нормального роста грани в условиях двумерного зарождения. Рассмотрены особенности течений раствора в различных конструкциях кристаллизаторов. Действие проточных кристаллизаторов проанализировано для различных вариантов втекания раствора (осевое и кольцевое) и вытекания через осевое донное отверстие.

Ключевые слова: моделирование, гидродинамика, массообмен, раствор, пересыщение, кристаллизация

Введение

Из двух возможных механизмов послойного роста кристаллов (дислокационно-спиральный и

§ Автор для переписки

двумерного зарождения) при высоких пересыщениях раствора создаются условия для реализации механизма двумерного зарождения [1]. В этом случае источниками ростовых ступеней являются двумерные зародыши, образующиеся по всей поверхности кристалла. В работе [2] впервые при сверхвысоких пересыщениях 0,55—0,6 были выращены кристаллы KDP с линейными размерами ~10 мм.

Устойчивое воспроизведение такого роста кристалла обусловливает разработку новых устройств и технологических режимов для скоростного роста

Верезуб Наталия Анатольевна¹ — канд. физ.—мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: verezub@ipmnet.ru; Маноменова Вера Львовна² — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, e-mail: manomenova.vera@mail.ru; Простомолотов Анатолий Иванович^{1,§} — доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: prosto@ipmnet.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

кристаллов KDP. Это связано с постановкой и решением малоизученных или существенно новых задач гидродинамики и массообмена в водных растворах, характеризующихся трехмерностью контейнера и каналов подачи и слива раствора, сложной геометрией кристалла и его положением в объеме раствора, наличием вращающихся или вибрирующих устройств для интенсификации перемешивания [3—5] и т. д.

Конвекция в растворе может как увеличить скорость роста, так и усилить морфологическую неустойчивость поверхности роста кристалла, что может ухудшить качество кристаллов. Экспериментально было показано [6], что конвекция может приводить к образованию включений. Однако в других работах замечено, что конвекция приводит к ослаблению процесса образования включений [7] и позволяет увеличить скорость роста без ухудшения качества кристалла [8].

Проведен ряд экспериментальных [9—12] и теоретических [13, 14] исследований с целью выявления влияния конвекции на морфологическую ростовую неустойчивость и образование включений. Показано, что направление течения потока раствора вблизи границы раствор/кристалл в значительной степени влияет на возникновение морфологической ростовой неустойчивости. Если поток направлен против движения ступеней роста, то морфологическая ростовая устойчивость сохраняется. Напротив, течение раствора по направлению движения ступеней приводит к морфологической неустойчивости.

В работе [15] показано, что морфологическая устойчивость может быть значительно усилена за счет создания реверсивного течения. Однако способ создания реверсивного течения традиционным способом с помощью реверсивно вращающегося кристалла не охватывает реверсивным течением всю его поверхность. Поэтому большие участки поверхности кристалла являются морфологически неустойчивыми, и остается проблема образования включений. Распределение пересыщения ростовой поверхности зависит от направления и скорости течения раствора. Эта величина играет значительную роль в возникновении и развитии морфологической неустойчивости, а также в образовании включений.

В работе [16] показано, что скорость вращения кристалла влияет на распределение пересыщения поверхности и значение «ступенчатого изгиба» и, как следствие, определяет морфологическую устойчивость ростовой поверхности и образование включений. Изменение характеристик течения вблизи поверхности кристалла путем регулирования его ориентации может устранить области низких пересыщений на поверхности кристалла и ограничить образование включений [17]. Сделано предположение, что существует взаимосвязь между распределением пересыщения поверхности и образованием включений. Поэтому расположение области с низкой степенью пересыщения соответствует области наличия включений в экспериментах.

Течение и массоперенос в растворных системах определяют пересыщение на кристаллической поверхности. Однако экспериментально оценить распределение поверхностного насыщения затруднительно. Поэтому важно численное моделирование течения и массопереноса при росте кристаллов из раствора. Так, в работе [18] исследованы трехмерные, зависящие от времени, течения при росте кристаллов KDP; показано существенное их влияние на рост кристаллов. В работе [19] проведено двухмерное моделирование совместного действия вынужденной и естественной конвекции при росте KDP кристаллов, которое показало, что для подавления естественной конвекции требуется значительная интенсивность вынужденного течения в кристаллизационной камере.

В работе [20] выполнены трехмерные, зависящие от времени расчеты турбулентного течения применительно к условиям высокоскоростного выращивания кристаллов KDP. Результаты расчетов показали, что динамика течения и распределение пересыщения сильно зависят от размеров кристалла, скорости роста и скорости вращения кристалла. В работе [21] была предложена «самосогласованная» модель роста кристаллов KDP, в которой учитывали как объемную диффузию, так и реакцию на ростовой поверхности кристалла для определения толщины диффузионного слоя вокруг кристалла.

Математическую модель процесса роста кристалла необходимо рассматривать в сопряженной постановке с учетом массообмена в системе «раствор—кристалл». Необходимо выявлять локальные особенности гидродинамики и массообмена в растворе вблизи поверхности растущего кристалла, которые могут влиять на локальную (для конкретного места и направления) скорость роста кристалла и образование дефектов. К сожалению, сейчас количество и разнообразие различных устройств, обеспечивающих «нужную» гидродинамику в растворе, значительно превышает число исследований, посвященных анализу особенностей гидродинамики и массообмена в таких устройствах.

Ниже предложена математическая модель течения и массопереноса для описания процесса кристаллизации соли из раствора, ее апробация рассмотрена для задачи о кристаллизации обтекаемой горизонтальной пластины. С помощью расчетных моделей дан анализ гидродинамики раствора в кристаллизаторах, предназначенных для выращивания кристаллов KDP. Выявлены особенности гидродинамики и массообмена на поверхности кристалла с учетом технологических условий [2] и критериев обеспечения двумерного зарождения [1]. Для математического моделирования применяли программные средства [22].

Математическая модель течения и массопереноса при росте кристалла из раствора

Течение и массоперенос исследуют в рамках моделирования сплошной среды, которую рассматривают как водный раствор специальной соли дигидрофосфата калия. Эту соль растворяют в воде до уровня насыщения при высокой температуре. Затем такой пересыщенный раствор используют для выращивания кристаллов при более низких температурах в кристаллизаторах непроточного и проточного типов.

В непроточных кристаллизаторах насыщенный солью раствор охлаждают, создавая условия осаждения (кристаллизации) соли на затравочный кристалл, а в проточных кристаллизаторах раствор непрерывно прокачивают при заданной температуре и соответствующем уровне пересыщения. Один из вариантов проточного осесимметричного кристаллизатора показан на рис. 1. Он характеризуется осевым втеканием и вытеканием раствора в направлениях, показанных стрелками.

Рабочую температура раствора KDP в кристаллизаторе поддерживали при 32 °C, а насыще-



Рис. 1. Схема кристаллизатора с осевым втеканием и вытеканием раствора:

1 — растущий кристалл; 2 — корпус кристаллизатора; 3, 4 — отверстия для втекания и вытекания раствора в направлениях, показанных стрелками

Fig. 1. Scheme of the mold with axial flow in and out of the solution: (1) growing crystal; (2) mold crystallizer;(3), (4) holes for inflow and outflow of the solution in the directions shown by arrows

ния раствора солью достигали при более высокой температуре (69 °C) до концентрации $C_0 = 1,59503 \times 10^{21}$ молекул в 1 см³ раствора. Зная, что при рабочей температуре T = 32 °C равновесная концентрация соли составляет $C_e = 9,98578 \cdot 10^{20}$ молекул в 1 см³ раствора, можно оценить пересыщение раствора солью при T = 32 °C по следующей формуле:

$$\sigma = \ln \left(\frac{C_{o}}{C_{e}} \right), \tag{1}$$

в рассмотренном выше случае $\sigma = 0.47$.

С точки зрения массообмена в кристаллизаторе происходит объемное выпадение в осадок или осаждение соли на твердые поверхности. Наличие в растворе кристаллических зародышей обусловливает их объемное разращивание по термодинамическим законам, которые можно рассматривать в сопряжении с моделью текучей сплошной среды.

Для определения вектора скорости $\mathbf{V} = (V_x, V_y)$ и давления P в растворе решаются уравнения Навье—Стокса и неразрывности, которые в векторном виде можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho}\nabla P + \nu\Delta\mathbf{V}, \quad div\mathbf{V} = 0.$$
(2)

Также совместно с уравнением (2) решается уравнение конвективного переноса в растворе для соли:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)C = D\Delta C. \tag{3}$$

Концентрация соли в растворе C нормирована на значение концентрации втекающего раствора C_0 , и далее она рассматривается в безразмерной форме. Здесь t — время; ρ — плотность; v — кинематическая вязкость раствора; D — коэффициент диффузии соли.

На границе втекания раствора задаются условия на скорость втекания и концентрацию соли во втекающем растворе: $V = V_o$, C = 1. Полагают, что на границе вытекания градиент скорости и концентрации по нормали к этой границе отсутствует. На стенках кристаллизатора задается условие «прилипания» и отсутствие солевого потока.

На поверхности кристалла (фронте кристаллизации) задается условие «прилипания» на скорость течения раствора и условие «массового потока» соли к поверхности кристалла со скоростью R и учетом пересыщения раствора солью **б**:

$$V = 0, \ D\nabla C = RC(k_{o} - 1).$$
(4)

Здесь в балансе солевых потоков на фронте кристаллизации учитывается диффузионный поток соли в растворе с коэффициентом диффузии соли *D* и конвективные потоки по нормали к по-

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

верхности — приток соли из раствора и ее отток в кристалл со скоростью по нормали к поверхности R. В граничном условии для концентрации соли (4) используется параметр k_0 , который задается для поверхности «раствор—кристалл» отношением концентрации C_S отвердевающей (уходящей в кристалл) соли к концентрации $C = C_L$ притекающей соли к поверхности кристалла из объема жидкости: $k_0 = C_S/C$. Заметим, что аналогичная форма записи используется в задачах кристаллизации из расплава, но с другим для k_0 смыслом: равновесного коэффициента распределения примеси в системе «кристалл—расплав» [23].

В обоих случаях k_0 является неким феноменологическим параметром, который в макромодели конвективного массообмена количественно характеризует потоки примеси (соли) при кристаллизации (из расплава или раствора). Однако, если для кристаллизации из расплава параметр k_0 широко применяется в технологической практике и экспериментально измерен для большого числа материалов и примесей, то для кристаллизации из раствора отсутствуют апробированные подходы к его заданию.

Ниже задание этого параметра было апробировано в виде отношения равновесной концентрации $C_{\rm e}$ к концентрации раствора на границе концентрационного пограничного слоя C_{δ} , которая для данной геометрии обтекания равна концентрации втекающего раствора $C_{\rm o}$, т. е. $k_{\rm o} = C_{\rm e}/C_{\rm o}$. Это, с учетом формулы (1), аналогично эквивалентной записи $k_{\rm o} = e^{-\sigma}$, причем $k_{\rm o} \leq 1$.

Можно заметить, что в предельном случае, когда пересыщение раствора солью отсутствует (при $\sigma \rightarrow 0$), массообмен раствора с поверхностью кристалла не происходит. Предварительные расчеты были сделаны для оценки применимости формулы (4), когда значение пересыщения было слишком большаим (при $\sigma \rightarrow 0.75$). При малой скорости втекания (5 см/с) осаждение соли происходило интенсивно только вблизи границы втекания раствора, из-за чего концентрация раствора быстро становилась меньше равновесной, что означало отсутствие кристаллизации далее по течению.

Параметр R, означающий в теории массообмена скорость осаждения соли на некоторую поверхность, в данном случае играет ключевую роль в сопряжении макромодели обтекания кристалла с микромоделью, описывающей процесс роста кристалла. Параметр R задается в виде термодинамического соотношения, в котором учитывается уровень насыщения раствора солью σ при заданной температуре T и параметры, соответствующие росту конкретной грани кристалла: β — кинетический коэффициент ступени; w — объем частицы молекулы в кристалле; h — высота элементарной ступени; α — удельная поверхностная энергия ступени; k — константа Больцмана. Это соотношение можно записать в виде следующей формулы [2]:

$$R = \beta \sigma^{\frac{5}{6}} \exp\left(-\frac{\pi w \alpha^2 h}{3k^2 T^2 \sigma}\right).$$
 (5)

В такой постановке специфика материала учитывается в значении равновесной концентрации $C_{\rm e}$ для параметра $k_{\rm o}$ и в параметрах для R, входящих в формулу (5), которые приведены ниже:

Параметры	Значение
<i>w</i>	9, $68 \cdot 10^{-23} \mathrm{cm}^3$
<i>k</i>	1,38 \cdot 10 ⁻¹⁶ əpr/K
β (32 °C)	0,00955 см/с
α (для грани (100))	19,5 эрг/см ²
<i>h</i> (на грани (100))	7 · 10 ⁻⁸ см
D (32 °C)	7,5 \cdot 10^{-6} см $^2/c$
$\eta = \nu \times \rho (32 \ ^{\circ}C)$	1,5 \cdot 10 ⁻² Пз

Аналогично работам [18, 20, 24] скорость кристаллизации R задается постоянной величиной для заданных параметров (см. выше) и величины пересыщения $\sigma = \ln(C_o/C_e)$, а процесс массообмена учитывается в граничном условии (4). Такая модель полезна для оценки влияния гидродинамических параметров на процессы массообмена на поверхности кристалла, ее применение рассмотрим на упрощенном примере ниже.

Апробация модели массообмена для кристаллизации на обтекаемой горизонтальной пластине

Полагаем, что создание однородного на поверхности кристаллизации массового потока соли из раствора к кристаллу является необходимым условием для роста кристалла KDP по двумерному механизму зародышеобразования [2]. Такое безвихревое течение имеет место в гидродинамической задаче о плоскопараллельном обтекании длинной пластины (~10 см), которая для случая бесконечной пластины имеет аналитическое решение [25]. Поэтому задача была выбрана в качестве тестовой для апробации описанной выше математической модели.

Задача решается численно в двумерной длинной по x и узкой по y области: $0 \le x \le 10$ см, $0 \le y \le 0.5$ см. Поток жидкости втекает параллельно пластине в область через сечение x = 0 со скоростью V_x . Торможение потока на пластине вызывает изменение профиля скорости по мере удаления от сечения втекания, что заметно по утолщению гидродинамического пограничного слоя на картине изолиний скорости V_x (рис. 2).

Торможение течения вдоль пластины вызывает вертикальную неоднородность потока соли к поверхности пластины, которая увеличивается по



- Рис. 2. Гидродинамический пограничный слой, возникающий при обтекании горизонтальной пластины со скоростью V_{xo} = 5 см/с: изолинии скорости и шкала значений V_x по вертикали для начального участка пластины *x* ≤ 1 см
- Fig. 2. Hydrodynamic boundary layer that occurs when a horizontal plate flows around a velocity V_{xo} = 5 cm/s: velocity isolines and the scale of V_x values vertically for the initial portion of the plate $x \le 1$ cm



Рис. 3. Вертикальное распределение концентрации соли *C*(*y*) для пересыщения σ = 0,47: 1 — *x* = 1 см; 2 — *x* = 9 см

Fig. 3. Vertical distribution of salt concentration C(y) for supersaturation $\sigma = 0.47$: (1) x = 1 cm; (2) x = 9 cm

мере удаления от сечения втекания. Это можно заметить из сравнения вертикальных профилей концентрации C(y), приведенных на рис. 3, для начала (x = 1 см) и конца пластины (x = 9 см). Их сравнение показывает, что при пересыщении $\sigma = 0,47$ концентрация соли C на поверхности пластины снижается с 0,87 до 0,73. Результатом такого обеднения раствора должно быть замедление роста грани по мере удаления от сечения втекания раствора. Рассчитанные профили соответствуют аналитическим оценкам толщины диффузионного слоя $\delta = 500$ мк при скорости втекания $V_{xo} = 5 \text{ см/с}$ [25].

Вопрос о применимости предложенной модели массообмена исследовали путем анализа результатов параметрического моделирования, которые были получены при различных значениях пересыщения $\sigma = 0,1\div0,7$ и двух скоростях $V_{xo} = 5 \times 30$ см/с (рис. 4), а также при разных скоростях $V_{xo} =$ $= 5\div30$ см/с и одном уровне пересыщения $\sigma = 0,47$ (рис. 5). На рис. 4 уровень равновесной концентрации $C_{\rm e} = 0,626$ (в безразмерной записи) при T = 32 °C показан точечной линией.

Анализ рис. 4 показал, что при малых пересыщениях ($\sigma = 0,1{\div}0,3$) концентрация соли меняется слабо вдоль пластины ($C_{x=9cm} = 1\div 0.95$), но при больших пересыщениях ($\sigma = 0.4\div 0.7$) наблюдается значительное снижение концентрации к концу пластины. В постановке эксперимента, упомянутого выше, рабочее пересыщение составляло $\sigma = 0.47$, что соответствовало $C_{x=9cm} = 0.73$ или в размерном виде — 11,64372 · 10²⁰ молекул в 1 см³ раствора, что превышает равновесное значение $C_e = 9.98578 \cdot 10^{20}$ при T = 32 °С. Поэтому в таких условиях возможен рост длинной грани. Однако для больших пересыщений недостаточно высокая скорость втекающего потока ($V_{xo} = 5$ см/с) приводит к существенному понижению концентрации на конце пластины до значений ниже равновесного значения (см. рис. 4), что



Рис. 4. Зависимости концентрации соли *C_x* на конце пластины (*x* = 9 см) от пересыщения σ при двух скоростях втекания *V_{xo}*, см/с: 1 — 5; 2 — 30

Fig. 4. Dependences of salt concentration C_x at the end of the plate (x = 9 cm) on supersaturation σ at two speeds of inflow V_{xo} , cm/s: (1) 5; (2) 30



- Рис. 5. Зависимости концентрации соли C_x на конце пластины (x = 9 см) от скорости втекающего потока V_{xo} при $\sigma = 0,47$
- Fig. 5. Dependence of salt concentration C_x at the end of the plate (x = 9 cm) on the flow velocity V_{xo} at σ = 0.47

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ



- Рис. 6. Осевое втекание раствора в кристаллизатор со скоростью 6 см/с: *а* — течение раствора без вращения кристалла; *б* — при вращении кристалла с угловой скоростью 1 рад/с
- Fig. 6. Axial injection of the solution into the mold at a speed of 6 cm/s:

(a) solution flow without rotation of the crystal; (6) during the rotation of the crystal with an angular velocity of 1 rad/s



Рис. 7. Кольцевое втекание раствора в кристаллизатор со скоростью 6 см/с при вращении кристалла с угловой скоростью 5 рад/с

Fig. 7. Annular inflow of solution into the crystallizer at a speed of 6 cm/s while rotating the crystal with an angular velocity of 5 rad/s

свидетельствует о невозможности роста такой длинной грани в этих условиях.

Возможным выходом из этой ситуации может быть увеличение скорости втекания раствора V_{xo} , что следует из анализа графиков на рис. 5. Увеличение V_{xo} от 5 до 30 см/с существенно выравнивает распределение концентрации вдоль длины пластины и значительно повышает ее значение на конце пластины.

Таким образом, даже при безвихревом обтекании достаточно удлиненной грани требуется согласованная оптимизация значения насыщения и скорости втекания раствора.

Особенности течения в кристаллизаторах с осевым и кольцевым втеканием раствора

Рассмотрены случаи осевого и кольцевого втекания раствора, для которых кристалл имел ци-

линдрическую форму со следующими размерами: высота конической части составляла 5 см, цилиндрической части — 15 см, диаметр — 10 см. Для таких кристаллизаторов реализуются осесимметричные течения.

При осевом втекании раствора и покоящемся кристалле образуется боковой вихрь, омывающий конусную часть кристалла, и вихрь меньших размеров на стыке конусной и цилиндрической частей кристалла (рис. 6, *a*).

Причиной возникновения этого малого вихря, а также вихря под дном кристалла, является наличие уступов в форме кристалла. Эти вихри создают застойные зоны течения, в которых условия конвективного массообмена раствора с поверхностью кристалла отличны от условий на остальной его поверхности.

Вращение кристалла приводит к типу течения, известному в гидродинамике как течение между цилиндрами, характеризующееся образованием цепочки вихрей вдоль цилиндрической поверхности кристалла, что влияет на однородность массообмена поверхности кристалла и раствора (рис. 6, б).

В случае кольцевого втекания раствора вдоль боковой поверхности кристалла происходит безвихревое течение раствора (рис. 7), т. е. боковая поверхность кристалла обтекается равномерно. Непосредственно под дном образуются вихри из-за вращения кристалла, что способствует равномерности обтекания его дна. Этот вариант наиболее полно соответствует плоскопараллельному течению вдоль пластины и его реализация могла бы обеспечить требуемую равномерность массового потока соли в кристалл.

Заключение

Показано, что необходимым условием для роста кристалла KDP по двумерному механизму зародышеобразования является обеспечение безвихревого обтекания поверхности кристалла, которое создает однородный на поверхности кристаллизации массовый поток соли из раствора к кристаллу.

Скорость осаждения соли оценена по предложенной математической модели, которая сопрягает расчет течения раствора по уравнениям Навье— Стокса для несжимаемой жидкости с термодинамическим условием для нормального роста грани в условиях двумерного зарождения.

Применение такого сопряжения к задаче плоскопараллельного обтекания пластины показало его удовлетворительное соответствие как теоретическим оценкам [25], так и экспериментальным значениям скорости роста кристалла, выращенного по механизму двумерного зарождения [2]. Однако даже при безвихревом обтекании достаточно удлиненной грани требуется согласованная оптимизация величины насыщения и скорости втекания раствора.

Действие проточных кристаллизаторов проанализировано для различных вариантов втекания раствора (осевого и кольцевого) и вытекания через осевое донное отверстие. Можно сказать, что кольцевое втекание способно обеспечить безвихревое обтекание поверхности кристалла. При кольцевом втекании плоскопараллельное обтекание боковой поверхности кристалла создает однородный солевой поток к его поверхности. В случае осевого втекания в растворе возникают вихревые течения, что не позволяет рассматривать его приемлемым для создания условий роста по механизму двумерного зародышеобразования.

По сравнению с плоскопараллельным обтеканием горизонтальной пластины, течения в реальных кристаллизаторах являются существенно более сложными. Для таких задач анализ массообмена, учитывающий сложную пространственную структуру течения раствора, также возможен по предложенной сопряженной математической модели, хотя соответствующие расчеты и анализ их результатов потребуют значительно больших трудозатрат.

Библиографический список

1. Волошин А. Э., Рашкович Л. Н., Руднева Е. Б., Маноменова В. Л. Выращиваем кристаллы // Природа. 2014. № 10. С. 62—72. URL: http://priroda.ras.ru/pdf/2014-10.pdf

2. Voloshin A. E., Baskakova S. S., Rudneva E. B. Study of the defect formation in KDP crystals grown under extremely high supersaturation // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 337—342. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.035 3. Cooper J. F. Rapid growth of KDP crystals // Energy and Technology Rev. 1985. P. 12—15. URL: https://lasers.llnl.gov/multimedia/publications/pdfs/etr/1985_08.pdf

4. Воронцов Д. А., Ким Е. Л. Рост кристаллов дигидрофосфата калия: морфология поверхности и технология выращивания : электронное учебно-методическое пособие. Н. Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 41 с. URL: http://www.unn.ru/ pages/e-library/methodmaterial/files/KDP_crystal_growth.pdf

5. Vermal S., Muralidhar K. Imaging convection, concentration and surface micromorphology during crystal growth from solution using optical diagnostics // Recent Res. Devel. Crystal Growth. 2009. V. 5. P. 141—314. URL: http://nptel.ac.in/courses/112104039/ sup_5/article2.pdf

6. Mischgofsky F. H. Face stability and growth rate variations of the layer perovskite $(C_3H_7NH_3)_2CuCl_4$ // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44, Iss. 2. P. 223—234. DOI: 10.1016/0022-0248(78)90196-3

7. Scheel H. J., Elwell D. Stability and stirring in crystal growth from high-temperature solutions // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120, N6.~P.~818-824.~DOI:~10.1149/1.2403569

8. Dinakaran S., Verma S., Das S. J., Kar S., Bartwal K. S. Influence of forced convection on unidirectional growth of crystals // Phys. B: Condensed Matter. 2010. V. 405, N 18. P. 3919—3923. DOI: 10.1016/j.physb.2010.06.028

9. Booth N. A., Chernov A. A., Vekilov P. G. Characteristic lengthscales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. P. 1818—1824. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)02101-7

10. Chernov A. A. Step bunching and solution flow // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2003. V. 5, N 3. P. 575—587. URL: https://joam.inoe.ro/arhiva/pdf5_3/Chernov.pdf

11. Vekilov P. G., Alexander J. I. D., Rosenberger F. Nonlinear response of layer growth dynamics in the mixed kinetics-bulk-transport regime // Phys. Rev. E. 1996. V. 54, Iss. 6. P. 6650—6660. DOI: 10.1103/PhysRevE.54.6650

12. Smolsky I. L., Zaitseva N. P., Rudneva E. B., Bogatyreva S. V. Formation of «hair» inclusions in rapidly grown potassium dihydrogen phosphate crystals // J. Cryst. Growth. 1996. V. 166, Iss. 1–4. P. 228–233. DOI: 10.1016/0022-0248(96)00080-2

13. Coriell S. R., Murray B. T., Chernov A. A., McFadden G. B. Step bunching on a vicinal face of a crystal growing in a flowing solution // J. Cryst. Growth. 1996. V. 169, Iss. 4. P. 773—785. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00470-8

14. Coriell S. R., Murray B. T., Chernov A. A., McFadden G. B. The effect of a shear flow on the morphological stability of a vicinal face: Growth from a supersaturated solution // Advances in Space Research. 1998. V. 22, N 8. P. 1153—1158. DOI: 10.1016/S0273–1177(98)00158–6

15. Potapenko S. Yu. Formation of solution inclusions in crystal under effect of solution flow // J. Cryst. Growth. 1998. V. 186, Iss. 3. P. 446—455. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00542-3

16. Robey H. F., Potapenko S. Yu. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown $\rm KH_2PO_4$ crystals // J. Cryst. Growth. 2000. V. 213, Iss. 3–4. P. 355–367. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00025-7

17. Vartak B., Yeckel A., Derby J. J. Time–dependent, three– dimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanyl phosphate // J. Cryst. Growth. 2005. V. 281, Iss. 2–4. P. 391—406. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037

18. Chuan Zhou, Mingwei Li, Zhitao Hu, Huawei Yin, Bangguo Wang, Qidong Cui. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth // J. Cryst. Growth. 2016. V. 450. P. 103—118. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052

19. Brailovskaya V. A., Zilberberg V. V., Feoktistova L. V. Numerical investigation of natural and forced solutal convection above the surface of a growing crystal // J. Cryst. Growth. 2000. V. 210, Iss. 4. P. 767—771. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00745-9

20. Robey H. F. Numerical simulation of the hydrodynamics and mass transfer in the large scale, rapid growth of KDP crystals–2: computation of the mass transfer // J. Cryst. Growth. 2003. V. 259, Iss. 4. P. 388—403. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.06.001

21. Liiri M., Enqvist Y., Kallas J., Aittamaa J. CFD modelling of single crystal growth of potassium dihydrogen phosphate (KDP) from binary water solution at 30 °C // J. Cryst. Growth. 2006. V. 286, Iss. 2. P. 413—423. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.09.044

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

22. Prostomolotov A. I., Ilyasov H. H., Verezub N. A. *CrystmoNet* remote access code for Czochralski crystal growth modelling // Science and Technology. 2013. V. 3, N 2A. P. 18—25. DOI: 10.5923/s. scit.201301.04

23. Полежаев В. И., Бунэ А. В., Верезуб Н. А., Глушко Г. С., Грязнов В. Л., Дубовик К. Г., Никитин С. А., Простомолотов А. И., Федосеев А. И., Черкасов С. Г. Математическое моделирование конвективного тепломассообмена на основе уравнений Навье— Стокса. М.: Наука, 1987. 270 с. 24. Xiaoding Wang, Mingwei Li, Yachao Cao, Jie Song, Zhitao Hu. 3D numerical simulation for single crystal growth of potassium dihydrogen phosphate in a new solution growth system // J. Cryst. Growth. 2011. V. 327, Iss. 1. P. 102—109. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.04.045

25. Voloshin A. E., Prostomolotov A. I., Verezub N. A. On the accuracy of analytical models of impurity segregation during directional melt crystallization and their applicability for quantitative calculations // J. Cryst. Growth. 2016. V. 453. P. 188—197. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.08.003

Работа выполнена на вычислительной базе ИПМех РАН (госзадание № АААА-А17-117021310373-3) при поддержке грантов РФФИ: 18-02-00036, 17-08-00078, 16-29-11785.

Статья поступила в редакцию 16 октября 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 1, pp. 26—34. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-26-34

Modeling the mass transfer processes in the growth of KDP crystals from solution

N. A. Verezub¹, V. L. Manomenova², A. I. Prostomolotov^{1,§}

¹ Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia

² Institute of Crystallography of Federal Research Center «Crystallography and Photonics» of the Russian Academy of Sciences, 59 Leninskiy Prospekt, Moscow 119333, Russia

Abstract. Finding the conditions of high–speed single crystal growth with an appropriate quality is a priority for the industrial production of crystalline materials. Crystals of potassium dihydrogen phosphate (KDP) are important optical materials, they are grown from an aqueous solution and an increase in the rate of growth and quality of a single crystal is of great practical importance.

In this paper, mathematical simulation of hydrodynamic and mass transfer processes in growing KDP crystals is performed. The flow and mass transfer are modeled within the framework of continuous medium, which is considered as an aqueous solution of a special salt — potassium dihydrogen phosphate. This salt dissolves in water to a saturation level at a high temperature. Then, such supersaturated solution is used to grow crystals at lower temperatures in non–flowing and flow-ing crystallizers. The mathematical model is considered in a conjugate formulation with allowance for mass transfer in the «solution—crystal» system. Local features of hydrodynamics and mass transfer in a solution near the surface of a grow-ing crystal are determined, which can affect on the local (for a particular place and direction) crystal growth rate and the formation of defects. The requirements to the crystallizers that provide the «necessary» hydrodynamics in the solution are discussed. Its validation is shown for the flow around a long horizontal plate simulating the growing facet of the crystal. The rate of precipitation of salt was evaluated by the proposed mathematical model, which matches the calculation of solution flow according to the Navier–Stokes equations for an incompressible fluid with a thermodynamic condition for the normal growth of a face under conditions of two–dimensional nucleation. The action of the flowing crystallizers was analyzed for various solution inflows (axial and ring) and its outflow through the axial bottom hole.

Keywords: modeling, hydrodynamics, mass transfer, solution, supersaturation, crystallization

References

1. Voloshin A. E., Rashkovich L. N., Rudneva E. B., Manomenova V. L. We grow crystals. *Priroda*, 2014, no. 10, pp. 62—72. URL: http://priroda.ras.ru/pdf/2014-10.pdf

2. Voloshin A. E., Baskakova S. S., Rudneva E. B. Study of the defect formation in KDP crystals grown under extremely high supersaturation. J. Cryst. Growth, 2017, vol. 457, pp. 337—342. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.035

3. Cooper J. F. Rapid growth of KDP crystals. *Energy and technology review*, 1985, pp. 12—15. URL: https://lasers.llnl.gov/multimedia/publications/pdfs/etr/1985_08.pdf

Information about authors:

Nataliya A. Verezub¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (verezub@ipmnet.ru); Vera L. Manomenova²: Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (manomenova.vera@mail.ru); Anatoly I. Prostomolotov^{1,§}: Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher (prosto@ ipmnet.ru)

§ Corresponding author

4. Vorontsov D. A., Kim E. L. Rost kristallov digidrofosfata kaliya: morfologiya poverkhnosti i tekhnologiya vyrashchivaniya [Potassium dihydrogen phosphate crystal growth: surface morphology and growing technology]. Nizhny Novgorod: Nizhegorodskii gosuniversitet, 2012. 41 p. URL: http://www.unn.ru/pages/e-library/ methodmaterial/files/KDP_crystal_growth.pdf

5. Vermal S., Muralidhar K. Imaging convection, concentration and surface micromorphology during crystal growth from solution using optical diagnostics. *Recent Res. Devel. Crystal Growth*, 2009, vol. 5, pp. 141–314. URL: http://nptel.ac.in/courses/112104039/ sup_5/article2.pdf

6. Mischgofsky F. H. Face stability and growth rate variations of the layer perovskite $(C_3H_7NH_3)_2CuCl_4$. J. Cryst. Growth, 1978, vol. 44, no. 2, pp. 223—234. DOI: 10.1016/0022-0248(78)90196-3

7. Scheel H. J., Elwell D. Stability and stirring in crystal growth from high-temperature solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, no. 6, pp. 818—824. DOI: 10.1149/1.2403569

8. Dinakaran S., Verma S., Das S. J., Kar S., Bartwal K. S. Influence of forced convection on unidirectional growth of crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, vol. 405, no. 18, pp. 3919—3923. DOI: 10.1016/j.physb.2010.06.028 9. Booth N. A., Chernov A. A., Vekilov P. G. Characteristic lengthscales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study. J. Cryst. Growth, 2002, vol. 237–239, pp. 1818—1824. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)02101-7

10. Chernov A. A. Step bunching and solution flow. J. Optoelectronics and Advanced Materials, 2003, vol. 5, no. 3, pp. 575—587. URL: https://joam.inoe.ro/arhiva/pdf5_3/Chernov.pdf

11. Vekilov P. G., Alexander J. I. D., Rosenberger F. Nonlinear response of layer growth dynamics in the mixed kinetics-bulk-transport regime. *Phys. Rev. E*, 1996, vol. 54, no. 6, pp. 6650—6660. DOI: 10.1103/PhysRevE.54.6650

12. Smolsky I. L., Zaitseva N. P., Rudneva E. B., Bogatyreva S. V. Formation of «hair» inclusions in rapidly grown potassium dihydrogen phosphate crystals. J. Cryst. Growth, 1996, vol. 166, no. 1–4, pp. 228—233. DOI: 10.1016/0022-0248(96)00080-2

13. Coriell S. R., Murray B. T., Chernov A. A., McFadden G. B. Step bunching on a vicinal face of a crystal growing in a flowing solution. J. Cryst. Growth, 1996, vol. 169, no. 4, pp. 773—785. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00470-8

14. Coriell S. R., Murray B. T., Chernov A. A., McFadden G. B. The effect of a shear flow on the morphological stability of a vicinal face: Growth from a supersaturated solution. *Advances in Space Research*, 1998, vol. 22, no. 8, pp. 1153—1158. DOI: 10.1016/S0273-1177(98)00158-6

15. Potapenko S. Yu. Formation of solution inclusions in crystal under effect of solution flow. *J. Cryst. Growth*, 1998, vol. 186, no. 3, pp. 446—455. DOI: 10.1016/S0022–0248(97)00542–3

16. Robey H. F., Potapenko S. Yu. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown $\rm KH_2PO_4$ crystals. J. Cryst. Growth, 2000, vol. 213, no. 3–4, pp. 355—367. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00025-7

17. Vartak B., Yeckel A., Derby J. J. Time-dependent, threedimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanyl phosphate. *J. Cryst. Growth*, 2005, vol. 281, no. 2–4, pp. 391—406. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037

18. Chuan Zhou, Mingwei Li, Zhitao Hu, Huawei Yin, Bangguo Wang, Qidong Cui. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth. J. Cryst. Growth, 2016, vol. 450, pp. 103—118. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052

19. Brailovskaya V. A., Zilberberg V. V., Feoktistova L. V. Numerical investigation of natural and forced solutal convection above the surface of a growing crystal. *J. Cryst. Growth*, 2000, vol. 210, no. 4, pp. 767—771. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00745-9

20. Robey H. F. Numerical simulation of the hydrodynamics and mass transfer in the large scale, rapid growth of KDP crystals–2: computation of the mass transfer. *J. Cryst. Growth*, 2003, vol. 259, no. 4, pp. 388—403. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.06.001

21. Liiri M., Enqvist Y., Kallas J., Aittamaa J. CFD modelling of single crystal growth of potassium dihydrogen phosphate (KDP) from binary water solution at 30 °C. J. Cryst. Growth, 2006, vol. 286, no. 2, pp. 413—423. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.09.044

22. Prostomolotov A. I., Ilyasov H. H., Verezub N. A. CrystmoNet remote access code for Czochralski crystal growth modelling. Science and Technology, 2013, vol. 3, no. 2A, pp. 18—25. DOI: 10.5923/s.scit.201301.04

23. Polezhaev V. I., Bune A. V., Verezub N. A., Glushko G. S., Gryaznov V. L., Dubovik K. G., Nikitin S. A., Prostomolotov A. I., Fedoseev A. I., Cherkasov S. G. *Matematicheskoe modelirovanie konvektivnogo teplomassoobmena na osnove uravnenii Nav'e—Stoksa* [Mathematical modeling of convective heat and mass transfer based on the Navier—Stokes equations]. Moscow: Nauka, 1987. 270 p.

24. Xiaoding Wang, Mingwei Li, Yachao Cao, Jie Song, Zhitao Hu. 3D numerical simulation for single crystal growth of potassium dihydrogen phosphate in a new solution growth system. *J. Cryst. Growth*, 2011, vol. 327, no. 1, pp. 102—109. DOI: 10.1016/j. jcrysgro.2011.04.045

25. Voloshin A. E., Prostomolotov A. I., Verezub N. A. On the accuracy of analytical models of impurity segregation during directional melt crystallization and their applicability for quantitative calculations. J. Cryst. Growth, 2016, vol. 453, pp. 188—197. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.08.003

Acknowledgments. The work was performed on the computational base of the IPME RAS (state assignment No. AAAA– A17–117021310373~3) with the support of RFBR grants: 18–02–00036, 17–08–00078, 16–29–11785.

Received October 16, 2017

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 35—42. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-35-42

УДК 538.91+536.24

Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием

© 2018 г. И. Н. Ганиев^{1,§}, С. Э. Отаджонов², Н. Ф. Иброхимов³, М. Махмудов²

¹ Институт химии имени В. И. Никитина АН Республики Таджикистан, 734063, ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан

² Худжандский государственный университет имени академика Б. Гафурова, проезд Мавлонбекова, д. 1, Худжанд, 735700, Таджикистан

³ Таджикский технический университет имени академика М. С. Осими, ул. ак. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Таджикистан

Аннотация. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и изменении термодинамических функций, легированного стронцием сплава AK1M2 на основе особочистого алюминия в диапазоне 298,15—900 К. Получены математические модели, описывающие изменении указанных свойств сплавов в этом температурном интервале, а также от концентрации легирующего компонента. Установлено, что теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов с ростом температуры увеличиваются, а от концентрации легирующего компонента до 0,5 % (мас.) уменьшаются, а затем растут. Значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость: с ростом температуры — уменьшается, а с увеличением содержания легирующего компонента до 0,5 (мас.) % — растет.

Ключевые слова: сплав АК1М2, стронций, режим «охлаждения», теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

Введение

Изучению физико-химических свойств сплавов на основе технического алюминия посвящено много работ [1—12], в отличие от сплавов на основе особочистого алюминия. Особочистый алюминий и его сплавы нашли применение в микроэлектронике при изготовлении интегральных микросхем.

Крупнейшим достижением современной микроэлектроники является разработка и организация промышленного выпуска интегральных микросхем. В настоящее время созданы интегральные схемы, представляющие собой целые устройства и даже системы, размещенные в одном полупроводниковом кристалле.

Однако не все устройства можно изготовить с помощью полупроводниковой технологии, так как ее возможности по формированию стабильных пас-

§ Автор для переписки

сивных элементов с широким диапазоном номиналов ограничены. Поэтому параллельно с полупроводниковым развивается и совершенствуется другой конструктивно-технологический вариант создания микроэлектронных устройств, в котором сочетание полупроводниковых микросхем, дискретных полупроводниковых приборов с пассивными пленочными элементами позволило создать микроэлектронные устройства с широким набором функциональных возможностей.

Интегральные микросхемы, в которых наряду с пленочными элементами содержатся имеющие самостоятельное конструктивное исполнение полупроводниковые активные компоненты, изготовленные по полупроводниковой технологии, называют гибридными интегральными микросхемами (ГИС). По сравнению с полупроводниковыми микросхемами ГИС имеют ряд преимуществ: при мелкосерийном производстве они дешевле полупроводниковых, обеспечивают широкий диапазон номиналов, меньшие пределы допусков и лучшие электрические характеристики пассивных элементов. В ГИС возможно использование любых дискретных компонентов, в том числе полупроводниковых. При гибридном использовании можно обеспечить изготовление изделий достаточно большой мощности [2, 4, 13, 14].

Ганиев Изатулло Наврузович^{1,§} — доктор хим. наук, профессор, академик АН РТ, зав. лабораторией e-mail: ganiev48@mail.ru; Отаджонов Сухроб Эргашалиевич² — докторант кафедры общей физики и твердого тела, e-mail: suhrob_22.10.91@mail. ru; Иброхимов Насим Файзуллоевич³ — научный сотрудник, e-mail: nasimqon@mail.ru; Махмудов Мухаммаджон² — канд. хим. наук, доцент кафедры электроники

Важной проблемой микроэлектроники является создание стабильных, воспроизводимых и надежных ГИС. Проблема повышения надежности изделий сложна и многогранна. Один из путей решения этой проблемы — разработка и применение новых материалов и новой технологии.

В настоящее время применяют следующие металлические подложки: стальные эмалированные, стальные с полиимидным лаком, титановые и из сплавов алюминия. Использование стальных и титановых подложек имеет ряд недостатков, что ограничивает их применение.

Наибольший практический интерес представляют подложки на основе анодированного алюминия в сочетании с разводкой на полиимидной пленке, при которой достигается многоуровневая разводка, эффективный теплоотвод и необходимая жесткость конструкции. В действительности используются механические прочные алюминиевые сплавы на основе высоко- и особочистого металла. Легирующие добавки в этих сплавах должны, как и алюминий, легко подвергаться анодному оксидированию. Для доведения поверхности пластины подложки до 13-14 классов чистоты обработки с последующим анодированием сплавы должны иметь хорошую однородность структуры и состава по всей пластине. Поэтому большое содержание легирующих добавок нежелательно [2, 4, 13, 14].

В отечественной и зарубежной практике для создания тонких металлических пленок при разработке интегральных микросхем наметился поворот от использования однокомпонентных металлических материалов к сплавам на основе высокочистых металлов, содержащим два или более легирующих компонента. Такой поворот весьма естественен, поскольку при использовании в качестве проводникового материала чистых металлов возможен целый ряд технологических и эксплуатационных отклонений, устранить которые можно, используя процесс микролегирования. На пути использования микролегирующих добавок к алюминиевым сплавам возникает ряд проблем, незнание которых и пренебрежение ими может привести к отрицательным результатам. К числу таких проблем, прежде всего, относятся:

- выбор вида и оптимального состава добавок;

 примесная чистота легирующих компонентов, которая на сегодняшний день трудно разрешима;

 наличие стабильной технологии и надежной аппаратуры для получения сплавов высокой чистоты и отсутствие в достаточной степени разработанной теоретической базы для выбора нужных композиций.

Сплавы высокой чистоты на основе алюминия, для которых изучены их природа, структура и свойства позволяют резко изменить в лучшую сторону рабочие характеристики приборов. Кроме того, они служат источником для расширения сфер применения алюминия высокой степени чистоты в других областях науки, техники и могут проявлять новые свойства. В этом плане работы, связанные с использованием новых сплавов на основе особочистого алюминия являются актуальными и своевременными [14, 15].

К сожалению, на сегодняшний день остались незаслуженно обойденными вниманием исследователей вопросы разработки теоретических основ для выбора нужных композиций сплавов, к числу которых относятся исследования физико-химических свойств сплавов на основе особочистого алюминия. К числу таких систем можно отнести алюминиевокремниевый сплав АК1 и сплав с медью AK1M2 с участием щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ) [14, 15].

Цель работы — исследование влияния температуры и содержания стронция на теплоемкость и изменение термодинамических характеристик сплава АК1M2 на основе особочистого алюминий.

Образцы и методы исследования

Измерения теплоемкости и ее температурной зависимости играют большую роль в исследованиях сплавов. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по теплоемкости многокомпонентных алюминиевых сплавов.

Ниже приведены результаты экспериментального исследования температурной зависимости удельной теплоемкости сплава AK1M2 (Al + + 1% (мас.) Si + 2% (мас.) Cu), легированного стронцием. Поскольку монотонное изменения температуры объекта в режиме «нагрева» осуществить крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети питания печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), т. е. из-за многофакторности эксперимента, наиболее удобным и простым с этой точки зрения является режим «охлаждения» образца.

Измерение теплоемкости сплавов проводили на установке, в основу работы которой положен метод С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой. Методика измерения теплоемкости и схема установки описаны в работах [16—20].

Для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона— Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи. Величина теплового потока, проходящего через тепломер, оценивается по перепаду температуры на тепломере и тепловой проводимости тепломера, определенной из независимых градуированных экспериментов с медным образцом. Температурный диапазон — до 900 К.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

Если взять два металлических стержня определенной формы, то сравнивая кривые охлаждения (температуры как функции времени) этих образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость и скорость охлаждения должны быть известны), можно определить теплоемкость другого, определив скорость его охлаждения.

Количество теплоты δQ , теряемое предварительно нагретым телом массы m при его охлаждении на dT градусов, можно определить по формуле

$$\delta Q = C_p^0 m \mathrm{d}T,\tag{1}$$

где C_p^0 — стандартная удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело, при постоянном давлении.

Потеря энергии происходит через поверхность тела. Следовательно, можно считать, что количество теплоты δQ_S , теряемое через поверхность тела за время dt, пропорционально времени, площади поверхности S и разности температур тела T и окружающей среды T_0 :

$$\delta Q_S = -\alpha \left(T - T_0 \right) S \,\mathrm{d}\tau,\tag{2}$$

где α — коэффициент теплоотдачи. Если тело выделяет теплоту таким образом, что температура всех его точек изменяется одинаково, то справедливо равенство

$$\delta Q = \delta Q_S; \ C_p^0 m \mathrm{d}T = -\alpha \big(T - T_0\big) S \mathrm{d}\tau.$$
(3)

Выражение (3) можно представить в виде

$$C_p^0 m \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau} = -\alpha \big(T - T_0\big)S. \tag{4}$$

Полагая, что C_p^0 , α , T и T_0 в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образца, нагретых до одной температуры, и одинаковой температуры окружающей среды, запишем соотношение (4) для двух образцов:

$$C_{p_1}^0 m_1 S_1 \alpha_1 \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 S_2 \alpha_2 \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_2. \tag{5}$$

При использовании формулы (5) для двух образцов (эталона и любого другого), имеющих одинаковые размеры $S_1 = S_2$ и состояния поверхностей, предполагают равными их коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_2$. Тогда

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_2. \tag{6}$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 ,

скорости охлаждения эталона $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau} \right)_{\!\!1}$ и образца

 $\left(rac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d} au}
ight)_{\!\!2}$ и удельную теплоемкость $\,C^0_{p_1}\,$ эталона, мож-

но вычислить теплоемкость другого вещества $C_{p_{2}}^{0}$:

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_2}.$$
(7)

Для подтверждения возможности такого допущения авторами работы [21] были получены зависимости температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [22].

В рамках данной работы исследовано влияние стронция на теплоемкость и изменении термодинамических функций сплава АК1М2. Для получения сплавов были использованы особочистый алюминий марки А5N (99,999 % Al), монокристаллический кремний, медь, а также лигатура на основе алюминия, содержащая 10,0 % (мас.) стронция. Содержание последнего в сплаве составляло (в % (масс.): 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0. Легирование сплавов лигатурой осуцествляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ. Затем из расплава отливали цилиндрические образы размером 30 × 16 мм.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов описывали уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau},\tag{8}$$

где *a*, *b*, *p*, *k* — константы; т — время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (8) по т, получим уравнение для скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}.$$
(9)

Используя формулу (7), запишем следующие уравнения температурной зависимости теплоемкости для сплава AK1M2:

$$C_p^0 = -961,11 + 5,33T - 3,9 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,88 \cdot 10^{-6}T^3,$$

и сплавов, легированных стронцием (в % (мас.)):

$$- \operatorname{AK1M2} + 0.01 \% \operatorname{Sr}:$$

$$C_p^0 = -500.18 + 5.73T - 5.9 \cdot 10^{-3}T^2 + 2.57 \cdot 10^{-6}T^3;$$

$$- \operatorname{AK1M2} + 0.05 \% \operatorname{Sr}:$$

$$C_p^0 = -686.19 + 6.27T - 6.7 \cdot 10^{-3}T^2 + 2.92 \cdot 10^{-6}T^3;$$
(10)

$$\begin{split} &-\operatorname{AK1M2} + 0.5 \% \operatorname{Sr:} \\ & C_p^0 = -636,37 + 5,93T - 6,1 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ & + 2,66 \cdot 10^{-6}T^3; \\ & -\operatorname{AK1M2} + 1 \% \operatorname{Sr:} \\ & C_p^0 = -965,58 + 6,99T - 7,7 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ & + 3,39 \cdot 10^{-6}T^3. \end{split}$$

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельной теплоемкости (в Дж/(кг·К)) сплава АК1М2, легированного различным количеством стронция. Из рис. 1 видно, что с ростом температуры теплоемкость сплавов растет, а с ростом концентрации стронция уменьшается.

Для расчета изменений температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от удельной теплоемкости по приведенным ниже уравнениям:

$$S^{0}(T) - S^{0}(298,15 \text{ K}) = \int_{298,15}^{T} \frac{C_{p}^{0}(T)}{T} dT,$$
 (11)

Получены следующие полиномы, описывающие изменение температурной зависимости энтальпии для сплава AK1M2:

$$H^{0}(T) - H^{0}(298,15 \text{ K}) = -99095,92 - 961,11T + + 5,33T^{2} - 3,9 \cdot 10^{-3}T^{3} + 1,88 \cdot 10^{-6}T^{4},$$

и сплавов со стронцием, % (мас.):

$$- AK1M2 + 0,01 \% Sr:$$

$$H^{0}(T) - H^{0}(298,15 K) =$$

$$= -223956,5 - 500,18T + 5,728T^{2} -$$

$$-5,9 \cdot 10^{-3}T^{3} + 2,567 \cdot 10^{-6}T^{4};$$

$$- AK1M2 + 0,05 \% Sr:$$

$$H^{0}(T) - H^{0}(298,15 K) =$$

$$= -198738,9 - 686,19T + 6,27T^{2} -$$

$$- 6,7 \cdot 10^{-3}T^{3} + 2,92 \cdot 10^{-6}T^{4};$$

$$- AK1M2 + 0,5 \% Sr:$$

$$H^{0}(T) - H^{0}(298,15 K) =$$

$$= -196838,8 - 636,37T + 5,931T^{2} -$$

$$- 6,1 \cdot 10^{-3}T^{3} + 2,657 \cdot 10^{-6}T^{4};$$

$$- AK1M2 + 1 \% Sr:$$

$$H^{0}(T) - H^{0}(298,15 K) =$$

$$= -156311,1 - 965,58T + 6,991T^{2} -$$

$$- 77 \cdot 10^{-3}T^{3} + 3,396 \cdot 10^{-6}T^{4};$$
(12)

На рис. 2 приведены температурные зависимости изменений энтальпии (кДж/кг) для сплава АК1М2, легированного стронцием, рассчитанные по уравнениям (12). Энтальпия сплавов с повышением температуры растет, а с увеличением содержания стронция уменьшается.



Рис. 1. Температурные зависимости удельной теплоемкости сплава AK1M2, легированного стронцием: 1 — 0; 2 — 0,01 % Sr; 3 — 0,05 % Sr; 4 — 0,1 % Sr; 5 — 0,5 % Sr; 6 — 1 % Sr

Fig. 1. Temperature dependences of the specific heat of the alloy AK1M2 doped with strontium: (1) 0; (2) 0.01% Sr; (3) 0.05% Sr; (4) 0.1% Sr; (5) 0.5% Sr; (6) 1% Sr

Получены следующие уравнения, описывающие изменение температурной зависимости энтропии для сплава AK1M2:

 $S^{0}(T) - S^{0}(298,15 \text{ K}) = -2727,02 - 961,11 \ln T +$ $+ 10,67T - 5,85 \cdot 10^{-3}T^{2} + 2,512 \cdot 10^{-6}T^{3};$

и сплавов со стронцием, % (мас.):

$$- AK1M2 + 0,01 \% Sr:$$

$$S^{0}(T) - S^{0}(298,15 \text{ K}) =$$

$$= -2719,55 - 500,73 \ln T + 11,46T -$$

$$- 8,85 \cdot 10^{-3}T^{2} + 3,423 \cdot 10^{-6}T^{3};$$

$$- AK1M2 + 0,05 \% Sr:$$

$$S^{0}(T) - S^{0}(298,15 \text{ K}) =$$

$$= -2951,72 - 686,19 \ln T + 12,55T -$$

$$-10,05 \cdot 10^{-3}T^{2} + 3,894 \cdot 10^{-6}T^{3};$$

$$- AK1M2 + 0,5 \% Sr:$$

$$S^{0}(T) - S^{0}(298,15 \text{ K}) =$$

$$= -2817,31 - 636,37 \ln T + 11,86T -$$

$$- 9,15 \cdot 10^{-3}T^{2} + 3,543 \cdot 10^{-6}T^{3};$$

$$- AK1M2 + 1 \% Sr:$$

$$S^{0}(T) - S^{0}(298,15 \text{ K}) =$$

$$= -3261,93 - 965,58 \ln T + 13,98T -$$

$$- 11,55 \cdot 10^{-3}T^{2} + 4,529 \cdot 10^{-6}T^{3}.$$
(13)

В табл. 1 приведены значения изменений температурной зависимости энтропии (кДж/(кг · К)) для сплава АК1М2, легированного стронцием, рассчитанные по уравнениям (13). С повышением температуры энтропия растет, а при увеличении содержания стронция до 0,5 % (мас.) — уменьшается.



Рис. 2. Температурные зависимости изменение энтальпии сплава AK1M2, легированного стронцием: 1 — 0; 2 — 0,01 % Sr; 3 — 0,05 % Sr; 4 — 0,1 % Sr; 5 — 0,5 % Sr; 6 — 1 % Sr

Температурные зависимости изменений энергия Гиббса для сплава АК1М2 и сплавов, легированных стронцием (в % (мас.)) имеют вид:



Таблица 1

Температурная зависимость изменений энтропии для сплава AK1M2, легированного стронцием [Temperature dependence of entropy change for alloy AK1M2 doped with strontium]

	$S^0(T) - S^0(298,15), \kappa extsf{X} arkappa / (\kappa extsf{r} \cdot extsf{K})$					
1, K	AK1M2	AK1M2 + 0,01 % Sr	AK1M2 + 0,05 % Sr	$\rm AK1M2 \pm 0.5~\%~Sr$	$\rm AK1M2 + 1~\%~Sr$	
300	14,51	13,10	14,03	13,58	15,33	
400	764,67	665,82	709,64	690,42	772,56	
500	1458,11	1223,69	1297,70	1269,31	1407,48	
600	2109,90	1707,25	1801,58	1771,50	1947,27	
700	2735,10	2137,02	2244,63	2218,26	2419,10	
800	3348,78	2533,56	2650,22	2630,83	2850,15	
900	3966,02	2917,38	2860,77	3030,49	3267,58	

Таблица 2

Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для сплава AK1M2, легированного стронцием [Temperature dependence of Gibbs energy changes for alloy AK1M2 doped with strontium]

	$G^0(T)-G^0(298,15), \kappa$ Дж/кг					
1, K	AK1M2	AK1M2 + 0,01 % Sr	AK1M2 + 0,05 % Sr	AK1M2 + 0,5 % Sr	AK1M2 + 1 % Sr	
300	-1,79	-0,94	-1,28	-1,19	-1,80	
400	-137,40	-85,78	-107,08	-100,93	-138,88	
500	-345,06	-230,98	-276,86	-263,28	-345,35	
600	-619,86	-428,07	-501,05	-479,51	-610,33	
700	-958,38	-670,67	-772,38	-742,99	-925,65	
800	-1358,72	-954,41	-1085,95	-1049,28	-1285,90	
900	-1820,49	-1277,8	-1439,17	-1395,99	-1688,34	

Fig. 2. Temperature dependences of the change in enthalpy of the alloy AK1M2 doped with strontium: (1) 0; (2) 0.01% Sr; (3) 0.05% Sr; (4) 0.1% Sr; (5) 0.5% Sr; (6) 1% Sr

- $AK1M2 + 0.5 \%$ Sr: $G^{0}(T) - G^{0}(298,15 \text{ K}) =$ $= -196838,8 + 2180,94T - 5,931T^{2} +$ $+ 3,05 \cdot 10^{-3}T^{3} - 8,858 \cdot 10^{-7}T^{4} +$ $+ 636,37T\ln T;$	
- $AK1M2 + 1 \%$ Sr: $G^{0}(T) - G^{0}(298,15 \text{ K}) =$	

 $= -156311,1 + 2296,34T - 6,991T^{2} +$ $+ 3,85 \cdot 10^{-3}T^{3} - 1,1322 \cdot 10^{-6}T^{4} +$ $+ 965,58T \ln T.$

В табл. 2 приведена температурная зависимость изменения энергии Гиббса (в кДж/кг) для сплава АК1М2, легированного стронцием, рассчитанная по уравнениям (14).

Сплавы алюминия высокой чистоты, в частности сплав AK1M2, рекомендуются для применения в электронике и в производстве полупроводниковых материалов. В электронно–лучевых трубках его применяют в форме жести, фольги и проволоки. Этот сплав используют и в тех случаях, когда нежелательно катодное распыление, например для катодов ионных рентгеновских трубок и катодных осциллографов, для электродов высоковольтных разрядников, для осветительных ламп. Вследствие малой плотности и незначительного рентгеновского излучения при электронной бомбардировке сплавы высокочистого алюминия используют в высоковольтных электронно–лучевых приборах для изготовления отклоняющих пластин и диафрагм.

Сплав сверхчистого алюминия АК1М2 рекомендуется для применения в технологии транзисторов, диодов и термисторов для образования контактного переходного слоя из сплава с германием или кремнием [23—25].

Заключение

В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием в диапазоне температур 298,15—900 К. Получены математические модели, описывающие температурную зависимость теплоемкости от состава сплавов, а также изменения термодинамических функции сплавов в указанном температурном диапазоне. Установлено, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а от концентрации легирующего компонента уменьшаются. Энергия Гиббса сплавов характеризуется обратной зависимостью, т. е. с повышением температуры — уменьшается, а с увеличением содержания легирующего компонента — растет.

Уменьшение теплоемкости сплавов объясняется увеличением степени гетерогенности сплавов при легировании стронцием, что объясняется его модифицирующим влиянием на характер кристаллизации алюминиевого твердого раствора.

Библиографический список

1. Menan F., Hénaff G. Synergistic action of fatigue and corrosion during crack growth in the 2024 aluminium alloy // Procedia Engineering. 2010. V. 2, Iss. 1. P. 1441—1450. DOI: 10.1016/j. proeng.2010.03.156

2. Белецкий В. М., Кривов Г. А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение) / Под ред. И. Н. Фридляндера. Киев: КОМИТЕХ, 2005. 365 с.

3. Chlistovsky R. M., Heffernan P. J., DuQuesnay, D. L. Corrosion-fatigue behaviour of 7075–T651 aluminum alloy subjected to periodic overloads // Internat. J. Fatigue. 2007. V. 29, N 9–11. P. 1941—1949. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2007.01.010

4. Луц А. Р., Суслина А. А. Алюминий и его сплавы. Самара: Самарский государственный технический университет, 2013. 81 с.

5. Jones K., Hoeppner D. W. Prior corrosion and fatigue of 2024–T3 aluminum alloy // Corros. Sci. 2006. V. 48, Iss. 10. P. 3109–3122. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.11.008

6. Spencer K., Corbin S. F., Lloyd D. J. The influence of iron content on the plane strain fracture behaviour of AA 5754 Al-Mg sheet alloys // Mater. Sci. Eng.: A. 2002. V. 325, Iss. 1–2. P. 394—404. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01481-2

7. Kechin V., Kireev A. Influences of gas content on corrosion and electrochemical characteristics of aluminium alloys // 22nd Internat. Conf. on Metallurgy and Materials. Brno (Czech Republic), 2013.

8. Min-Kyong Chung, Yoon-Seok Choi, Jung-Gu Kim, Young-Man Kim, Jae-Chul Lee. Effect of the number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloys // Mater. Sci. Eng.: A. 2004. V. 366, Iss. 2. P. 282-291. DOI: 10.1016/j. msea.2003.08.056

9. Dan Song, Ai-bin Ma, Jing-hua Jiang, Pin-hua Lin, Donghui Yang. Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. V. 19, Iss. 5. P. 1065—1070. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60407-0

10. Murashkin M. Yu., Sabirov I., Kazykhanov V. U., Bobruk E. V., Dubravina A. A., Valiev R. Z. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultra–fine grained Al alloy processed via ECAP–PC // J. Mater. Sci. 2013. V. 48, Iss. 13. P. 4501–4509. DOI: 10.1007/s10853-013-7279-8

11. Sauvage X., Bobruk E. V., Murashkin M. Yu., Nasedkina Y., Enikeev N. A., Valiev R. Z. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al-Mg-Si alloys // Acta Materialia. 2015. V. 98. P. 1359—6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.07.039

12. Chunming Su., Suarez D. L. In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides // Clays and Clay Minerals. 1997. V. 45, Iss. 6. P. 814—825. DOI: 10.1346/ CCMN.1997.0450605

13. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС. 2005. 376 с.

14. Ниезов Х. Х., Ганиев И. Н., Бердиев А. Э. Сплавы особочистого алюминия с редкоземельными металлами. Душанбе: ООО «Сармад компания», 2017. 146 с.

15. Бердиев А. Э., Ганиев И. Н., Ниезов Х. Х., Обидов Ф. У., Исмоилов Р. А. Влияние иттрия на анодное поведение сплава АК1М2 // Изв. вузов. Материалы электрон. техники, 2014. Т. 17, № 3. С. 224—227. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227

16. Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Nizomov Z., Obidov F. U., Ibragimov N. F. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb–Ca system // High Temperature. 2014. V. 52, Iss. 1. P. 138—140. DOI: 10.1134/ S0018151X1401009X

17. Ганиев И. Н., Муллоева Н. М., Низомов З. А., Махмадуллоев Х. А. Теплофизическое свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr // Известия Самарского научно центра Российской Академии наук. 2014. Т. 6, № 6. С. 38—42. URL: http://www.ssc.smr.ru/media/journals/ izvestia/2014/2014_6_38_42.pdf

18. Иброхимов Н. Ф., Ганиев И. Н., Низомов З., Ганиева Н. И., Иброхимов С. Ж. Влияние церия на теплофизические свойства сплава AMr2 // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117, № 1. С. 53—58. DOI: 10.7868/S001532301601006X

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

19. Ганиев И. Н. Якубов У. Ш., Сангов М. М., Сафаров А. Г. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкость и изменение термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21, № 8. С. 11—15. URL: https://elibrary.ru/download/ elibrary_36351298_59688088.pdf

20. Иброхимов С. Ж., Эшов Б. Б., Ганиев И. Н., Иброхимов Н. Ф. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. 2014. Т. 16, № 4. С. 256—260. URL: http://www.ssc.smr. ru/media/journals/izvestia/2014/2014_4_256_260.pdf

21. Низомов З., Гулов Б. Н., Ганиев И. Н., Саидов Р. Х., Обидов Ф. У., Эшов Б. Б. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 // Доклады АН Республики Таджикистан, 2011. Т. 54, № 1. С. 53—59. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_15628505_96860330.pdf

22. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1984. 384 с.

23. Мальцев М. В. Модификаторы структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1964. 238 с.

24. Ганиев И. Н., Вахобов А. В. Стронций–эффективный модификатор силуминов // Литейное производство. 2000. № 5. С. 28—29.

25. Каргаполова Т. Б., Ганиев И. Н., Махмадуллоев Х. А., Хакдодов М. М. Барий новый модификатор силуминов // Литейное производство. 2001. № 10. С. 9—10.

Статья поступила в редакцию 10 октября 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering.* 2018, vol. 21, no. 1, pp. 35—42. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-35-42

Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions AK1M2 alloy, doped strontium

I. N. Ganiev^{1,§}, S. E. Otajonov², N. F. Ibrohimov³, M. Mahmudov²

¹ V. I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, 299/2 Aini Str., Dushanbe 734063, Tajikistan

> ² Khujand State University name after B. Ghafurov, 1 Mavlonbekov Passage, Khujand 735700, Tajikistan

³ Tajik Technical University named after academic M. S. Osimi, 10 ac. Rajabovho Str., Dushanbe 734042, Tajikistan

Abstract. In the heat «cooling» investigated the temperature dependence of the specific heat capacity and thermodynamic functions doped strontium alloy AK1M2 in the range 298,15—900 K. Mathematical models are obtained that describe the change in these properties of alloys in the temperature range 298.15—900 K, as well as on the concentration of the doping component. It was found that with increasing temperature, specific heat capacity, enthalpy and entropy alloys increase, and the concentration up to 0.5 wt.% of the alloying element decreases. Gibbs energy values have an inverse relationship, i.e., temperature — decreases the content of alloying component — is up to 0.5 wt.% growing.

Keywords: AK1M2 alloy, strontium, specific heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs energy

References

1. Menan F., Hénaff G. Synergistic action of fatigue and corrosion during crack growth in the 2024 aluminium alloy. *Procedia Engineering*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 1441—1450. DOI: 10.1016/j.pro-eng.2010.03.156.

2. Beleskiy V. M., Krivov G. A. *Alyuminievye splavy (Sostav, svoistva, tekhnologiya, primenenie)* [Aluminum alloys (Composition, properties, technology, application)]. Kiev: KOMITEKh, 2005, 365 p. (In Russ.)

3. Chlistovsky R. M., Heffernan P. J., DuQuesnay, D. L. Corrosion-fatigue behaviour of 7075–T651 aluminum alloy subjected to periodic overloads. *Internat. J. Fatigue*, 2007, vol. 29, nos. 9–11, pp. 1941–1949. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2007.01.010

4. Luts A. R., Suslina A. A. *Alyuminii i ego splavy* [Aluminum and its alloys]. Samara: Samarskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet, 2013, 81 p. (In Russ.)

5. Jones K., Hoeppner D. W. Prior corrosion and fatigue of 2024–T3 aluminum alloy. *Corros. Sci.*, 2006, vol. 48, no. 10, pp. 3109–3122. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.11.008

Information about authors:

Izatullo N. Ganiev^{1,§}: Dr. Sci. (Chem.), Professor, Academic (Academy Science of the Republic of Tajikistan), Head of Laboratory (ganiev48@mail.ru); Suhrob E. Otajonov²: Doctoral Student PhD Department of General Physics and Solid Bodies (suhrob_22.10.91@ mail.ru); Nasim F. Ibrohimov³: Researcher (nasimqon@mail.ru); M. Mahmudov²: Associate Professor, Department of Electronics

§ Corresponding author

6. Spencer K., Corbin S. F., Lloyd D. J. The influence of iron content on the plane strain fracture behaviour of AA 5754 Al–Mg sheet alloys. *Mater. Sci. Eng.*: *A*, 2002, vol. 325, nos. 1–2, pp. 394—404. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01481-2

7. Kechin V., Kireev A. Influences of gas content on corrosion and electrochemical characteristics of aluminium alloys. 22nd Internat. Conf. on Metallurgy and Materials. Brno (Czech Republic), 2013.

8. Min–Kyong Chung, Yoon–Seok Choi, Jung–Gu Kim, Young– Man Kim, Jae–Chul Lee. Effect of the number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloys. *Mater. Sci. Eng.*: *A*, 2004, vol. 366, no. 2, pp. 282–291. DOI: 10.1016/j.msea.2003.08.056

9. Dan Song, Ai-bin Ma, Jing-hua Jiang, Pin-hua Lin, Donghui Yang. Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, vol. 19, no. 5, pp. 1065—1070. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60407-0

10. Murashkin M. Yu., Sabirov I., Kazykhanov V. U., Bobruk E. V., Dubravina A. A., Valiev R. Z. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultra-fine grained Al alloy processed via ECAP-PC. J. Mater. Sci., 2013, vol. 48, no. 13, pp. 4501—4509. DOI: 10.1007/s10853-013-7279-8

11. Sauvage X., Bobruk E. V., Murashkin M. Yu., Nasedkina Y., Enikeev N. A., Valiev R. Z. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.*, 2015, vol. 98, pp. 1359—6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.07.039

12. Chunming Su., Suarez D. L. In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides. *Clays and Clay Minerals*, 1997, vol. 45, no. 6, pp. 814—825. DOI: 10.1346/CC-MN.1997.0450605

13. Zolotorevskii V. S., Belov N. A. *Metallovedenie liteinykh alyuminievykh splavov* [Metallurgy of cast aluminum alloys]. Moscow: MISiS, 2005, 376 p. (In Russ.)

14. Niezov Kh. Kh., Ganiev I. N., Berdiev A. E. *Splavy os*obochistogo alyuminiya s redkozemel'nymi metallami [Alloys high purity aluminium with rare-earth metals]. Dushanbe: Sarmad kompaniya, 2017, 146 p. (In Russ.)

15. Berdiev A. E., Ganiev I. N., Niyozov H. H., Obidov F. U., Ismoilov R. A. Influence of yttrium on the anodic behavior of the alloy AK1M2 Izvestiya vuzov. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2014, vol. 17, no. 3, pp. 224—227. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227

16. Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Nizomov Z., Obidov F. U., Ibragimov N. F. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb–Ca system. *High Temperature*, 2014, vol. 52, no. 1, pp. 138—140. DOI: 10.1134/ S0018151X1401009X

17. Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Nizomov Z. A., Makhmadulloev H. A. Heatphyscal properties and thermodynamic functions alloys of Pb-Sr system. Izvestiya Samarskogo nauchno tsentra Rossiiskoi Akademii nauk = Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2014, vol. 6, no. 6, pp. 38—42. (In Russ.). URL: http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2014/2014_6_38_42.pdf

18. Ibrokhimov N. F., Ganieva N. I., Ibrokhimov S. Z., Ganiev I. N., Nizomov Z. Effect of cerium on the thermophysical properties of AMg2 alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 1, pp. 49—53. DOI: 10.1134/S0031918X16010063

19. Ganiev I. N. Yakubov U. Sh., Sangov M. M., Safarov A. G. Calcium influence upon the temperature dependence of specific heat capacity and on changes in the thermodynamic functions

of aluminum alloy AlFe5S10. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University, 2018, vol. 21, no. 8, pp. 11—15. (In Russ.). URL: https://elibrary.ru/download/ elibrary_36351298_59688088.pdf

20. Ibrohimov S. Zh., Eshov B. B., Ganiev I. N., Ibrohimov N. F. Influence scandium on the physicochemical properties of the alloy AMg4. Izvestiya Samarskogo nauchno tsentra Rossiiskoi Akademii nauk = Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 256—260. (In Russ.). URL: http:// www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2014/2014_4_256_260. pdf

21. Nizomov Z., Gulov B., Ganiev I. N., Saidov R. H., Obidov F. U., Eshov B. B. Research of temperature dependence special heat capacity of aluminium special cleanliness and A7. *Doklady AN Respubliki Tadzhikistan* = *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, 2011, vol. 54, no. 1, p. 53—59. (In Russ.). URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_15628505_96860330.pdf

22. Zinovev V. E. *Teplofizicheskie svoistva metallov pri vysokikh temperaturakh* [Thermophysical properties of metals at high temperatures]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 384 p. (In Russ.)

23. Maltsev M. V. *Modifikatory struktury metallov i splavov* [Modifiers of the structure of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1964, 238 p. (In Russ.)

24. Vahobov A. V., Ganiev I. N. Strontium — the effective modifier of silumin. *Liteinoe proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*, 2000, no. 5, pp. 28–29. (In Russ.)

25. Kargapolova T. B., Makhmadulloev H. A., Ganiev I. N., Khakdodov M. M. Barium: a new inoculant for silumins. *Liteinoe proizvodstvo* = *Foundry*. *Technologies and Equipment*, 2001, no. 10, pp. 6—9. (In Russ.)

Received October 10, 2017

* * *

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 43—47. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-43-47

УДК 621.315.592

Влияние травления теллурида кадмия на качество поверхности эпитаксиальных структур

© 2018 г. В. В. Парамонов¹, О. В. Новикова², В. Г. Косушкин^{1,§}

¹ Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (Калужский филиал), ул. Баженова, д. 2, Калуга, 248000, Россия

> ² ООО «Мега Эпитех», 2-й Академический проезд, д. 19, Калуга, 248033, Россия

Аннотация. Исследовано травление подложек теллурида кадмия в водных и неводных растворах перед процессом эпитаксиального наращивания структур Cd_xHg_{1-x}Te и его влияние на качество поверхности эпитаксиальных слоев. В качестве травителей использовали 2—20%–ные растворы брома в изобутиловом спирте, 5%–ные растворы брома в метаноле, диметилсульфоксиде, этиленгликоле, растворы брома в бромистоводородной кислоте и смеси с глицерином, насыщенный раствор бихромата калия в серной кислоте. Скорости травления изменялись от 0,2 до 9 мкм/мин. Установлен полирующий характер травления подложек теллурида кадмия в 5%–ном растворе брома в изобутаноле. Процесс растворения носит диффузионный

характер, лимитирован массопереносом реагентов в интервале температур 10—60 °С и зависит от концентрации брома и вязкости раствора.

Исследованы морфология и высота микронеровностей эпитаксиальных слоев Cd_xHg_{1-x}Te в зависимости от способа травления исходной подложки. Найдены оптимальные составы травителей для предэпитаксиальной обработки с целью получения структур с высотой микронеровностей поверхности на уровне 0,1 мкм.

Ключевые слова: химическое травление, подложки теллурида кадмия, бром, изобутиловый спирт, эпитаксиальные структуры

Введение

Получение эпитаксиальных слоев твердых растворов Cd_xHg_{1-x} Те обладающих высоким структурным совершенством и электрофизическими параметрами, которые могут быть использованы для разработки приемников излучения ИК-диапазона — важная практическая задача [1, 2]. Качество эпитаксиальных слоев определяется как плотностью дефектов, ориентацией, морфологией поверхности подложек CdTe, так и способом, видом, качеством химической обработки перед процессом эпитаксиального наращивания [3—5].

Образцы и методы исследования

Исследовали влияние процесса химической обработки, состава травителя на качество (морфологию поверхности) эпитаксиальных структур Cd_xHg_{1-x}Te. Для исследования использовали монокристаллические подложки CdTe с ориентацией (111). Подложки после химико-механической полировки обрабатывали в различных травителях, содержащих бром. После промывки и сушки на подложках методом жидкофазной эпитаксии из теллурового раствора—расплава выращивали эпитаксиальные слои Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te.

Морфологию поверхности определяли с помощью профилографа — профилометра модели М-201. Металлографическое исследование структур проводили на микроскопе МИИ-4 при увеличении ×370. Скорость травления и толщину стравливаемого

§ Автор для переписки

Парамонов Виктор Васильевич¹ — канд. хим. наук, доцент, e-mail: victorparamonov@yandex.ru; Новикова О. В.² — научный сотрудник; Косушкин Виктор Григорьевич^{1,§} – доктор техн. наук, профессор, e-mail: kosushkin@gmail.com

слоя определяли расчетным путем по измерению массы подложек за время травления. Плотность CdTe = 5,85 г/см³, $\rho_{CdxHg1-xTe} = (3,628 - x)/0,44924$ [2, 6]. Концентрацию брома определяли методом обратного титрования йода по классической методике, описанной в работе [7].

Результаты и их обсуждение

При химической обработке кристаллов CdTe в качестве полирующих травителей используют растворы на основе HNO₃, бихромата калия, брома [8—15]. Однако не все травители могут быть с успехом применены для удаления нарушенного слоя после химико-механической полировки [16—18].

При использовании растворов, содержащих ион, $Cr_2O_7^{-2}$ происходит загрязнение кристалла примесью хрома, причем стравливание каждого последующего слоя приводит к переходу хрома в раствор, но он тут же связывается вновь образовавшейся поверхностью. Это механизм действует эффективно при десятках последовательных операций стравливания слоев. При последующей термической обработке концентрация примеси в объеме кристалла может достигать значений 10^{17} см⁻³ и более. Поскольку, необходимы слои Cd_xHg_{1-x} Te с концентрацией примеси 10^{16} см⁻³ см и менее, то нежелательно использование травителей, содержащих калий и хром для предэпитаксиальной подготовки подложек CdTe.

Травители на основе азотной кислоты, как правило, имеют высокие скорости растворения и характеризуются низкой воспроизводимостью картины

Таблица 1

Скорости травления подложек CdTe (111) в зависимости от состава травителя

[Etching rates of CdTe (111) substrates, depending on the composition of the etchant]

№ п/п	Состав травителя	Скорость травления, мкм/мин
1	$2~\%~\mathrm{Br}_2$ в изобутаноле	0,2
2	5 % Br_2 в изобутаноле	0,4
3	$10~\%~{\rm Br}_2$ в изобутаноле	0,5
4	$20~\%{ m Br}_2$ в изобутаноле	0,9
5	$5~\%~\mathrm{Br}_2$ в метаноле	4,3
6	$5\%\mathrm{Br}_2$ в диметилсульфоксиде	1,2
7	$5~\%~\mathrm{Br}_2$ в этиленгликоле	0,2
8	Насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7: H_2SO_4 = 7: 3$	4,1
9	8 % Br_2 в HBr : глицерин = 1 : 2	0,3
10	8 % Br ₂ в HBr	9,0

травления, причем процесс травления сопровождается интенсивным окислением поверхности.

Наиболее распространенными травителями для контролируемого удаления материала и полировки являются растворы брома в HBr, в органических растворителях, таких как метиловый, этиловый и изобутиловые спирты.

В табл. 1 приведены данные по скоростям травления приведенных выше травителей при температуре 25 °C.

Скорость травления в таких растворах зависит от концентрации свободного брома, которая, в свою очередь, определяется скоростью бромирования растворителя, летучестью брома.

Поскольку при травлении CdTe активным агентом является свободный бром, то наиболее оптимальными растворителями для обработки подложек следует признать этиленгликоль, метиловый и изобутиловые спирты.

Количество брома в растворе заметно уменьшается уже в первые часы после приготовления раствора. Поэтому целесообразно использовать травитель для химической обработки подложек CdTe в течение 1 ч.

Ниже рассмотрен характер воздействия брома в изобутиловом спирте на поверхность подложек CdTe. Установлено, что 5%-ный раствор брома является полирующим для подложек CdTe (111) в интервале температур 10—60 °C.

При более высокой температуре начинает проявляться селективный характер действия травителя, что сопровождается появлением ямок травления, изменением морфологии поверхности, вплоть до ее матирования. При травлении в 5%-ном растворе брома в изобутаноле на глубину 4—5 мкм высота микронеровностей составляет не более 0,05 мкм. При 70 °С и аналогичной глубине травления высота микронеровностей составляет уже 0,1—0,2 мкм. Увеличение глубины травления в обоих случаях способствует ухудшению морфологии поверхности. Минимальная толщина слоя, необходимого для удаления нарушенного слоя с подложки после химико-механической обработки, должна составлять не менее 1 мкм.

Скорость травления CdTe пропорциональна концентрации брома в травителе и зависит от температуры (табл. 2).

Анализ термокинетических данных (рисунок) показал, что растворение в бром-изобутаноле протекает по диффузионному закону и определяется доставкой реагента к поверхности подложки и отводом продуктов реакции.

Энергия активации процесса растворения, рассчитанная по прямолинейному участку в интервале температур 283—333 К и уравнению Аррениуса составляет ~1 кДж/моль, что полностью соответствует такому типу процессов. Таблица 2

№ Т, К V_{CdTe}, мкм/мин п/п 1 2830,35 2 0,38 2933 303 0,44 4 0,5313 5 323 0,56 6 3330,65

Зависимость скорости травления подложек

CdTe от температуры [Dependence of the etching]

rate of CdTe substrates on temperature]



Зависимость логарифма скорости травления от обратной температуры

The dependence of the logarithm of the etching rate on the inverse temperature

Очевидно, что процесс растворения CdTe в других бром–содержащих спиртах протекает по аналогичному механизму.

В табл. 3 приведены данные по скоростям травления с учетом концентрации брома в растворе во время травления и вязкости растворителя.

Из данных табл. 3 видно, что среднее значение скорости травления отличается от крайних значений не более чем на 20 %, т. е. находится в пределах ошибки измерения значений скоростей. Постоянство скоростей травления согласуется с теорией диффузионных процессов, согласно которой скорость растворения определяется массопереносом реагентов и продуктов реакции и пропорциональна вязкости среды.

Установлено, что характерной особенностью эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных после обработки подложек CdTe в различных травителях, является сильная зависимость морфологии слоев от присутствия воды в травителе. В табл. 4 приведены данные по микрошероховатости поверхности эпитаксиальных слоев после обработки в различных травителях.

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что в зависимости от того, происходит ли травление CdTe в водной или безводной среде изменяется характер роста эпитаксиальных слоев. В одном случае (опыты 1, 2 табл. 3) это террасовидный рельеф с большим количеством шаровидных включений, пор, с наличием большого количества раствора—расплава теллура. При травлении в Br₂-спиртовых средах (см. табл. 4, опыты 4 и 5) наблюдается более гладкий рельеф, количество капель расплава теллура значительно меньше.

Важно отметить, что присутствие воды на этапе промывки подложек от продуктов травления также приводит к ухудшению морфологии поверхности (см. табл. 4, опыты 46 и 56)

К аналогичному результату приводит и длительное хранение подложек CdTe на воздухе, несмотря на то, что травление проводили полностью в спиртовой среде. Использование на этапе промывки подложек изопропилового или этилового спирта (см. табл. 4, опыты 3, 4а и 5а) не приводило к значительному улучшению морфологии поверхности эпитаксиальных слоев. Вероятно, во всех случаях ухудшение морфологии поверхности эпитаксиальных слоев связано с наличием на поверхности подложек окидных слоев, которые влияют на характер эпитаксиального роста. По данным работы [10] поверхность после химического травления в изобутаноле обогащена теллуром, что способствует послойному эпитаксиальному росту, поскольку

Таблица 3

Приведенные скорости травления CdTe (111) в средах различной вязкости [Reduced CdTe (111) etching rate in media of different viscosity]

Состав травителя	Скорость травления, мкм/мин	Вязкость, Па · с	Приведенная скорость травления, мкм/мин	Концентрация Br ₂ через 5 мин, моль/л
$5~\%\mathrm{Br}_2$ в изобутиловом спирте	0,40	3,950	1,60	0,17
$5~\%~{\rm Br}_2$ в метиловом спирте	4,30	0,597	2,56	0,2
5 % Br ₂ в этиленгликоле	0,16	19,900	3,18	0,22

Высота микронеровностей поверхности эпитаксиальных слоев Cd_xHg_{1-x} Те в зависимости от вида предэпитаксиальной обработки [The height of the asperities of the surface

of the epitaxial layers of Cd_xHg_{1-x} Te, depending on the type of pre–epitaxial processing]

№ опыта	Схема химической обработки перед эпитаксией	Высота микронеровностей эпитаксиальных слоев, мкм
1	$8\%{\rm Br_2}$ в HBr $\rightarrow {\rm H_2O} \rightarrow {\rm H_2O} \rightarrow$ центрифугирование	0,6—0,8
2	Насыщенный раствор $\mathrm{K_2Cr_2O_7}:\mathrm{H_2SO_4}=7:3\rightarrow\mathrm{H_2O}\rightarrow\mathrm{центрифугированиe}$	0,6—0,8
3	$5~\%~{\rm Br}_2$ в этанол е \rightarrow этанол \rightarrow сушка в парах этанола	0,5—0,6
4	5 % Br_2 в изобутаноле — изобутанол — сушка в парах изобутанола	0,1
4a	$5~\%~{\rm Br_2}$ в изобутаноле \rightarrow изопропанол \rightarrow сушка в парах изопропанола	0,5-0,6
4б	$5~\%~{\rm Br_2}$ в изобутаноле $\rightarrow {\rm H_2O} \rightarrow {\rm H_2O} \rightarrow$ ценрифугирование	0,6—0,8
5	$5\%~{\rm Br_2}{\rm s}$ метаноле — метанол \rightarrow сушка в парах метанола	0,1
5a	$5\%~{\rm Br}_2$ в метаноле — изопропанол — сушка в парах изопропанола	0,5—0,6
5б	5% Br_2 в метаноле $\rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow$ ценрифугирование	0,6—0,8

застройка решетки начинается со слоев теллура. Это и обеспечивает формирование более совершенной по морфологии поверхности эпитаксиальных слоев.

Заключение

Исследовано влияние химической обработки подложек теллурида кадмия на морфологию эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$ и показано, что травление подложек теллурида кадмия в бром– изобутаноле обеспечивает получение эпитаксиальных структур методом жидкофазной эпитаксии с высотой микронеровностей поверхности на уровне 0,1 мкм.

Библиографический список

1. Пономаренко В. П. Теллурид кадмия-ртути и новое поколение приборов инфракрасной фотоэлектроники // Успехи физических наук. 2003. Т. 173, № 6. С. 649—665. DOI: 10.3367/ UFNr.0173.200306c.0649

2. Кожитов Л. В., Косушкин В. Г., Крапухин В. В., Пархоменко Ю. Н. Технология материалов микро– и наноэлектроники. М.: МИСиС, 2007. 544 с.

3. Atuchin V. V., Borisov S. V., Magarill S. A., Pervukhina N. V. Crystal structural premises to epitaxial contacts for a series of mercury–containing compounds // J. Crystal Growth. 2011. V. 318, Iss. 1. P. 1125—1128. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.08.059

4. Jiang Q., Mullins J. T., Toman J., Hase T. P., Cantwell B. J., Lloyd G., Basu A., Brinkman A. W., Hetero–epitaxial crystal growth of CdTe on GaAs substrates // J. Crystal Growth. 2008. V. 310, Iss. 7–9. P. 1652—1656. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.171

5. Nouruzi–Khorasani A., Lunn M. A., Jones I. P., Dobson P. S., Williams D. J., Astles M. G. Surface damage of CdTe by mechanical polishing investigated by cross–sectional TEM // J. Crystal Growth. 1990. V. 102, Iss. 4. P. 1069—1073. DOI: 10.1016/0022-0248(90)90877-N

6. Косушкин В. Г., Кожитов Л. В., Головатый Ю. П., Емельянов С. Г., Червяков Л. М., Муратов Д. Г. Модели и алгоритмы решения задач технологии материалов микро– и наноэлектроники. Курск: Юго–Зап. гос. ун–т., 2018. 359 с.

7. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. М.: Госхимиздат, 1948. С. 635—657.

8. Иваницкая В. Г., Томашик З. Ф., Томашик В. Н., Фейчук П. И., Моравец П., Франц Я. Влияние кристаллографической ориентации CdTe на его травление иодвыделящими смесями H₂O₂-HI-C₆H₈O₇/этиленгликоль // Конденсир. среды и межфаз. границы. 2007. Т. 9, № 1. С. 47—52. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/ resources/t_09_1_2007_008.pdf

9. Изобретение № 0002542894. Способ полирующего травителя для теллурида кадмия ртути / А. С. Кашуба, Е. В. Пермикина, 2015. URL: https://edrid.ru/rid/216.013.2ca2.html

10. Изобретение № 0002611211. Способ пассивации поверхности теллурида кадмия ртути / А.С. Кашуба, С.В. Головин, 2017. URL: https://edrid.ru/rid/217.015.a8db.html

11. Изобретение № 0002619423. Способ селективного травителя для теллурида кадмия ртути / А. С. Кашуба, Е. В. Пермикина, П. Р. Петрова, 2017.

12. Парамонов В. В., Новикова О. В., Косушкин В. Г. Химическое травление и термообработка структур теллурида кадмия– ртути // Нелинейный мир. 2017. Т. 15, № 4. С. 64—68.

13. Пат. 2004130554А (РФ). Способ химического травления теллурида кадмия / Н. Н. Колесников, В. В. Кведер, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. К. Гартман, 2006.

14. Томашик З. Ф., Денисюк Р. А., Томашик В. Н., Чернюк А. С., Раренко И. М. Химическое травление монокристаллов твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe растворами иода в метаноле // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54, № 6. С. 945—949.

15. Положева А. В., Головин С. В., Лакманова М. Р., Захаров Э. Ф., Кашуба А. С. Химико-механическая обработка поверхности теллурида кадмия-цинка с использованием травителя на основе серной кислоты // Прикладная физика. 2015. № 5. С. 80—83.

 Воротынцев В. М., Скупов В. Д. Базовые технологии микро- и наноэлектроники : уебное пособие. Москва: Проспект, 2017. 520 с. (С. 156).

17. Ivanits'ka V. G., Moravec P., Franc J., Tomashik Z. F., Feychuk P. I., Tomashik V. M., Shcherbak L. P., Mašek K., Höschl P. Chemical etching of CdTe in aqueous solutions of $H_2O_2 - HF$ – citric acid // J. of Electronic Materials. 2007. V. 36, Iss. 8. P. 1921—1024. DOI: 10.1007/s11664–007–0166–9

18. Gangash P., Milnes A. G. Etching of Cadmium Telluride // J. of Electrochem. Soc. 1981. V. 128, N 4. P. 924— 926. DOI: 10.1149/1.2127534

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 1, pp. 43—47. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-43-47

The effect chemical treatment of the substrate cadmium telluride on the quality of epitaxial structures

V. V. Paramonov¹, O. V. Novikova², V. G. Kosushkin^{1,§}

¹Kaluga Branch of Bauman Moscow State Technical University, 2 Bazhenova Str, Kaluga 248000, Russia

² JSC «MeGa Epitech», 19 2th Akademicheski Proezd, Kaluga 248033, Russia

Abstract. The etching of wafers of cadmium telluride in aqueous and nonaqueous solutions before the epitaxial process of building structures $Cd_xHg_{1-x}Te$ and its influence on the surface quality of epitaxial layers. As the etchants investigated 2–20 % solution of bromine in isobutyl alcohol, 5 % solution of bromine in methanol, dimethylsulfoxide, ethylene glycol, solutions of bromine in hydrobromic acid and mixed with glycerin, a saturated solution of potassium dichromate in sulfuric acid. The speed of etching was varied from 0.2 to 9 µm/min. Polishing Set nature of the etching substrate of cadmium telluride in 5 % solution of bromine in i–butanol, the dissolution process is diffusion in nature and is limited by the mass transfer of the reactants in the temperature range of 10–60 °C, depending on the concentration of bromine and the viscosity of the solution. Studied the morphology and surface finish of epitaxial layers of $Cd_xHg_{1-x}Te$, depending on the method of etching the original substrate. Found the optimal compositions of etchants for precipitaciones processing of obtaining structures with a height of asperities of the surface at 0.1 atm.

Keywords: chemical etching, of the substrate of cadmium telluride, bromine, isobutyl alcohol, epitaxial structures

References

1. Ponomarenko V. P. Cadmium mercury telluride and the new generation of photoelectronic devices. *Physics–Uspekhi*, 2003, vol. 46, no. 6, pp. 629—644. DOI: 10.1070/PU2003v046n06ABEH001372

2. Kozhitov L. V., Kosushkin V. G., KrapuhinV. V., Parkhomenko Yu. N. *Tekhnologiya materialov mikro– i nanoelektroniki* [Materials technology micro– and nanotechnology]. Moscow: MISiS, 2007, 544 p. (In Russ.)

3. Atuchin V. V., Borisov S. V., Magarill S. A., Pervukhina N. V. Crystal structural premises to epitaxial contacts for a series of mercury–containing compounds. *J. Crystal Growth*, 2011, vol. 318, no. 1, pp. 1125—1128. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.08.059

4. Jiang Q., Mullins J. T., Toman J., Hase T. P., Cantwell B. J., Lloyd G., Basu A., Brinkman A. W., Hetero–epitaxial crystal growth of CdTe on GaAs substrates. *J. Crystal Growth*, 2008, vol. 310, no. 7–9, pp. 1652—1656. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.171

5. Nouruzi–Khorasani A., Lunn M. A., Jones I. P., Dobson P. S., Williams D. J., Astles M. G. Surface damage of CdTe by mechanical polishing investigated by cross–sectional TEM. *J. Crystal Growth*, 1990, vol. 102, no. 4, pp. 1069—1073. DOI: 10.1016/0022-0248(90)90877-N

6. Kosushkin V. G., Kozhitov L. V., Golovatyi Yu. P., Emel'yanov S. G., Chervyakov L. M., Muratov D. G. *Modeli i algoritmy resheniya zadach tekhnologii materialov mikro- i nanoelektroniki* [Models and algorithms for solving problems of the technology of materials of micro- and nanoelectronics]. Kursk: Yugo-Zap. gos. un-t., 2018, 359 p. (In Russ.)

7. Kol'tgof I. M., Sendel E. B. *Kolichestvennyi analiz* [Quantitative Analysis]. Moscow: Goschimizdat, 1948, pp. 635—657. (In Russ.)

8. Ivanits'ka V. G., Tomashik Z. F., Tomashik V. M., Feychuk P. I., Moravec P., Franc J. The influence of the CdTe crystallographic orientation on its etching with iodine–separating mixtures $\rm H_2O_2-\rm HI-C_6H_8O_7/\rm ethylene$ glycol. Kondensirovannye sredy i mezh-

Information about authors:

Victor V. Paramonov¹: Cand. Sci. (Chim.), Associate Professor (victorparamonov@yandex.ru); O. V. Novikova²: Engineer (andviro@gmail.com); Victor G. Kosushkin^{1,§}: Dr. Sci. (Eng.), Professor (kosuchkin@gmail.com)

§ Corresponding author

 $faznye\,granitsy,\,2007,\,vol.\,9,\,no.\,1,\,pp.\,47-52.$ (In Russ.). URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_09_1_2007_008.pdf

9. Invention No. 0002542894. Sposob poliruyushchego travitelya dlya tellurida kadmiya rtuti [Polishing etchant method for cadmium mercury telluride]. A. S. Kashuba, E. V. Permikina, 2015. URL: https://edrid.ru/rid/216.013.2ca2.html

10. Invention No. 0002611211. Sposob passivatsii poverkhnosti tellurida kadmiya rtuti [Method for passivation of mercury cadmium telluride surface]. A. S. Kashuba, S. V. Golovin, 2017. URL: https:// edrid.ru/rid/216.013.2ca2.html

11. Invention No. 0002619423. Sposob selektivnogo travitelya dlya tellurida kadmiya rtuti [Method of selective etchant for cadmium telluride mercury]. A. S. Kashuba, E. V. Permikina, P. R. Petrova, 2017.

12. Paramonov V. V., Novikova O. V., Kosushkin V. G. Chemical etching and thermal treatment of cadmium-mercury telluride structures. *Nelineinyi mir = Nonlinear World*, 2017, vol. 15, no. 4, pp. 64—68. (In Russ.)

13. Pat. 2004130554A (RF). Sposob khimicheskogo travleniya tellurida kadmiya [Method of chemical etching of cadmium telluride]. N. N. Kolesnikov, V. V. Kveder, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, V. K. Gartman, 2006. (In Russ.)

14. Tomashik Z. F., Tomashik V. N., Denisyuk R. A., Chernyuk A. S., Rarenko I. M. Chemical etching of $Cd_{1-x}Mn_x$ Te solid solution single crystals with iodine solutions in methanol. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no 6, pp. 881–884. DOI: 10.1134/S0036023609060102

15. Pogozheva A. V., Golovin S. V., Lakmanova M. R., Zaharov E. F., Kashuba A. S. Chemical-mechanical treatment of the cadmium-zinc-telluride surface using the sulfuric acid as an etching agent. *Prikladnaya fizika*, 2015, no. 5, pp. 80–83. (In Russ.)

16. Vorotyntsev V. M., Skupov V. D. Bazovye tekhnologii mikro- i nanoelektroniki [Basic technologies of micro- and nanoelectronics]. Moscow: Prospekt, 2017, 520 p. (In Russ.)

17. Ivanits'ka V. G., Moravec P., Franc J., Tomashik Z. F., Feychuk P. I., Tomashik V. M., Shcherbak L. P., Mašek K., Höschl P. Chemical etching of CdTe in aqueous solutions of $H_2O_2 - HF -$ citric acid. J. of Electronic Materials, 2007, vol. 36, no. 8, pp. 1921—1024. DOI: 10.1007/s11664-007-0166-9

18. Gangash P., Milnes A. G. Etching of Cadmium Telluride J. Electrochem. Soc., 1981, vol. 128, no. 4, pp. 924— 926. DOI: 10.1149/1.2127534

Received July 28, 2018

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 48—53. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-48-53

УДК 621.318

Термостимулированная десорбция кислорода в Sr₂FeMoO_{6-б}

© 2018 г. Н. А. Каланда§

Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению НАН Беларуси, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь

Аннотация. Методом твердофазного синтеза из частично восстановленных прекурсоров SrFeO_{2,52} и SrMoO₄ получали поликристаллические образцы Sr₂FeMoO_{6-δ}. Установлено, что в процессе выделения кислорода из соединения Sr₂FeMoO_{6-δ} в политермическом режиме в потоке газовой смеси 5%H₂/Ar при различных скоростях нагрева величина кислородного индекса «6-δ» зависит от скорости нагрева и при *T* = 1420 К не выходит на насыщение. При расчете энергии активации диффузии кислорода методом Мержанова обнаружено, что на начальном этапе десорбции кислорода из Sr₂FeMoO_{6-δ} энергия активации имеет минимальное значение $E_a = 76,7$ кДж/моль при $\delta = 0,005$. По мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается до значения $E_a = 156,3$ кДж/моль при $\delta = 0,06$. Замечено, что зависимости d δ /d*t* = *f*(*T*) и d δ /d*t* = *f*(δ) претерпевают характерный излом, который позволяет условно разделить процесс десорбции кислорода на две стадии развития. Сделаго предположение, что с увеличением концентрации кислородных вакансий $V_0^{\bullet\bullet}$ происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения в кристаллографических плоскостях Fe/Mo–O1 с образованием ассоциатов различного типа.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, кислородная нестехиометрия, дефектообразование, десорбция кислорода

Введение

Двойной перовскит $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ является половинчатым металлом с температурой Кюри 410— 450 К, для которого характерны высокие значения магниторезистивного эффекта (~3—10 %) в слабых магнитных полях при комнатной температуре [1—3]. Это делает его перспективным кандидатом для использования в качестве датчиков магнитного поля. Кроме того, ферромолибдат стронция со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью представляет большой практический интерес в связи с возможностью использования в качестве газовых сенсоров, катодного материала для твердотопливных элементов, мембран для селективного выделения кислорода из газовых смесей и др. [4—6].

Физико–химические свойства $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в значительной степени зависят от стехиометрии по

кислороду, влияющей на степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена, орбитальные, зарядовые и спиновые степени свободы и, следовательно, на электронный обмен между Fe³⁺ и Мо⁵⁺ [7—10]. При этом искажения кристаллической решетки, обусловленные дефектностью в анионной подрешетке, воздействуют на длины связи и пространственное расположение цепочек Fe³⁺—O²— Мо⁵⁺, изменяя значение интеграла обменного взаимодействия, зависящего как от перекрытия электронных орбиталей, так и от угла связей между ними [11—13]. Кроме того, присутствие ионов кислорода или их вакансий на поверхности зерен Sr₂FeMoO_{6-δ} способствует изменению электронной плотности заряда на межзеренных границах и в приповерхностной области зерен [14—16]. В этом случае плотность заряда зависит от парциального давления кислорода в окружающей газовой среде в интервале температур существования десорбции кислорода и влияет на электротранспортные свойства соединения, что позволят использовать ферромолибдат стронция в качестве датчика газа резистивного типа. Таким

Каланда Николай Александрович[§] — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: kalanda@physics.by [§] Автор для переписки

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

образом, эффективность использования двойного перовскита значительно зависит от концентрации кислородных дефектов и их подвижности. Причем окислительно-восстановительные процессы могут обратимо изменять кислородную стехиометрию как в зернах, так и на межзеренных границах, а следовательно, и магнитные и гальваномагнитные свойства двойного перасккита [17—19]. Поэтому для получения ферромолибдата стронция с воспроизводимыми физическими характеристиками и корректного понимания происходящих в них процессов, а также для установления длительности ресурса эксплуатации приборов на их основе необходимо использовать образцы с контролируемым содержанием кислорода.

Следует указать, что область гомогенности ферромолибдата стронция по значению кислородного индекса достаточно узка: от $\delta = 0$ до $\delta =$ = 0,086. Так, при температуре отжига 1473 К парциальное давление кислорода не должно быть выше $\log p(O_2) = -10,20$ или ниже $\log p(O_2) = -13,70$, так как в обоих случаях будет наблюдаться разложение двойного перовскита. При парциальном давлении выше верхней границы ($\log p(O_2) \ge -10,20$) Sr₂FeMoO_{6- δ} разлагается, согласно уравнению

$$Sr_2FeMoO_6 + 1/2O_2 = SrMoO_4 + SrFeO_3$$
,

а ниже нижней границы (log $p(O_2) \leq -13,70$) — на более простые оксиды с последующем образованием SrO, Fe и Mo [20]. Низкие парциальные давления кислорода, а также узость их интервала значений ($-13,70 \leq \log p(O_2) \leq -10,20$) делает синтез однофазного соединения с требуемым кислородным индексом трудноисполнимым. Учитывая сказанное выше, а также значительное влияние как внутризеренного, так и поверхностного кислорода на физические свойства Sr₂FeMoO_{6- δ}, есть необходимость в получении информации о характере протекания процессов обмена между сложным оксидом и газовой фазой. Поэтому изучение процессов десорбции кислорода является актуальным и важным исследованием для практического применения данных материалов.

Цель работы — исследование десорбции кислорода в $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ и оценка энергетических параметров подвижности анионов в зависимости от концентрации дефектов структуры.

Образцы и методы исследования

Поликристаллические образцы Sr₂FeMoO_{6-δ} синтезировали из прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO₄, которые получали по обычной керамической технологии из оксидов MoO₃, Fe₂O₃ и карбоната стронция SrCO₃ марки ОСЧ. Помол и перемешивание стехиометрических смесей исходных реагентов SrCO₃ + + 0.5Fe₂O₃ и SrCO₃ + MoO₃ проводили в вибромель-

нице в спирту в течение 3 ч. Полученные смеси сушили при температуре 350 К и прессовали в таблетки. При синтезе прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO₄ предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при 970 и 1070 К в течение 20 и 40 ч, соответственно. Для повышения однородности отожженных смесей использовали вторичный помол. Окончательный синтез для получения однофазного соединения $SrFeO_{3-x}$ осуществляли при T = 1470 К в течение 20 ч в потоке аргона, а SrMoO₄ — при T = 1470 К в течение 40 ч при парциальном давлении кислорода $p(O_2) = 0.21 \cdot 10^5$ Па с последующей закалкой при комнатной температуре. Содержание кислорода в образцах SrFeO_{3-x} определяли путем взвешивания до и после их полного восстановления до простого оксида SrO и металла Fe в потоке водорода при 1470 К в течение 20 ч. Установлено, что исходные образцы имели состав SrFeO_{2.52}. Таблетки, спрессованные из смеси реагентов SrFeO_{2,52} + SrMoO₄ диаметром 10 мм и толщиной 4—5 мм, отжигали в потоке газовой смеси 5%H₂/Ar при 1420 К в течение 5 ч с последующей закалкой при комнатной температуре. В результате синтеза получали таблетки Sr₂FeMoO_{6-δ} однофазного состава. Содержание кислорода в образцах определяли путем взвешивания до и после их полного восстановления до простого оксида SrO и металлов Fe и Mo в потоке водорода при 1570 К в течение 20 ч. Установлено, что исходные образцы имели $\delta = 0.01$.

Характер десорбции кислорода в ферромолибдате стронция изучали с использованием измерительного комплекса Setaram Labsys TG-DSC16 при различных скоростях нагрева в интервале 300—1420 К в непрерывном потоке газовой смеси 5%H₂/Ar. Образцы выдерживали до установления термодинамического равновесия с газовой средой, а затем охлаждали до комнатной температуры в той же газовой среде. Признаком достижения термодинамического равновесия служило отсутствие изменения массы образца при фиксированной температуре. Массу образцов контролировали взвешиванием с точностью ±3 · 10⁻⁵ г.

Параметры кристаллической решетки и степень сверхструктурного упорядочения катионов (P) определяли методом Ритвельда с использованием базы данных ICSD-PDF2 (Release 2000) и программного обеспечения POWDERCELL [21] и FullProf [22] на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в CuK_{α}-излучении. Дифрактограммы снимали при комнатной температуре со скоростью 60 град/ч в диапазоне углов $\theta = 10 \div 90^{\circ}$.

Результаты и их обсуждение

Изучение процессов десорбции кислорода в $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ осуществляли с помощью термограви-



Рис. 1. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии образцов Sr₂FeMoO_{5,99} при нагреве с различной скоростью v_н, град/мин: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 7; 4 — 9; 5 — 11

Fig. 1.Oxygen nonstoichiometry degree vs temperature in Sr₂FeMoO_{5.99} specimens for different heating rates: (1) 3, (2) 5, (3) 7, (4) 9 and (5) 11 deg/min

метрического анализа, проводимого при различных скоростях нагрева ($v_{\rm H}$ = 3, 5, 7, 9 и 11 град/мин) в непрерывном потоке газовой смеси 5%H₂/Ar в интервале температур 300—1420 К (рис. 1).

При анализе температурных зависимостей процессов десорбции кислорода установлено, что при всех скоростях нагрева значение кислородного индекса не выходит на насыщение при T = 1420 К и зависит от скорости нагрева. При скорости нагрева 3 град/мин ярко выраженное выделение кислорода начинается с Т ~ 713 К. С увеличением скорости нагрева до 11 град/мин температура начала выделения кислорода сдвигается в сторону больших значений и достигает ~775 К. Таким образом, увеличение скорости нагрева повлияло на процессы выделения кислорода. Это обстоятельство привело к существенным изменениям значений $\Delta \delta = |\delta_{300\mathrm{K}} - \delta_{1420\mathrm{K}}|$, которые составляли $\Delta \delta = 0,088$ и 0,058 для $v_{\rm H}=3$ и 11 град/мин , соответственно, что указывает на зависимость процесса десорбции кислорода от концентрации анионных дефектов в структуре Sr₂FeMoO_{6-δ}. Энергию активации диффузии кислорода рассчитывали методом Мержанова [23]. На основании экспериментально полученных зависимостей $\delta = f(T)$ определяли значения температур, соответствующих достижению одинаковых значений кислородной нестехиометрии при различных скоростях нагрева. Затем для установленного набора температур при фиксированных значениях δ строили зависимости $\ln(d\delta/dt)_v - f(1/T)$ (рис. 2).

Установлено, что наклон прямых $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$ монотонно уменьшается с увеличением δ , указывая на зависимость энергии активации диффузии кислорода от концентрации кислородных вакансий. Сложная зависимость энергетических параметров подвижности кислорода от концентрации анионных дефектов в ферромолибдате стронция подтверждается расчетом значений энергии активации диффузии кислорода $E_{\rm a}$ по методу Мержанова согласно формуле

$$E_{\rm a} = -R \frac{{\rm dln} \left(\frac{{\rm d}\delta}{{\rm d}t}\right)_v}{{\rm d} \left(\frac{1}{T}\right)}, \label{eq:Eal}$$

где t — продолжительность процесса; R — универсальная газовая постоянная; T — температура эксперимента [23, 24]. На начальном этапе десорбции кислорода из Sr₂FeMoO_{6- δ} энергия активации диффузии кислорода имеет минимальное значение ~76,7 кДж/моль при δ = 0,005, а по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается с выходом на насыщение при E_a = 156,3 кДж/ моль и δ = 0,06 (рис. 3).



Рис. 2. Зависимость $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$ для различных значений кислородного индекса

Fig. 2. Change rate of $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$ for different oxygen indices



Рис. 3. Зависимость энергии активации диффузии кислорода $E_{\rm a}$ от кислородной нестехиометрии

Fig. 3. Oxygen diffusion activation energy $E_{\rm a}$ vs oxygen nonstoichiometry degree



Рис. 4. Зависимость скорости десорбции кислорода Sr_2 FeMoO_{6- δ} при различных скоростях нагрева от температуры (*a*) и кислородного индекса (*б*), град/мин: 1-3; 2-5; 3-7; 4-9; 5-11

Для рассмотрения зависимости скорости десорбции кислорода из Sr₂FeMoO_{6-δ} от температуры процесса и параметра δ проводили графическое дифференцирование кривых $\delta = f(t, T)$, что позволило определить вид зависимостей (d δ /dt) = f(T)и (d δ /dt) = $f(\delta)$ (рис. 4). При их анализе обнаружено, что они не являются гомотетичными при скоростях нагрева $v_{\rm H} = 3, 5, 7, 9$ и 11 град/мин и T = 300÷1420 К, что свидетельствует о смене механизма диффузии кислорода при восстановлении ферромолибдата стронция в исследуемом интервале температур.

Обнаружено, что зависимости $d\delta/dt = f(T)$ и $d\delta/dt = f(\delta)$ претерпевают характерный излом, который позволяет условно разделить процесс десорбции кислорода на две стадии развития. На стадии I в интервале температур $700 \le T \le 1100$ К наблюдается экстремум функции $d\delta/dt = f(T)$, значение которого с увеличением $v_{\rm H}$ сдвигается в сторону больших температур, что обусловлено низкой подвижностью кислородных вакансий. Для зависимости $d\delta/dt = f(\delta)$ максимум выделения кислорода на стадии I находится в узком диапазоне значений $0,012 < \delta < 0,014$ в условиях роста E_a , что указывает на возможность реализации преимущественно одного механизма выделения кислорода.

Рассмотрим различные формы расположения кислорода в соединении $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Первой и наиболее реакционноспособной формой является кислород, адсорбированный поверхностью зерен. Поэтому на первом этапе из–за наличия развитой удельной поверхности в поликристаллических образцах скорость процессов десорбции кислорода в интервале температур ~700—1070 К определяется кинетикой реакции на границе раздела «газ—твердое тело». При этом наличие роста E_a указывает на вклад в десорбцию кислорода и анионов О1 и О2, имеющих различные кристаллографические положения, но практически одинаковые энергии связи.

При дальнейшим увеличении Т и δ (вторая стадия, II) обнаружено только увеличение $d\delta/dt$ без достижения насыщения. Можно предположить, что на второй стадии при δ ≥ 0,024 меняется механизм дефектообразования, влияющий на подвижность анионов. Вполне возможно, что с увеличением концентрации кислородных вакансий V₀^{••} происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения в кристаллографических плоскостях Fe/Mo-O1 с образованием ассоциатов различного типа. Похожую ситуацию наблюдали и другие исследователи [20]. Ими было установлено, что для невзаимодействующих точечных дефектов $V_{\mathrm{O}}^{\bullet \bullet}$ изменение кислородной нестехиометрии $\delta = [V_O^{\bullet \bullet}]$ в зависимости от парциального давления кислорода должно описываться уравнением $\delta = [V_0^{\bullet\bullet}] \sim p(O_2)^{-0.5}$, что не согласуется с экспериментальными данными авторов работы [20]. Поскольку экспериментальные значения показателя степени при *p*(O₂)^{-0,35} существенно отличаются от ожидаемого значения n = -0.5, это свидетельствует о том, что предполагаемая модель формирования изолированных кислородных вакансий не является достоверной. Таким образом, на основании полученных выше и авторами работы [20] результатов можно заключить, что при увеличении концентрации кислородных вакансий более δ ≥ 0,024 происходит их ассоциация влияющая на механизм дефектообразования, подвижность анионов и, следовательно, на показатель степени при парциальном давлении кислорода.

Заключение

Установлено, что в процессе выделения кислорода из Sr₂FeMoO_{6- δ} в политермическом режиме при различных скоростях нагрева в потоке газовой смеси 5%H₂/Ar значение кислородного индекса зависит от скорости нагрева и не выходит на насыщение, вплоть до *T* = 1420 К. При расчете энергии активации

Fig. 4. Oxygen desorption rate $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ vs different rate (a) heating temperature and (6) oxygen indices: (1) 3, (2) 5, (3) 7, (4) 9 and (5) 11 deg/min

диффузии кислорода методом Мержанова обнаружено, что на начальном этапе десорбции кислорода из Sr₂FeMoO_{6-δ} эта энергия имеет минимальное значение ~76,7 кДж/моль при $\delta = 0,005$, а по мере повышения концентрации кислородных вакансий она увеличивается до $E_a = 156,3$ кДж/моль при $\delta = 0,06$. Замечено, что кривые зависимостей $d\delta/dt = f(T)$ и $d\delta/dt = f(\delta)$ претерпевают характерных излом, который позволяет условно разделить процесс десорбции кислорода на две стадии. Предполагается, что с увеличением концентрации кислородных вакансий $V_0^{\bullet\bullet}$ происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения в кристаллографических плоскостях Fe/Mo-O1 с образованием ассоциатов различного типа.

Библиографический список

1. Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature // J. Phys.: Condensed Matter. 2007. V. 19, N 2. P. 1—86. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201

2. Topwal D., Sarma D. D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6(-1\leq\!\!x\leq\!\!0.25)$ // Phys. Rev. B. 2006. V. 73, iss. 9. P. 0944191—0944195. DOI: 10.1103/ PhysRevB.73.094419

3. Chana T. S., Liua R. S., Hub S. F., Linc J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds Sr₂Fe MO_6 (M = Mo, W) // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 93, iss. 2–3. P. 314—319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060

4. Kovalev L. V., Yarmolich M. V., Petrova M. L., Ustarroz J., Terryn H. A., Kalanda N. A., Zheludkevich M. L. Double perovskite $\rm Sr_2FeMoO_6$ films prepared by electrophoretic deposition // ACC Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6, N 21. P. 19201—19206. DOI: 10.1021/am5052125

5. dos Santos–Gómez L., León–Reina L., Porras–Vázquez J. M., Losilla E. R., Marrero–López D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs // Solid State Ionics. 2013. V. 239. P. 1—7. DOI: 10.1016/j.ssi.2013.03.005

6. Kalanda N., Kim D.–H., Demyanov S., Yu S.–C., Yarmolich M., Petrov A., Suhk K. O. Sr₂FeMoO₆ nanosized compound with dielectric sheaths for magnetically sensitive spintronic devices // Current Applied Physics. 2018. V. 18, iss. 1. P. 27–33 DOI: 10.1016/j. cap.2017.10.018

7. Stoeffler D., Colis S. Oxygen vacancies or/and antisite imperfections in $\rm Sr_2FeMoO_6$ double perovskites: an ab initio investigation // J. Phys.: Condensed Matter. 2005. V. 17, N 41. P. 6415—6424. DOI: 10.1088/0953-8984/17/41/012

8. Yarmolich M. V., Kalanda N. A., Yaremchenko A. A., Gavrilov S. A., Dronov A. A., Silibin M. V. Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized Sr₂FeMoO_{6- δ} // Inorganic Materials. 2017. V. 53, iss. 1. P. 96—102. DOI: 10.1134/S0020168517010186

9. Rager J., Zipperle M., Sharma A., MacManus–Driscoll J. L. Oxygen stoichiometry in $\rm Sr_2FeMoO_6,$ the determination of Fe and Mo valence states, and the chemical phase diagram of $\rm SrO-Fe_3O_4-MoO_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87, iss. 7. P. 1330–1335. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x

10. Liscio F., Bardelli F., Meneghini C., Mobilio S., Ray S., Sarma D. D. Local structure and magneto-transport in Sr_2FeMoO_6 oxides // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2006. V. 246, iss. 1. P. 189—193. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.12.033

11. Allub R., Navarro O., Avignon M., Alascio B. Effect of disorder on the electronic structure of the double perovskite Sr_2FeMoO_6 // Phys. B: Condensed Matter. 2002. V. 320, iss. 1–4. P. 13—17. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00608-7

12. Tovar M., Causa M. T., Butera A., Navarro J., Martínez B., Fontcuberta J., Passeggi M. C. G. Evidence of strong antiferromagnetic coupling between localized and itinerant electrons in ferromagnetic Sr_2FeMoO_6 // Phys. Rev. B. 2002. V. 66, iss. 2. P. 024409–1—17. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.024409

13. Lindén J., Yamamoto T., Karppinen M., Yamauchi H. Evidence for valence fluctuation of Fe in $\rm Sr_2FeMoO_{6-w}$ double perovskite // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76, iss. 20. P. 2925—2927. DOI: 10.1063/1.126518

14. Sarma D. D., Mahadevan P., Saha–Dasgupta T., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of $\rm Sr_2FeMoO_6$ // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85, iss. 12. P. 2549—2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549

15. Niebieskikwiat D., Caneiro A., Sánchez R. D., Fontcuberta J. Oxygen-induced grain boundary effects on magnetotransport properties of $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ // Phys. Rev. B. 2001. V. 64, iss. 18. P. 180406–1—4. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.180406

16. Jurca B., Berthon J., Dragoe N., Berthet P. Influence of successive sintering treatments on high ordered Sr_2FeMOO_6 double perovskite properties // J. Alloys and Compounds. 2009. V. 474, iss. 1–2. P. 416—423. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.100

17. MacManus–Driscoll J., Sharma A., Bugoslavsky Y., Branford W., Cohen L. F., Wei M., Reversible low–field magnetoresistance in $\rm Sr_2Fe_{2-x}Mo_xO_{6-\delta}$ by oxygen cycling and the role of excess Mo(x>1) in grain–boundary regions // Advanced Materials. 2006. V. 18, iss. 7. P. 900—904. DOI: 10.1002/adma.200501277 18. Matsuda Y., Karppinen M., Yamazaki Y., Yamauchi H.

18. Matsuda Y., Karppinen M., Yamazaki Y., Yamauchi H. Oxygen–vacancy concentration in $\rm A_2MgMoO_{6-\delta}$ double–perovskite oxides // J. Solid State Chemistry. 2009. V. 182, iss. 7. P. 1713—1716. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.04.016

19. Sharma A., MacManus–Driscoll J. L., Branford W., Bugoslavsky Y., Cohen L. F., Rager J. Phase stability and optimum oxygenation conditions for Sr_2FeMoO_6 formation // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87, iss. 11. P. 112505–1—3. DOI: 10.1063/1.2048810

20. Kircheisen R., Töpfer J. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ double perovskites // J. Solid State Chemistry. 2012. V. 185. P. 76—81. DOI: 10.1016/j. jssc.2011.10.043

21. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL–a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X–ray powder patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29, iss. 3. P. 301—303. DOI: 10.1107/S0021889895014920

22. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter, 2001. V. 26. P. 12—19.

23. Merzhanov A. G., Barzykin V. V., Shteinberg A. S., Gontkovskayar V. T. Methodological Principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating // Thermochimica Acta. 1977. V. 21, iss. 3. P. 301—332. DOI: 10.1016/0040– 6031(77)85001–6

24. Sánchez-Rodríguez D., Eloussifi H., Farjas J., Roura P., Dammak M. Thermal gradients in thermal analysis experiments: Criterions to prevent inaccuracies when determining sample temperature and kinetic parameters // Thermochimica Acta. 2014. V. 589. P. 37—46. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.001

Авторы работы признательны за поддержку в рамках проекта фонда фундаментальных исследований ФРГ («DFG») № SE 2714/2-1 и проекта программы ЕС «Горизонт-2020» (H2020-MSCA-RISE-2017-778308-SPINMULTIFILM).

Статья поступила в редакцию 14 марта 2018 г.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Thermally stimulated oxygen desorption in $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$

N. A. Kalanda^{1,§}

¹Scientific–Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 19 P. Brovki Str., Minsk, 220072, Belarus

Abstract. Polycrystalline $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ specimens have been obtained by solid state synthesis from partially reduced $SrFeO_{2.52}$ and $SrMoO_4$ precursors. It has been shown that during oxygen desorption from the $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ compound in polythermal mode in a 5%H₂/Ar gas flow at different heating rates, the oxygen index 6- δ depends on the heating rate and does not achieve saturation at *T* = 1420 K. Oxygen diffusion activation energy calculation using the Merzhanov method has shown that at an early stage of oxygen desorption from the $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ compound the oxygen diffusion activation energy is the lowest $E_a = 76.7$ kJ/mole at $\delta = 0.005$. With an increase in the concentration of oxygen vacancies, the oxygen diffusion activation energy grows to $E_a = 156.3$ kJ/mole at $\delta = 0.06$. It has been found that the $d\delta/dt = f(T)$ and $d\delta/dt = f(\delta)$ functions have a typical break which allows one to divide oxygen desorption in two process stages. It is hypothesized that an increase in the concentration of oxygen vacancies $V_0^{\bullet\bullet}$ leads to their mutual interaction followed by ordering in the Fe/Mo–O1 crystallographic planes with the formation of various types of associations.

Keywords: strontium ferromolybdate, oxygen nonstoichiometry, defect formation, oxygen desorption

References

1. Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. J. Phys.: Condensed Matter, 2007, vol. 19, no. 2, pp. 1—86. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201

2. Topwal D., Sarma D. D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of $\rm Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6(-1\le x\le 0.25).$ Phys. Rev. B., 2006, vol. 73, no. 9, pp. 0944191—0944195. DOI: 10.1103/ PhysRevB.73.094419

3. Chana T. S., Liua R. S., Hub S. F., Linc J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds $\rm Sr_2FeMO_6$ (M = Mo, W). Mater. Chem. Phys., 2005, vol. 93, no. 2–3, pp. 314—319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060

4. Kovalev L. V., Yarmolich M. V., Petrova M. L., Ustarroz J., Terryn H. A., Kalanda N. A., Zheludkevich M. L. Double perovskite $\rm Sr_2FeMoO_6$ films prepared by electrophoretic deposition. ACC Appl. Mater. Interfaces, 2014, vol. 6, no. 21, pp. 19201—19206. DOI: 10.1021/am5052125

5. dos Santos–Gómez L., León–Reina L., Porras–Vázquez J. M., Losilla E. R., Marrero–López D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*, 2013, vol. 239, pp. 1—7. DOI: 10.1016/j.ssi.2013.03.005

6. Kalanda N., Kim D.–H., Demyanov S., Yu S.–C., Yarmolich M., Petrov A., Suhk K. O. Sr₂FeMoO₆ nanosized compound with dielectric sheaths for magnetically sensitive spintronic devices. *Current Applied Physics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 27–33 DOI: 10.1016/j. cap.2017.10.018

7. Stoeffler D., Colis S. Oxygen vacancies or/and antisite imperfections in $\rm Sr_2FeMoO_6$ double perovskites: an ab initio investigation. J. Phys.: Condensed Matter, 2005, Vol. 17, no. 41, pp. 6415—6424. DOI: 10.1088/0953-8984/17/41/012

8. Yarmolich M. V., Kalanda N. A., Yaremchenko A. A., Gavrilov S. A., Dronov A. A., Silibin M.V. Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Inorganic Materials, 2017, vol. 53, no. 1, pp. 96—102. DOI: 10.1134/S0020168517010186

9. Rager J., Zipperle M., Sharma A., MacManus–Driscoll J. L. Oxygen stoichiometry in Sr_2FeMoO_6 , the determination of Fe and Mo valence states, and the chemical phase diagram of $SrO-Fe_3O_4-MoO_3$. J. Am. Ceram. Soc., 2004, vol. 87, no. 7, pp. 1330–1335. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x

10. Liscio F., Bardelli F., Meneghini C., Mobilio S., Ray S., Sarma D. D. Local structure and magneto-transport in Sr_2FeMoO_6 oxides. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, vol. 246, no. 1, pp. 189—193. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.12.033

11. Allub R., Navarro O., Avignon M., Alascio B. Effect of disorder on the electronic structure of the double perovskite Sr_2FeMoO_6 . *Phys. B: Condensed Matter*, 2002, vol. 320, no. 1–4, pp. 13—17. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00608-7

12. Tovar M., Causa M. T., Butera A., Navarro J., Martínez B., Fontcuberta J., Passeggi M. C. G. Evidence of strong antiferromag-

Nikolay A. Kalanda^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (kalanda@physics.by) netic coupling between localized and itinerant electrons in ferromagnetic $\rm Sr_2FeMoO_6.$ Phys. Rev. B, 2002, vol. 66, no. 2, pp. 024409–1—17. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.024409

13. Lindén J., Yamamoto T., Karppinen M., Yamauchi H. Evidence for valence fluctuation of Fe in Sr_2FeMoO_{6-w} double perovskite. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, no. 20, pp. 2925—2927. DOI: 10.1063/1.126518

14. Sarma D. D., Mahadevan P., Saha–Dasgupta T., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of Sr₂FeMoO₆. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 85, no. 12, pp. 2549—2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549

15. Niebieskikwiat D., Caneiro A., Sánchez R. D., Fontcuberta J. Oxygen-induced grain boundary effects on magnetotransport properties of Sr₂FeMoO_{6- δ}. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, no. 18, pp. 180406–1–4. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.180406

16. Jurca B., Berthon J., Dragoe N., Berthet P. Influence of successive sintering treatments on high ordered Sr_2FeMoO_6 double perovskite properties. J. Alloys and Compounds, 2009, vol. 474, no. 1–2, pp. 416—423. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.100

17. MacManus–Driscoll J., Sharma A., Bugoslavsky Y., Branford W., Cohen L. F., Wei M., Reversible low–field magnetoresistance in Sr₂Fe_{2–x}Mo_xO_{6– δ} by oxygen cycling and the role of excess Mo (x > 1) in grain–boundary regions. *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, no. 7, pp. 900–904. DOI: 10.1002/adma.200501277

10. Matsuda Y., Karppinen M., Yamazaki Y., Yamauchi H. Oxygen–vacancy concentration in $A_2MgMoO_{6-\delta}$ double–perovskite oxides. J. Solid State Chemistry, 2009, vol. 182, no. 7, pp. 1713—1716. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.04.016

19. Sharma A., MacManus–Driscoll J. L., Branford W., Bugo-slavsky Y., Cohen L. F., Rager J. Phase stability and optimum oxygenation conditions for Sr_2FeMoO_6 formation. Appl. Phys. Lett., 2005, vol. 87, no. 11, pp. 112505–1–3. DOI: 10.1063/1.2048810

20. Kircheisen R., Töpfer J. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in $\rm Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ double perovskites. J. Solid State Chemistry, 2012, vol. 185, pp. 76—81. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.043

21. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL-a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.*, 1996, vol. 29, no. 3, pp. 301—303. DOI: 10.1107/S0021889895014920

22. Rodríguez–Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter, 2001, vol. 26, pp. 12–19.

23. Merzhanov A. G., Barzykin V. V., Shteinberg A. S., Gontkovskayar V. T. Methodological Principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating. *Thermochimica Acta*, 1977, vol. 21, no. 3, pp. 301—332. DOI: 10.1016/0040-6031(77)85001-6

24. Sánchez-Rodríguez D., Eloussifi H., Farjas J., Roura P., Dammak M. Thermal gradients in thermal analysis experiments: Criterions to prevent inaccuracies when determining sample temperature and kinetic parameters. *Thermochimica Acta*, 2014, vol. 589, pp. 37—46. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.001

Acknowledgments. The support of the work in frames of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) project no. SE 2714/2–1 and the European project H2020–MSCA–RISE–2017–778308–SPIN-MULTIFILM is gratefully acknowledged.

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 54—62. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-54-62

УДК 621.315.592

Нелокальная дисперсия и ультразвуковое туннелирование в материалах с градиентной структурой

© 2018 г. А. Б. Шварцбург^{1,2,§}, М. Д. Малинкович³, А. М. Кислюк³

¹ Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, ул. Ижорская, д. 13/2, Москва, 127412, Россия,

² Институт космических исследований Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 84/32, Москва, 117997, Россия,

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Аннотация. Показано, что в материалах с пространственным распределением (градиентом) плотности и/или упругости имеет место нелокальная дисперсия продольных ультразвуковых волн. Эта дисперсия приводит к возникновению ультразвуковых спектров, таких как широкодиапазонное плато полного отражения, туннельные спектральные области и области полного пропускания. В рамках точно решаемых моделей сред с непрерывно распределенными плотностью и упругостью исследованы ультразвуковые волны в градиентных материалах, сформированные интерференцией прямых и обратных волн, а также затухающими и незатухающими модами. Приведены примеры спектров пропускания как для металлических, так и для полупроводниковых градиентных структур, а также рассмотрена общая концепция искусственной нелокальной дисперсии для градиентных композитных материалов. Необходимо заметить, что волновое уравнение для акустических волн в градиентных средах с постоянным модулем упругости и определенным заданным распределением плотности сводится к уравнению, описывающему распространение электромагнитных волн в прозрачных диэлектрических средах. Это формальное сходство свидетельствует о том, что концепция нелокальной дисперсии является общей как для оптических, так и для акустических явлению, что позволяет напрямую использовать разработанные для градиентной оптики физические принципы и точные математические решения при реализации соответствующих акустических задач.

Ключевые слова: градиентные материалы, нелокальная дисперсия, пространственные распределения плотности и/или упругости, распространение ультразвуковых волн

Введение

Для решения ряда практических задач — от обработки сигналов до испытания материалов необходимо управлять распространением ультразвуковых волн. Для реализации этих процессов важным вопросом является повышение спектральной чувствительности ультразвуковых приборов и поиск подходящих функциональных материалов. Ниже рассмотрены акустические спектры с управляемым отражением/пропусканием в тонких гетерогенных твердых пленках с распределенной упругостью и/или плотностью за счет непрерывного пространственного изменения концентрации компонентов (градиентные пленки). Спектр продольных ультразвуковых волн в пленках определяется их нелокальной дисперсией, возникающей благодаря наличию градиента упругости и плотности. Математический подход к анализу этих спектров основан на точных решениях волнового уравнения акустики для градиентных пленок. Необычные свойства этих сред привлекают внимание из-за проблем распространения звука в слоях неоднородных сплавов [1], композитных материалов [2] и пористых структур [3]. Ранее изучали звуковые поля в некоторых слоистых средах [4], а также исследовали аналогичные проблемы в акустических трактах с медленно изменяющимся сечением [5, 6]. В то же время такие исследования позволяют изучить некоторые механические свойства гетерогенных материалов [7, 8]. Во всех этих случаях продольная скорость звука v_l принимает значения, находящиеся в промежутке между значениями для компонентов, из которых состоят градиентные структуры. Непрерывные пространственные изменения концентраций компонентов определяют зависимость скорости v_l от координат внутри слоя,

Шварцбург Александр Борисович^{1,2,§} — доктор физ.-мат. наук,e-mail:alex-s-49@ya.ru;МалинковичМихаилДавыдович³ — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: malinkovich@yandex.ru; Кислюк Александр Михайлович³ — магистрант

обеспечивая разнообразие его акустических спектров отражения/пропускания.

Изготовление таких материалов, в частности бинарных сплавов и композитов, зависит от взаимной растворимости их компонентов. Нами исследованы слои, состоящие из двух материалов: двух металлов и двух полупроводников; при этом концентрация каждого компонента изменяется в пленке в соответствии с заданными условиями [9].

Рассмотрим два различных случая.

1. В качестве простого примера композитного материала, характеризующегося изменениями одного параметра (модуля Юнга Е) в зависимости от концентрации, можно привести напыленную пленку, изготовленную из смеси Cu и Ni. Кристаллические структуры Cu и Ni можно представить как гранецентрированные кубические решетки с несколько различающимися параметрами (а_{Си} = = 0,3615 нм и $a_{\rm Ni}$ = 0,3524 нм). Если пространственные решетки двух металлов и их атомные радиусы близки, модуль Юнга их бинарного твердого раствора изменяется как линейная функция атомной концентрации. Диаграмма фазового равновесия системы Cu-Ni представляет собой непрерывную последовательность твердых растворов [10]. Поскольку плотности Cu и Ni близки ($\rho_{Cu} = 8,920$ г/см³ и $\rho_{Ni} =$ = 8,902 г/см³), плотность бинарного твердого раствора Cu—Ni зависит от изменений содержания Cu и Ni незначительно. Более того, коэффициенты Пуассона этих металлов тоже близки ($\mu_{Cu} = 0,31$ и $\mu_{Ni} = 0,28$). Однако их модули Юнга существенно отличаются: $E_{\rm Cu} = 103$ ГПа и $E_{\rm Ni} = 204$ ГПа [11].

2. Более сложным примером композитного материала, демонстрирующим одновременные изменения упругости и плотности, может быть тонкая пленка Ge—Si. В отличие от раствора Cu—Ni, значительно отличаются друг от друга как плотности этих компонентов ($\rho_{Ge} = 5,327$ г/см³ и $\rho_{Si} = 2,328$ г/см³), так и их модули Юнга ($E_{Ge} = 130$ ГПа и $E_{Si} = 165$ Гпа) [11]. Такие материалы могут быть модельными при исследовании акустических свойств не только полупроводников, но и органических материалов [12], стекол [13] и гранулированных метаматериалов [14].

На модуль Юнга, который определяется химическими связями между атомами, могут существенно влиять примеси, входящие в твердый раствор в матрице и изменяющие параметр кристаллической решетки. Изменение параметра решетки меняет модуль Юнга и, следовательно, скорость распространения звука. Так, увеличение содержания Ni в сплаве Cu—Ni с 0 до 100 % приводит к увеличению скорости распространения звука v_l с ≈ 3800 до ≈ 4900 мс⁻¹ [11]. Таким образом, за счет изменения содержания компонентов в системе можно создавать материалы, например, пленочные, с управляемым пространственным распределением как скорости акустической волны, так и акустической дисперсии.

Ниже рассмотрены не традиционные представления о дисперсии звука в материалах, связанной с эффектами рассеяния [15], а механизм дисперсии, обусловленный гетерогенными непрерывными распределениями модуля Юнга E(z) и плотности $\rho(z)$ в твердом слое. Этими нелокальными явлениями определяется акустическая дисперсия, характерная для гетерогенных композитных слоев. Такие слои можно рассматривать как градиентные акустические барьеры по аналогии с потенциальными барьерами в квантовой механике. В отличие от прямоугольных гомогенных акустических барьеров [16], спектры отражения/пропускания градиентных барьеров зависят от пространственных распределений упругости и плотности, которыми можно управлять в процессе изготовления слоев.

Рассмотрим продольную звуковую волну, падающую по нормали на границу z = 0 градиентного слоя толщиной d, который расположенного между двумя гомогенными упругими слоями. Теоретический анализ распространения звука в упругих средах основан на хорошо известных уравнениях движения, описывающих соотношение смещения частиц среды **u** и компонентов тензора напряжений σ_{ik} :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}.$$
 (1)

Зависимости плотности ρ и компонентов тензора σ_{ik} в градиентных средах от координаты $x_k = z$ с безразмерными функциями F(z) и W(z) представим в виде

$$\rho(z) = \rho_0 F^2(z); \ \rho\big|_{z=0} = \rho_0; \ F\big|_{z=0} = 1.$$
(2)

$$G(z) = G_0 W^2(z); \ G_0 = \frac{E(1-\mu)}{(1+\mu)(1-2\mu)}; \ W|_{z=0} = 1.$$
 (3)

Здесь *E* — значение модуля Юнга на границе пленки, z = 0. Уравнения (2) и (3) применяют для анализа распространения продольной волны со скоростью v_l со смещением $u = u_z \exp(-i\omega t)$. В этом случае правая часть уравнения (1) зависит только от компонента тензора напряжения σ_{zz} , который определяется следующим образом [15]:

$$\sigma_{zz} = G(z)\frac{\partial u}{\partial z}.$$
 (4)

Пренебрежем для простоты небольшими изменениями коэффициента Пуассона и зададим для продольного смещения $u_z = u$. Тогда уравнение (1) можно представить в виде

$$W^{2}(z)\frac{\partial^{2}u}{\partial z^{2}} + \frac{\omega^{2}}{v_{0}^{2}}F^{2}(z)u + 2WW_{z}\frac{\partial u}{\partial z} = 0;$$
 (5)

Здесь $W_z = \frac{\partial W}{\partial z}$; v_0 — продольная скорость распространения звука на границе z = 0,

$$v_0^2 = \frac{G_0}{\rho_0}.$$
 (6)

Исследуем уравнение (5), введя новую переменную η:

$$\mathrm{d}\eta = \frac{\mathrm{d}z}{W^2(z)};\tag{7}$$

Рассмотрим уравнение (5) с учетом новой переменной (η):

$$\frac{d^2 u}{d\eta^2} + \frac{\omega^2}{v_0^2} F^2(z) W^2(z) u = 0;$$
(8)

Точные решения уравнения (8) соответствуют тому, что в градиентных пленках имеет место акустическая пространственная дисперсия. Поскольку толщина пленки сопоставима с длиной звуковой волны или меньше ее, предположения о малости или медленности изменений параметров звукового поля и/или среды, неприемлемы. Ниже показано, что найденные точные решения применены для расчета спектров пропускания периодических многослойных градиентных структур, содержащих пленки с переменной упругостью, и пленки, в которых упругость и плотность независимо изменяются в пространстве. Рассмотрены эффекты нелокальной дисперсии и полного внутреннего отражения, обусловленные такими зависимостями, а также некоторые аналогии между акустикой и оптикой градиентных сред.

Спектры отражения/пропускания периодических металлических акустических барьеров с непрерывно распределенной упругостью

Для наглядного представления эффекта гетерогенности $G(z) = G_0 W^2(z)$ рассмотрим продольную волну внутри градиентной пленки толщиной d, с постоянной плотностью $\rho = \rho_0$ и пространственно распределенным модулем упругости G(z) (3). В результате можем применить простую функцию распределения:

$$W^{2}(z) = \left(1 + s\frac{z}{L}\right)^{2}; s = \pm 1;$$
 (9)

Рассмотрим сначала знак «+» в уравнениях (9); подстановка уравнения (9) в формулу (7) дает явные выражения для переменной и распределения (9), выраженные через:

$$\eta = z \left(1 + \frac{z}{L} \right)^{-1}; \quad W^2(z) = W^2(\eta) = \left(1 + \frac{\eta}{L} \right)^{-2};$$
$$\eta = z \left(1 + \frac{z}{L} \right)^{-1}; \quad W^2(z) = W^2(\eta) = \left(1 - \frac{\eta}{L} \right)^{-2}; \quad (10)$$

При использовании уравнения (10) функцию $W^2(z)$ можно исключить из уравнения (8), которое теперь выглядит следующим образом:

$$\frac{d^{2}u}{d\eta^{2}} + \frac{\omega^{2}}{v_{0}^{2}}W^{2}(\eta)u = 0.$$
(11)

Решение уравнения (11) можно записать двумя разными способами с учетом соотношения между частотой волны ω и характеристической частотой Ω в зависимости от скорости v_0 и геометрического параметра L:

$$\Omega^2 = \frac{v_0^2}{4L^2}.$$
 (12)

Рассматривая сначала высокочастотный случай $\omega > \Omega$ и введя новую переменную т

$$\tau = \int_{0}^{\eta} W(\eta_1) d\eta_1 = -L \ln\left(1 - \frac{\eta}{L}\right), \tag{13}$$

представим точное аналитическое решение уравнения (11) в виде

$$u = A \sqrt{1 - \frac{\eta}{L}} \Big[\exp(iq\tau) + Q \exp(-iq\tau) \Big]; \qquad (14)$$

$$q = \frac{\omega}{v_0} N_+; \ N_+ = \sqrt{1 - \zeta^2}; \ \zeta \le 1; \ \zeta = \frac{\Omega}{L} \mathrm{sign}(s), \ (15)$$

где А — нормировочная постоянная.

Следует обратить внимание, что волны, соответствующие уравнению (14), являются синусоидальными только в математическом т-пространстве, а не в реальном пространстве. Выражение в квадратных скобках можно рассматривать как результат интерференции прямых и обратных волн, перемещающихся вдоль «оси» т, где закон подобия Q описывает вклад обратной волны в общее поле. Обратим внимание, что волновые числа q, рассчитанные по уравнению (15), обладают плазмоподобной дисперсией, при этом характеристическая частота Ω подобна частоте плазмы. Эта нелокальная дисперсия, определяемая градиентной шкалой L, затухает с увеличением масштаба; в предельном случае $L \to \infty, \Omega \to 0$ выражение (14) преобразуется в стандартное решение для гомогенного барьера: и = $= \exp(i\omega z/v_0) + Q\exp(-i\omega z/v_0).$

Чтобы найти спектр отражения для продольной волны, выходящей из упругой среды 1 в другую упругую среду 2 через градиентный слой, обозначим параметры упругости и плотности этих сред как G_1, G_2, G_0 и ρ_1, ρ_2, ρ_0 соответственно. Условия непрерывности для смещения u и напряжение σ_{zz} для нормального падения волны из среды 1 на границе градиентного слоя z = 0 выглядят следующим образом:

$$u\big|_{z=+0} = u\big|_{z=-0}; \ \sigma_{zz}\big|_{z=-0} = \sigma_{zz}\big|_{z=+0}.$$
 (16)

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Напряжение σ_1 в падающей волне, распространяющейся со скоростью v_1 , можно найти подстановкой смещения u_1 в уравнение (4):

$$u_1 = A_1 \exp\left(\frac{i\omega z}{v_1}\right); \ \sigma_1 = iA_1\omega\sqrt{G_1\rho_1}\exp\left(\frac{i\omega z}{v_1}\right).$$
 (17)

Таким же образом напряжение σ для градиентного слоя определяется через смещение u, задаваемое уравнением (14).

Наконец, замена этих величин в граничные условия (уравнение (16)) дает уравнение, связывающее комплексный коэффициент отражения *R* с упругостью и плотностью граничных сред и с неизвестным параметром *Q*, характеризующим обратную волну (уравнение (14)):

$$\frac{1+R}{1-R} = \frac{\alpha_{10}}{-i\zeta + N_+\Lambda};$$
(18)

$$\alpha_{10} = \sqrt{\frac{G_1 \rho_1}{G_0 \rho_0}}; \quad \Lambda = \frac{1 - Q}{1 + Q}.$$
 (19)

Для того чтобы найти неизвестный параметр Q, связанный с отражением на границе градиентного слоя со средой 2 (z = d), рассмотрим сначала простейший пример структуры, содержащей один градиентный слой. Учитывая значения η , τ и W в плоскости z = d, запишем

$$\eta|_{z=d} = d\left(1 + \frac{d}{L}\right)^{-1}; \ \tau|_{z=d} = \tau_0 = L \ln\left(1 + \frac{d}{L}\right);$$
$$W|_{z=d} = W_0 = 1 + \frac{d}{L};$$
(20)

и снова с помощью условий непрерывности в этой плоскости, определим параметр *Q*

$$Q = -\frac{(\alpha_{20} + i\zeta W_0 - N_+ W_0) \exp(2iq\tau_0)}{\alpha_{20} + i\zeta W_0 + N_+ W_0};$$

$$\alpha_{20} = \sqrt{\frac{G_2 \rho_2}{G_0 \rho_0}}.$$
 (21)

Для того чтобы завершить вычисление комплексного коэффициента отражения R, необходимо найти параметр Λ (см. уравнение (19)). Замена уравнения (21) на уравнение (19) дает значение Λ для одного слоя ($\Lambda = \Lambda_1$):

$$\Lambda_{1} = \frac{\alpha_{20} + iW_{0}(\zeta - N_{+}t_{+})}{W_{0}(N_{+} + \zeta t_{+}) - i\alpha_{20}t_{+}}; \quad t_{+} = \mathrm{tg}(\theta_{+});$$
$$\theta_{+} = \frac{N_{+}}{2\zeta} \ln W_{0}. \tag{22}$$

Значения ζ и N_+ были определены в уравнении (15). В результате изменения уравнения (22) с учетом формулы (18) получим уравнение для определения комплексного коэффициента отражения для отдельного градиентного слоя. Для распространения такого подхода на случай повторяющихся структур, содержащих m > 1 градиентных слоев, необходимо использовать условия непрерывности на границе между двумя слоями. Задав число m = 1 для первого слоя на дальней стороне структуры, можно записать рекуррентное уравнение, связывающее значения Λ_{m-1} и Λ_m для любого $m \ge 2$:

$$\Lambda_{m} = \frac{N_{+}\Lambda_{m-1} + i\left[\zeta(W_{0}-1) - t_{+}N_{+}W_{0}\right]}{N_{+}W_{0} + t_{+}\left[\zeta(W_{0}-1) - iN_{+}\Lambda_{m-1}\right]}; \ m \ge 2; \ (23)$$

Таким образом, возвращаясь к уравнению (18) и используя значение Λ_m (уравнение 23), можно представить комплексный коэффициент отражения для периодической структуры, содержащей любое число m градиентных слоев с непрерывно распределенной упругостью (уравнение (9)):

$$R_m = \frac{\alpha_{10} + i\zeta - N_+ \Lambda_m}{\alpha_{10} - i\zeta + N_+ \Lambda_m}.$$
(24)

Спектры пропускания для описанной структуры определяются следующим соотношением:

$$|T_m|^2 = 1 - |R_m|^2.$$
 (25)

Длина волны, относящаяся к характеристической частоте Ω (см. уравнение (12)), равна $\Lambda_c = 4\pi L$. Таким образом, уравнения (24) и (25) описывают спектры отражения/пропускания для «коротких» волн $\Lambda \leq \Lambda_c$.

В противоположном случае, т. е. при $\Lambda \ge \Lambda_c$ ($\zeta^2 \ge 1$), для вычисления спектров отражения/ пропускания необходимо решение уравнения (11) представить не в виде уравнения (14), а с учетом интерференции затухающей и незатухающей мод, перемещающихся вдоль оси τ , в виде

$$u = A \sqrt{1 - \frac{\eta}{L}} \Big[\exp(-p\tau) + Q \exp(p\tau) \Big];$$
$$p = \frac{\omega}{\nu_0} \sqrt{\zeta^2 - 1}.$$
(26)

Стоит отметить, что спектры отражения/пропускания можно найти напрямую из уравнений (22)—(24), выполнив следующие подстановки:

$$N_{+} \rightarrow i N_{-}; \ \mathrm{tg}(\theta_{+}) \rightarrow i \mathrm{th}(\theta_{-});$$
$$N_{-} = \sqrt{\zeta^{2} - 1}; \ \theta_{-} = -\frac{N_{-}}{2\zeta} \ln W_{0}.$$
(27)

В частном случае вблизи $\zeta=1$ значения R (см. уравнение (24)), вычисленные для $\zeta^2 \leq 1$ и $\zeta^2 \geq 1,$ схожи.

Ниже эти выводы проиллюстрированы спектрами пропускания для распространения ультразвуковых волн из медных пластин в никелевые через наборы градиентных нанопленок, характеризующихся пространственно изменяющейся упругостью, которая обусловлена зависящим от координат содержанием Си и Ni. Рассмотрим два противоположных случая, относящихся к разным градиентным структурам пленок, исходя из предположения, что волны распространяются по каждой пленке от границы z = 0 к границе z = d:

1. Волна перемещается в направлении возрастания упругости в соответствии с ростом содержания Ni в каждой пленке с нуля при z = 0 до 100 % при z = d и снижением содержания Cu со 100 % при z = 0до нуля при z = d. Характеристическая частота Ω (см. уравнение (12)), связанная со скоростью ультразвуковой волны, равной в этой геометрии $v_0 =$ $= 3,8 \cdot 10^5$ см/с [11], составляет $\Omega = 7,72 \cdot 10^8$ рад/с, нормированная частота ζ (см. уравнение (15)) при этом



Рис. 1. Ультразвуковые спектры пропускания $|T_m|^2$ структуры (1, 2), содержащей помещенные между пластинами Сu и Ni градиентные пленки *m* с распределенной упругостью (9). Продольные звуковые волны нормально падают на структуру с медной пластины. Показаны спектры, соответствующие распространению волн через каждую градиентную пленку в направлениях роста и снижения упругости. Приведенные различия говорят о том, что представленные спектры обладают разными значениями нормализованного импеданса α_{10} и α_{20} и распределений W_0 (формула (9)): $a: \alpha_{10} = 1, \alpha_{20} = 1,407$ и $W_0 = 1,407$; $b: \alpha_{10} = 0,71, \alpha_{20} = 1$ и $W_0 = 0,71$ (1 — m = 1; 2 - m = 10)

Fig. 1. Ultrasonic transmission spectra $|T_m|^2$ of a structure containing *m* gradient films with distributed elasticity (Eq. (9)) placed between Cu and Ni plates. The longitudinal ultrasonic waves are incident normally on the structure from the Cu plate, and ζ is the normalized frequency (Eq. (15)). The spectra corresponding to wave propagation through each gradient film in the directions of growth and decrease of the elasticity are shown in Fig. 1*a* and δ respectively. According to this difference the presented spectra have different values of normalized impedance α_{10} and α_{20} and W_0 distributions (Eq. (9)): $\alpha_{10} = 1$, $\alpha_{20} = 1.407$ and $W_0 = 1.407$ (Fig. 1*a*); $\alpha_{10} = 0.71$, $\alpha_{20} = 1$ and $W_0 = 0.71$ (Fig. 1*b*). Spectral curves 1 and 2 relate to different numbers of gradient films m = 1 and m = 10, respectively

является положительной (рис. 1, *a*). Спектры пропускания для периодических структур (кривая 2) в диапазоне коротких волн $0,2 \leq \zeta < 0,5$ содержат серии пиков, относящихся к общему пропусканию, которые разделены минимумами с увеличивающейся глубиной, и широкополосным плато с предельно низким пропусканием ($|T_m|^2 \leq 0,01$) в спектральном диапазоне $\zeta \geq 0,5$. Результаты вычислений на основе уравнений (26) и (27) показали, что это плато распространяется до диапазона $\zeta \geq 1$.

2. В противоположность первому случаю волна распространяется в направлении уменьшения упругости в каждой пленке (содержание Ni уменьшается в каждой пленке с 100 % при z = 0 до нуля при z = d, а содержание Cu соответствующим образом растет). В отличие от первого случая, $v_0 =$

> $= 4,9 \cdot 10^8$ см/с [11], $\Omega = 7,1 \cdot 10^8$ рад/с и $\zeta < 0$; эта геометрия относится к значению s = -1 в уравнении (9). Спектр пропускания для переходного слоя, содержащего 10 нанопленок, полученный в этом случае (см. рис. 1, б, кривая 2) из уравнений (22)—(24) путем замен $L \rightarrow -L$, $\zeta \rightarrow -\zeta$, кардинально отличается от спектра 2 на рис. 1, а в коротковолновом диапазоне. В то же время широкополосное плато в диапазоне $|\zeta| \ge 0,7$, аналогично спектру 2 на рис. 1, *a*, относится к полному отражению. Таким образом, в зависимости от направления распространения волны с учетом градиента упругости, модель (см. уравнение (9)) демонстрирует разные характеристические частоты Ω (см. уравнение (12)) и спектры пропускания $|T_m|^2$.

Примечательно, что до настоящего момента толщина нанопленок d нами никогда не определялась. Например, рассматривая изменение содержания в пленке меди со 100 % и никеля с 0% при z = 0 и наоборот — меди с 0 % и никеля со 100 % при z = d, мы описывали изменение модуля упругости композита G в соответствии с уравнением (9) как $G_{\rm Ni} = G_{\rm Cu} W_0^2$. Следует обратить внимание, что коэффициент пропускания $|T|^2$, показанный на рис. 1 как функция ζ, остается неизменным для любых d и L, которые связаны постоянным отношением d/L, определенным через W_0 из модели (см. уравнение (9)) как $d/L = |W_0 - 1|$. Таким образом, один из этих параметров может быть выбран произвольно. Считая общую толщину мультислоя пропускания равной D = md и воспользовавшись уравнением (15), можно выразить толщину D через длину ультразвуковой волны Л:

$$\lambda = 4\pi L\zeta; \quad \frac{D}{\lambda} = \frac{m|W_0 - 1|}{4\pi\zeta}.$$
(28)

Уравнение (28), справедливое для обоих случаев (1 и 2), позволяет вычислить геоме-

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

трический масштаб переходного мультислоя. Таким образом, приняв для случая 1 значения $G_{\rm Ni}$ и $G_{\rm Cu}$, рассчитанные по уравнению (3), находим, что $W_0 = 1,407$ и d/L = 0,407; выбрав, например, толщину пленки d = 1 мкм, получим L = 2,46 мкм. С помощью уравнения (28) найдем длины волн для любых значений параметра ζ . Например, приняв $\zeta = 0,5$, можно увидеть из спектра 2 на рис. 1, *a*, что пропускание для длины волны $\Lambda = 15,42$ мкм составит 1 %. В этом случае общая толщина переходного слоя *D* будет меньше длины волны Λ ($D/\Lambda = 0,65$). Следовательно, переходный слой, с учетом почти полного отражения, оказывается субволновым. Подобный анализ можно провести и для спектров, представленных на рис. 1, *б*.

Спектры отражения/пропускания градиентных акустических барьеров с непрерывно распределенными плотностью и упругостью

Ниже обобщен подход, описанный выше, для более сложных акустических барьеров, характеризующихся пространственными распределениями как плотности, так и упругости. Суммарное действие этих факторов приводит к возникновению конкурирующих эффектов дисперсии в ультразвуковых спектрах отражения/пропускания градиентных барьеров, согласно уравнению (8). Описав распределения $W^2(z)$ и $F^2(z)$ внутри барьера шириной d через характеристические длины l_1 и l_2

$$W(z) = 1 + \frac{z}{l_1}, \quad F(z) = \left(1 + \frac{z}{l_2}\right)^{-1},$$
 (29)

можно в общем виде исследовать эффекты, вызванные увеличением или уменьшением параметров плотности и упругости внутри двойного барьера, рассматривая отдельно положительные и отрицательные значения длин l_1 и l_2 .

Следует обратить внимание, что распределение W(z) (см. уравнение (29)) после замены $l_1 \rightarrow L$ будет подобно функции W(z) (см. уравнение (9)). Целесообразно снова воспользоваться переменной η (уравнение (7)), которая теперь имеет вид $\eta = z(1 + z/l_1)^{-1}$. Применение переменной η дает явное выражение произведения W(z) и F(z) в уравнении (8) как функции η :

$$F(z)W(z) = U(\eta) = \left(1 + \frac{\eta}{l}\right)^{-1}.$$
 (30)

Здесь *l* — некая характеристическая длина, которая может быть или положительной, или отрицательной

$$l = \frac{l_1 l_2}{l_1 - l_2}.$$
 (31)

Длина *l* слоя с постоянной толщиной *d* зависит от изменений модуля упругости *G* и плотности в слое. Так, для градиентного слоя, характеризующегося изменениями этих параметров с G_0 и ρ_0 при z = 0 до G_1 и ρ_1 при z = d в соответствии с распределениями (29), можно вычислить отношения $\zeta_1 =$ $= d/l_1$ и $\zeta_2 = d/l_2$, в которых характеристическая длина l (см. уравнение (31)) напрямую связана с этими изменениями:

$$l = \frac{d}{\zeta_2 - \zeta_1}.\tag{32}$$

Подставив уравнение (29) в уравнение (8) и заменив $W(\eta) \rightarrow U(\eta)$, получим η -пространственный вид этого уравнения, которое подобно уравнению (11). Функция $U(\eta)$ определена согласно уравнению (30). Следуя порядку решения уравнения (11), введем переменную τ (см. уравнение (13)), которая теперь имеет вид

$$\tau = \int_{0}^{\eta} U(\eta_{1}) d\eta_{1} = l \ln \left[\frac{l_{1}(z+l_{2})}{l_{2}(z+l_{1})} \right].$$
(33)

Теперь можно воспользоваться решением уравнения (11), заданного выражением (14). Волновое число q в выражении (14) рассчитано в (15); характеристическая частота Ω в (15) через параметр l зависит от пространственных изменений плотности и упругих свойств l_1 и l_2 :

$$\Omega = \frac{v_0}{2|l|}; \quad \zeta = \frac{\Omega}{\omega} \operatorname{sign}(l). \tag{34}$$

Нормализованная частота ζ в формуле (34) в зависимости от знака *l* может быть положительной или отрицательной.

Действуя аналогичным образом, можно найти уравнение, описывающее коэффициент отражения R, в виде, близком к тому, что приведен в выражении (24), при этом необходимо учесть новое значение отношения ζ (34). Для того, чтобы найти параметр Λ_m , воспользуемся соотношениями, которые следуют из распределений в уравнениях (7) и (33):

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}z} = \frac{1}{W^2(z)}; \ \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}z} = \frac{F(z)}{W(z)},\tag{35}$$

и определим значения переменных η и τ , а также функции $U(\eta)$ на границе z = d:

γ

$$\eta_{0} = \eta(d) = d \left(1 + \frac{d}{l_{1}} \right)^{-1}; \quad \tau \big|_{z=d} = \tau_{0} = -\ln U_{0};$$

$$U_{0} = U(d) = \frac{l_{2}(d+l_{1})}{l_{1}(d+l_{2})}.$$
(36)

Здесь значения Q, Λ_1 и Λ_m определяются выражениями (21), (22) и (23) соответственно путем замены в них множителя W_0 на U_0 (см. управление (36)). В частном случае, когда гетерогенность плотности ничтожно мала, из уравнения (36) получаем $W_0 = \lim U_0 |_{U \to \infty}$.

Эти выводы можно наглядно продемонстрировать с помощью спектров пропускания ультра-

звуковых волн, распространяющихся через две однородные металлические медные пластины и многослойные полупроводниковые градиентные структуры, расположенные между этими пластинами. В отличие от металлических пленок с градиентными распределениями упругости и неизменной плотностью (см. рис. 1), рассматриваемые пленки характеризуются пространственными распределениями как упругости, так и плотности. В этих пленках содержание полупроводников Si и Ge зависит от координат: доля Si снижается с 100 % на одной стороне пленки (z = 0) до 70 % на противоположной стороне (z = d), при этом доля Ge растет с 0 % при z = 0 до 30 % при z = d. Пространственные распределения плотности ρ и модуля Юнга Е в пленке описываются формулами (2), (3) и (29). Предполагается, что волна проходит со стороны z = 0 $(\rho|_{z=0} = 2,328$ г/см³ и $E|_{z=0} = 165$ ГПа) на сторону z = $= d \left(\rho \right|_{z=d} = 3,3$ г/см³ и $E \mid_{z=d} = 154$ ГПа) [17]. Подставив эти значения в формулы (2) и (3), получим отношения d/l_1 и d/l_2 ; здесь характеристический масштаб l (см. уравнение (32)) оказывается отрицательным (l = -7,83d) и, таким образом, $\zeta < 0$ (формула (34)).

Спектры пропускания периодических структур, содержащих нанопленки (m = 5 и m = 30), приведены на рис. 2. Показано возникновение сильной нелокальной дисперсии в высокочастотном диапазоне ($0,6 < |\zeta| < 1$) спектра 2 в «толстой» структуре (m = 30). Следует обратить внимание, что в диапазоне $0,2 < |\zeta| < 0,5$ пропускание этой структуры стремится к нулю. В этом диапазоне описываемую структуру можно рассматривать как широкопо-



Рис. 2. Спектры пропускания ультразвуковых волн, проходящих через периодическую градиентную полупроводниковую структуру с пространственно изменяемым содержанием Si и Ge: 1 — число градиентных пленок *m* = 5; 2 — *m* = 30. Нормализованные импедансы составляют α₁₀ = α₂₀ = 0,868. Функция *U*₀ (см. формулу (36)), характеризующая влияние пространственных распределений упругости и плотности, составляет *U*₀ = 1,152. Пропускание в диапазоне |ζ| ≥ 1 осуществляется за счет ультразвуковой туннельной моды

Fig. 2. Transmittance spectra of ultrasonic waves travelling through a periodical gradient semiconductor structure with spatially variable Si and Ge contents; the normalized impedances are $\alpha_{10} = \alpha_{20} = 0.868$. The function U_0 (Eq. (36)) characterizing the influence of the spatial distributions of the elasticity and density is $U_0 = 1.152$. Spectral curves 1 and 2 relate to the numbers of gradient films m = 5 and m = 30, respectively. The transmittance in the range $|\zeta| \ge 1$ is provided by the ultrasonic tunneling mode

лосный ультразвуковой отражатель. Пропускание в диапазоне $|\zeta| \ge 1$ обеспечивается интерференцией затухающей и незатухающей мод (туннельная мода), при этом в диапазоне $|\zeta| > 1,5$ пропускание практически не зависит от числа пленок в структуре, т. е. от толщины набора.

Важно заметить, что общая толщина этой градиентной структуры с учетом эффективной нелокальной дисперсии и полного отражения может быть меньше длины ультразвуковой волны. Таким образом, с помощью скорости распространения ультразвуковых волн $v_0 = 8,42 \cdot 10^3$ м/с в Si [11] и градиентного масштаба l = -7,83d, относящегося в упомянутой выше полупроводниковой пленке, можно обнаружить, что характеристическая частота (см. выражение (12)) для пленки толщиной d = 1 мкм составит $\Omega = 5,375 \cdot 10^8$ рад/с. Здесь диапазон длин волн, который ограничивает спектральный диапазон высокого отражения $0.2 < |\zeta| < 0.5$ и представлен спектром 2 на рис. 2, составляет 19,7 мкм < Λ < 49,2 мкм. Толщина набора, дающая такое широкополосное отражение, составляет D = 30d = 30 мкм. Таким образом, толщина ультразвукового градиентного отражателя сравнима с длинами отраженных волн. Заметим, длины волн, соответствующие диапазону сильной дисперсии $(0.6 < |\zeta| < 1.60$ мкм $< \Lambda < 100$ мкм), превышают толщину градиентного набора D = 30 мкм.

В заключение продемонстрируем гибкость спектров отражения/пропускания ультразвуковых волн, проходящих через градиентные твердые пленки. Эта гибкость основана на нелокальной дис-

> персии, обусловленной непрерывными пространственными распределениями упругости и плотности в градиентной пленке.

> Необходимо подчеркнуть некоторые ярко выраженные свойства ультразвукового распространения в этих градиентных средах, описанные точно решаемыми моделями.

> 1. Для того чтобы сравнить и сопоставить пропускание, которое обусловлено градиентными пленками, установленными между двумя однородными материалами, и скачкообразное изменение акустических параметров на резкой границе между смежными материалами, рассмотрим нормальное падение продольной звуковой волны на этой резкой границе. Коэффициент пропускания звуковой волны в этом случае выглядит следующим образом [15]:

$$|T|^{2} = \frac{4\alpha_{12}}{\left(1 + \alpha_{12}\right)^{2}}; \quad \alpha_{12} = \sqrt{\frac{G_{1}\rho_{1}}{G_{2}\rho_{2}}}.$$
 (37)

Здесь $G_{1,2}$ и $\rho_{1,2}$ — модуль упругости и плотность смежных сред 1 и 2. Например, применив эти значения для Си и Ni, как показано выше, можно вычислить $|T|^2 = 0.97$. Этот коэф-

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

фициент пропускания, независящий от частоты, не включает ни спектральные диапазоны с полным отражением, ни высокодисперсные диапазоны, характерные для спектров, представленных на рис. 1 и 2.

Показано, что туннельная мода полей ультразвуковых волн, сформированная затухающей и незатухающей модами в низкочастотном спектральном диапазоне |ζ| ≥ 1 (см. рис. 2), обусловлена нелокальной дисперсией. Таким образом, благодаря использованию градиентных акустических структур, значительно расширяются возможности управления ультразвуковыми полями.

Следует заметить, что основное уравнение (5) в ограниченном случае сред с постоянным модулем упругости (W = 1) и пространственно распределенной плотностью (см. формулу (2)) сводится к уравнению, описывающему распространение электромагнитной волны в прозрачном диэлектрике [18]. Другое проявление этого акустооптического сходства для структурированных сред можно наблюдать в ходе экспериментов с градиентными линзами для изгибных волн в упругих пластинах, схожими с линзами Максвелла типа «рыбий глаз», которые широко применяют в оптике [19]. Формальное сходство распространения акустических и оптических волн в градиентных средах, описанного уравнением (11), позволяет напрямую использовать физическую концепцию и точные математические решения, разработанные для градиентной оптики [20], для решения соответствующих акустических задач [21, 22]. В качестве примера универсальности такой теории «двойного назначения» можно привести концепцию нелокальной дисперсии, управляемой пространственными распределениями параметров композитных материалов.

Заключение

В настоящей работе внимание уделено ультразвуковым волнам, тем не менее сходный анализ на основе точно решаемых моделей градиентных сред может быть применен к продольным звуковым волнам в других спектральных диапазонах. Более того, те же решения можно использовать для описания поперечных звуковых волн, проходящих в направлении пространственных изменений плотности и/ или упругости. В сочетании с возможностью заранее задавать акустические спектры отражения/ пропускания этот подход может стать перспективным при разработке широкополосных субволновых отражателей, частотноизбирательных покрытий и функциональных материалов на основе градиентных акустических структур.

Библиографический список

1. Su–Jae Lee, Seung Eon Moon, Han–Cheol Ryu, Min–Hwan Kwak, Young–Tae Kim, Seok–Kil Han. Microwave properties of compositionally graded (Ba, Sr) TiO_3 thin films according to the direction of the composition gradient for tunable microwave applications // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82, N 13. P. 2133—2135. DOI: 10.1063/1.1565705

2. Barabash R., Ice G. Strain and dislocation gradients from diffraction: spatially–resolved local structure and defects. World Scientific, 2014. 465 p.

3. Chakraborty A. Prediction of negative dispersion by a nonlocal poroelastic theory // J. Acoust. Soc. Am. 2008. V. 123, N 1. P. 56—67. DOI: 10.1121/1.2816576

4. Erofeyev V. I. Wave processes in solids with microstructure. World Scientific, 2003. V. 8. 255 p.

5. Brekhovskikh L. M., Godin O. A. Plane–wave reflection from the boundaries of solids. Acoustics of layered media I. Berlin; Heidelberg: Springer, 1990. P. 87–112. DOI: 10.1007/978-3-642-52369-4 4

6. Martin P. A. On Webster's horn equation and some generalizations // J. Acoust. Soc. Am. 2004. V. 116, N 3. P. 1381—1388. DOI: 10.1121/1.1775272

7. Mercier J.–F., Maurel A. Acoustic propagation in non–uniform waveguides: revisiting Webster equation using evanescent boundary modes // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2013. V. 469, N. 2156. DOI: 10.1098/rspa.2013.0186

8. Zhou Y. L., Niinomi M., Akahori T. Dynamic Young's modulus and mechanical properties of Ti–Hf alloys // Materials Transactions. 2004. V. 45, N 5. P. 1549—1554. DOI: 10.2320/matertrans.45.1549

9. Clyne T. W., Withers P. J. An introduction to metal matrix composites. Cambridge University Press, 1995. 514 p.

10. Predel B. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. V. 5A. Landolt–Börnstein, 1991. DOI: 10.1007/b20007

11. Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2014. 1775 $\rm p$

12. Schoenberg M., Sen P. N. Properties of a periodically stratified acoustic half–space and its relation to a Biot fluid // J. Acoust. Soc. Am. 1983. V. 73, N 1. P. 61—67. DOI: 10.1121/1.388724

13. Granato A. V. Self-interstitials as basic structural units of liquids and glasses // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55, N 10. P. 931—939. DOI: 10.1016/0022-3697(94)90112-0

14. Aleshin V., Gusev V., Tournat V. Acoustic modes propagating along the free surface of granular media // J. Acoust. Soc. Am. 2007. V. 121, N. 5. P. 2600—2611. DOI: 10.1121/1.2714923

15. Landau L. D., Lifshitz E. M. Theory of Elasticity. Oxford: Pergamon Press, 1986. 187 p.

16. Forbes B. J., Pike E. R., Sharp D. B. The acoustical Klein– Gordon equation: The wave–mechanical step and barrier potential functions // J. Acoust. Soc. Am. 2003. V. 114, N 3. P. 1291–1302. DOI: 10.1121/1.1590314

17. Shackelford J. F., Alexander W. CRC Materials Science and Engineering Handbook. Boca Raton (FL): CRC Press, 1991. 625 p.

18. Shkatula S. V., Volpian O. D., Shvartsburg A. B., Obod Y. A. Artificial dispersion of all-dielectric gradient nanostructures: Frequency-selective interfaces and tunneling-assisted broadband antireflection coatings // J. Appl. Phys. 2015. V. 117, N 24. P. 245302. DOI: 10.1063/1.4922975

19. Lefebvre G., Dubois M., Beauvais R., Achaoui Y., Ing R. K., Guenneau S., Sebbah P. Experiments on Maxwell's fish–eye dynamics in elastic planes // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 106. P. 024101. DOI: 10.1063/1.4905730

20. Shvartsburg A. B., Obod Yu. A., Volpian O. D. Tunneling of electromagnetic waves in all-dielectric gradient metamaterials // Progress in Optics. 2015. V. 60. P. 489—563. DOI: 10.1016/bs.po.2015.02.006

21. Yang S., Page J. H., Liu Z., Cowan M. L., Chan C. T., Sheng P. Ultrasound tunneling through 3D phononic crystals // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88, N 10. P. 104301. DOI: 10.1103/PhysRev-Lett.88.104301

22. Norris A. N., Haberman M. R. Acoustic Metamaterials // Phys. Today. 2016. V. 69, N 6. P. 42—48. DOI: 10.1121/1.4948773

Авторы выражают признательность за чрезвычайно полезные обсуждения профессорам Н. Энгете и О. Руденко.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering.* 2018, vol. 21, no. 1, pp. 54—62. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-54-62

Non-local dispersion and ultrasonic tunneling in concentrationally graded solids

A. B. Shvartsburg^{1,2,§}, M. D. Malinkovich³, A. M. Kislyuk³

¹ Joint Institute for High Temperatures Russian Academy of Sciences, 13/2 Izhorskaya Str., Moscow 127412, Russia
 ² Space Researches Institute Russian Academy of Sciences, 84/32 Profsouznaya Str., Moscow 117997, Russia
 ³ National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

Abstract. The non–local dispersion of longitudinal ultrasonic waves is shown to appear in the heterogeneous solids due to continuous spatial distributions of their density and/or elasticity (gradient solids). This dispersion gives rise to the diversity of ultrasonic transmittance spectra, including the broadband total reflectance plateau, total transmission and tunneling spectral ranges. The ultrasonic wave fields in gradient solids, formed by interference of forward and backward travelling waves as well as by evanescent and antievanescent modes are examined in the framework of exactly solvable models of media with continuously distributed density and elasticity. Examples of transmittance spectra for both metal and semiconductor gradient structures are presented, and the generality of concept of artificial non–local dispersion for gradient composite materials is considered. It should also be noted that the wave equation for acoustic waves in gradient media with a constant elasticity modulus and a certain predetermined density distribution reduces to an equation describing the electromagnetic wave propagation in transparent dielectric media. This formal similarity shows that the concept of nonlocal dispersion is common for both optical and acoustic phenomena, which opens the way to the direct use of physical concepts and exact mathematical solutions, developed for gradient optics, to solve the corresponding acoustic problems.

Keywords: gradient solids, non-local dispersion, spatial distributions of density and/or elasticity, ultrasound propagation

References

1. Su–Jae Lee, Seung Eon Moon, Han–Cheol Ryu, Min–Hwan Kwak, Young–Tae Kim, Seok–Kil Han. Microwave properties of compositionally graded (Ba, Sr) TiO_3 thin films according to the direction of the composition gradient for tunable microwave applications. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 82, no. 13, pp. 2133—2135. DOI: 10.1063/1.1565705

2. Barabash R., Ice G. Strain and dislocation gradients from diffraction: Spatially-resolved local dtructure and defects. World Scientific, 2014, 465 p.

3. Chakraborty A. Prediction of negative dispersion by a nonlocal poroelastic theory. *J. Acoust. Soc. Am.*, 2008, vol. 123, no. 1, pp. 56—67. DOI: 10.1121/1.2816576

4. Erofeyev V. I. Wave processes in solids with microstructure. World Scientific, 2003, vol. 8, 255 p.

5. Brekhovskikh L. M., Godin O. A. Plane–wave reflection from the boundaries of solids. Acoustics of layered media I. Berlin; Heidelberg: Springer, 1990, pp. 87—112. DOI: 10.1007/978-3-642-52369-4 4

6. Martin P. A. On Webster's horn equation and some generalizations. J. Acoust. Soc. Am., 2004, vol. 116, no. 3, pp. 1381—1388. DOI: 10.1121/1.1775272

7. Mercier J.–F., Maurel A. Acoustic propagation in non–uniform waveguides: revisiting Webster equation using evanescent boundary modes. *Proc. R. Soc. A*, 2013, vol. 469, no. 2156. DOI: 10.1098/ rspa.2013.0186

8. Zhou Y. L., Niinomi M., Akahori T. Dynamic Young's modulus and mechanical properties of Ti–Hf alloys. *Materials Transactions*. 2004, vol. 45, no. 5, pp. 1549—1554. DOI: 10.2320/matertrans.45.1549

9. Clyne T. W., Withers P. J. An introduction to metal matrix composites. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 514 p.

10. Predel B. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Vol. 5A. Landolt–Börnstein, 1991. DOI: 10.1007/b20007

Information about authors:

Alexander B. Shvartsburg^{1,2,§}: Dr. Sci. (Phys.–Math.) (alex-s-49@ ya.ru); Mikhail D. Malinkovich³ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (malinkovich@yandex.ru); Alexander M. Kislyuk³: Master Student

§ Corresponding author

11. Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics. CRC press, 2014, 1775 p.

12. Schoenberg M., Sen P. N. Properties of a periodically stratified acoustic half–space and its relation to a Biot fluid. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1983, vol. 73, no. 1. pp. 61—67. DOI: 10.1121/1.388724

13. Granato A. V. Self-interstitials as basic structural units of liquids and glasses. J. Phys. Chem. Solids, 1994, vol. 55, no. 10, pp. 931—939. DOI: 10.1016/0022-3697(94)90112-0

14. Aleshin V., Gusev V., Tournat V. Acoustic modes propagating along the free surface of granular media. J. Acoust. Soc. Am., 2007, vol. 121, no. 5, pp. 2600—2611. DOI: 10.1121/1.2714923

15. Landau L. D., Lifshitz E. M. Theory of Elasticity. Oxford: Pergamon Press, 1986, 187 p.

16. Forbes B. J., Pike E. R., Sharp D. B. The acoustical Klein— Gordon equation: The wave–mechanical step and barrier potential functions. J. Acoust. Soc. Am., 2003, vol. 114, no. 3, pp. 1291—1302. DOI: 10.1121/1.1590314

17. Shackelford J. F., Alexander W. CRC Materials Science and Engineering Handbook. Boca Raton (FL): CRC Press, 1991. 625 p.

18. Shkatula S. V., Volpian O. D., Shvartsburg A. B., Obod Y. A. Artificial dispersion of all-dielectric gradient nanostructures: Frequency-selective interfaces and tunneling-assisted broadband antireflection coatings. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, no. 24, pp. 245302. DOI: 10.1063/1.4922975

19. Lefebvre G., Dubois M., Beauvais R., Achaoui Y., Ing R. K., Guenneau S., Sebbah P. Experiments on Maxwell's fish–eye dynamics in elastic planes. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 106, pp. 024101. DOI: 10.1063/1.4905730

20. Shvartsburg A. B., Obod Yu. A., Volpian O. D. Tunneling of electromagnetic waves in all-dielectric gradient metamaterials. *Progress in Optics*, 2015, vol. 60, pp. 489—563. DOI: 10.1016/bs.po.2015.02.006

21. Yang S., Page J. H., Liu Z., Cowan M. L., Chan C. T., Sheng P. Ultrasound tunneling through 3D phononic crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, vol. 88, no. 10, pp. 104301. DOI: 10.1103/PhysRev-Lett.88.104301

22. Norris A. N., Haberman M. R. Acoustic metamaterials. *Physics Today*. 2016, vol. 69, no. 6, pp. 42—48. DOI: 10.1121/1.4948773

Acknowledgments. We appreciate the valuable discussions with Prof. N. Engheta and Prof. O. Rudenko.

Отзыв о книге «Легирование полупроводников методом ядерных реакций» (2-е издание, дополненное) под ред. В .А. Харченко

Открытие ядерных реакций осуществило заветную мечту алхимиков о превращении элементов, но, как всегда, не так, как предполагалось. Да, производство радиоактивных изотопов стало прибыльной отраслью промышленности, а вот получение золота путем ядерных превращений оказалось слишком дорогим («дороже золота»). Все это хорошо известно со школьной скамьи. А вот создание стабильных изотопов внутри твердых тел — другое дело. Возможность получения технологически важных примесей в полупроводниках путем реакций трансмутации элементов матрицы впервые упоминается Ларк-Горовицем в 1951 г. [1]. Но эта возможность осталась бы простым курьезом в истории науки, если бы не одно особое обстоятельство: в то время, как атомы примеси имеют тенденцию к кластеризации

в процессе роста кристалла из расплава, этого не происходит с изотопами элементов матрицы. И действительно, трансмутация Si³⁰ (естественное содержание в природной смеси изотопов 3,05 %) в P³¹ как следствие захвата тепловых нейтронов позволило получить кремний *n*-типа с непревзойденной однородностью легирования фосфором, что является ключевым требованием в целом ряде приложений. Но, как часто случается, путь от рождения идеи до ее практического воплощения был тернист. Получаемый материал не должен быть радиоактивным. Надо бесследно удалить структурные дефекты, неизбежно возникающие при нейтронном облучении. Электрические и рекомбинационные параметры трансмутационно легированного полупроводника должны удовлетворять требованиям промышлен-



Вячеслав Харченко

Легирование полупроводников методом ядерных реакций

LAMBERT Academic Publishing Харченко В. А., Смирнов Л. С., Соловьев С. П., Стась В. Ф. Легирование полупроводников методом ядерных реакций. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 262 с.

ISBN 978-620-2-01287-4

В монографии рассмотрены физические основы нового метода легирования полупроводников, базовым элементом которого являются ядерные реакции, протекающие в объеме полупроводника под действием быстрых заряженных частиц, нейтронов, высоко энергетического гамма излучения, а также неизбежно возникающие побочные явления — образование радиационных дефектов, кинетика их накопления и отжига. Приведены подробные данные о технологии равномерного облучения объемных слитков нейтронами в зависимости от специфики конструкции ядерного реактора. рассмотрены среда и режимы отжига радиационных дефектов. требования к исходному материалу и электрофизические свойства легированных кристаллов кремния. Проанализированы источники радиоактивной загрязненности слитков в процессе облучения и технологические приемы дезактивации их до безопасного уровня.

Монография рассчитана на научных работников и производственный персонал, интересующихся проблемами радиационной физики твердого тела и радиационного материаловедения полупроводников и приборов на их основе, а также аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Ключевые слова: полупроводники, легирование, ядерные реакции. монокристаллы кремния, облучение нейтронами, радиационные дефекты, отжиг, электрофизические свойства



Вячеслав Александрович Харченко,

инженер-физик, доктор технических наук. Выполнил цикл научно-исследовательских работ по разработке новой технологии легирования полупроводников методом ядерных реакций и созданию производственной линии на базе ядерного реактора BBP-Ц (г. Обнинск, Калужская обл.). В последующем занимался внедрением новой техники и технологий на предприятиях полупроводниковой отрасли. В настоящее время ведущий научный сотрудник Вычислительного центра Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» РАН. Научные исследования связаны с моделированием полупроводниковых элементов базовых гетероструктур, используемых в различных электронных приборах.

Смирнов Леонид Степанович,

доктор физ.–мат. наук, Институт физики полупроводников СО РАН.

Соловьев Сергей Петрович,

доктор физ.–мат. наук, филиал Физико-химического института им Л.Я. Карпова, г. Обнинск.

Стась Владимир Федосеевич,

кандидат физ.-мат. наук, Институт физики полупроводников СО РАН.

ности. И, что не менее важно, производство материала должно быть экономически оправданным. Все эти проблемы были решены в случае нейтроннотрансмутационного легирования кремния. Конечно же, исследовалось нейтронно-трансмутационное легирование и других полупроводников, а также использование для легирования реакций трансмутации при облучении гамма-квантами и высоко энергетичными протонами и альфа-частицами, но это не привело к получению практически важных результатов — по крайней мере, пока.

Все эти (и многие другие) аспекты легирования полупроводников методом ядерных реакций подробно обсуждаются в первом издании книги, написанной Л. С. Смирновым, С. П. Соловьевым, В. Ф. Стасем и В. А. Харченко [2]. Книга вышла в свет в 1981 г. и давно стала библиографической редкостью. Поэтому второе (расширенное и дополненное) издание книги, подготовленное В. А. Харченко, одним из международно признанных пионеров нейтронно– трансмутационного легирования полупроводников [3], выходит очень вовремя и несомненно найдет широкий круг заинтересованных читателей среди физиков и инженеров, работающих в сфере полупроводниковой науки и техники.

1. Lark-Horovitz K. Nucleon bombarded semiconductors. In: Reading conference on semiconductor materials. London (England): Butterworth's Scientific Publications, 1951, pp. 47—78. (Русский перевод: Ларк-Горовиц К. Бомбардировка полупроводников нуклонами // В сб. «Полупроводниковые материалы». Пер. с англ. под ред. В. М. Тучкевича. М.: ИЛ, 1954. С. 62—94).

2. Смирнов Л. С., Соловъев С. П., Стасъ В. Ф., Харченко В. А. Легирование полупроводников методом ядерных реакций. Новосибирск: Наука, 1981. 182 с.

3. Харченко В. А., Соловьев С. П. Радиационное легирование кремния // ФТП. 1971. Т. 5, № 8. С. 1641—1643.

Николай Соболев, доктор естественных наук, профессор Университета Авейро, Португалия