

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 22

3/19

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. 2019. Т. 22, № 3(87).

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 16.01.2020.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 11396. Бумага офсетная.
Печ. л. 11,5. Тираж 150. Цена свободная.

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

Редактор М. И. Воронова
Корректор А. В. Шемерова
Верстка А. А. Космынина

Главный редактор

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,

д-р физ.-мат. наук, проф. (АО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Москва, Россия)

Заместители главного редактора

КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.-мат. наук,
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)
Барbero А., д-р биологии (Институт ядерных исследований, Мехико, Мексика)
Бдикин И. К., д-р физ.-мат. наук (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Васкес Л., проф., д-р физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)
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)
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)
Ломонова Е. Е., д-р техн. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Чжэцзянский университет, Ханчжоу, Китай)
Петров А. В., канд. физ.-мат. наук (НПЦ НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь)
Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)
Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Солнышкин А. В., д-р физ.-мат. наук, проф. (ТГУ, Тверь, Россия)
Табачкова Н. Ю., канд. физ.-мат. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)
Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
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 (XRD Eigenmann GmbH, Шнайттах, Германия)

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».

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Electronics Engineering

Vol. 22

3/19



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2019, vol. 22, no. 3**

*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

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

Deputy Editor-in-Chief

Dmitry A. Kiselev, PhD, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics 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. Kosmylina

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,
*Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*
- A. L. Aseev**, Academician of the Russian Academy of
Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics,
SB RAS, Novosibirsk, Russia*
- I. K. Bdkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Aveiro Institute of
Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, Aveiro,
Portugal*
- 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*
- A. V. Dvurechenskii**, Corresponding Member of the
Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Novosibirsk, Russia*
- A. K. Fedotov**, Prof., *Belarusian State University,
Department of Energy Physics, Minsk, Belarus*
- Yu. V. Gulyaev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio
Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*
- A. Heredia–Barbero**, PhD, Dr. (Biol.), *Instituto de
Ciencias Nucleares de la UNAM, Mexico City, Mexico*
- B. Hernando**, Prof., *Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain*
- S. D. Kaloshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- A. G. Kazanskii**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Lomonosov
Moscow State University, Moscow, Russia*
- S. P. Kobeleva**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. 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*
- E. E. Lomonova**, Dr. Sci. (Eng.), *A.M. Prokhorov General
Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- Z. A. Mansurov**, Dr. Sci. (Chim.), Prof., *Al Farabi Kazakh
National University, Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan*
- D. J. Mapps**, Prof., *University of Plymouth, Plymouth,
United Kingdom*
- H.–X. Peng**, Prof., *Zhejiang University, Hangzhou, China*
- A. V. Petrov**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *Scientific Practical
Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk,
Belarus*
- G. K. Safaraliev**, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Russia*
- K. D. Shcherbachev**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
XRD Eigenmann GmbH, Schnaittach, Germany
- 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*
- A. V. Solnyshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Tver State
University, Tver, Russia*
- N. Yu. Tabachkova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian
Academy of Sciences, Moscow, Russia*
- P. A. Todua**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research
Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*
- L. Vazquez**, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense
de Madrid, Madrid, Spain*
- A. Ya. Vul'**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

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».

СОДЕРЖАНИЕ

Н. А. Каланда, А. Л. Гурский, М. В. Ярмолич, И. А. Бобриков, О. Ю. Иваньшина, С. В. Сумников, А. В. Петров, Ф. Маia, А. Л. Желудкевич, С. Е. Демьянов Фазовые превращения при кристаллизации $Sr_2CrMoO_{6-\delta}$	149
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ	
Т. В. Критская, В. Н. Журавлёв, В. С. Бердников Возможность использования потока инертного газа для управления качественными характеристиками выращиваемых монокристаллов кремния	158
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ	
Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, Ж. А. Гореева, В. М. Касимова Многоугловые спектрофотометрические методы отражения для определения коэффициентов преломления	168
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ	
А. И. Простомолотов, Н. А. Везуб Математическое моделирование тепловых процессов при кассетной кристаллизации халькогенидов	179
К. К. Абгарян, И. С. Колбин Вычисление эффективного коэффициента теплопроводности сверхрешетки на основе кинетического уравнения Больцмана с использованием первопринципных расчетов	190
К. И. Волович, С. А. Денисов, С. И. Мальковский Формирование индивидуальной среды моделирования в гибридном высокопроизводительном вычислительном комплексе.....	197
ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ	
К. Л. Енишерлова, Э. М. Темпер, Ю. В. Колковский, Б. К. Медведев, С. А. Капилин Пленки ALD Al_2O_3 , SiN_x и $SiON$ в качестве пассивирующих покрытий в AlGaIn/GaN HEMT	202
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	
В. В. Слепцов, Л. В. Кожитов, А. О. Дителева, Д. Ю. Кукушкин, А. А. Нагаев Новое поколение нанокompозитных материалов на основе углерода и титана для использования в суперконденсаторных накопителях энергии	212
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
И. Н. Ганиев, Ф. А. Алиев, Х. О. Одиназода, А. М. Сафаров, Дж. Х. Джайлоев Теплоемкость и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного галлием	219
В. В. Сиксин Детектор на «теплой жидкости» для измерения дозных профилей от ионизирующих излучений	228

CONTENTS

N. A. Kalanda, A. L. Gurskii, M. V. Yarmolich, I. A. Bobrikov, O. Yu. Ivanshina, S. V. Sumnikov, A. V. Petrov, F. Maia, A. L. Zhaludkevich, S. E. Demyanov
Phase transformation during $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ synthesis 149—157

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

T. V. Kritskaya, V. N. Zhuravlev, V. S. Berdnikov
Opportunity to use inert gas flow for control of qualitative characteristics of the grown silicon single crystals 158—167

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

E. V. Zabelina, N. S. Kozlova, Z. A. Goreeva, V. M. Kasimova
Multi-angle spectrophotometric reflection methods for refractive index determination 168—178

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub
Mathematical modeling the thermal processes during cassette crystallization of chalcogenides 179—189

K. K. Abgaryan, I. S. Kolbin
Calculation of the effective thermal conductivity of a superlattice based on the Boltzmann transport equation using first-principle calculations 190—196

K. I. Volovich, S. A. Denisov, S. I. Malkovsky
Creating of an individual modeling environment in a hybrid high-performance computing system 197—201

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

K. L. Enisherlova, E. M. Temper, Yu. V. Kolkovsky, B. K. Medvedev, S. A. Kapilin
ALD Al_2O_3 , SiN_x , and SiON films as passivating coatings in $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ HEMT 202—211

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

V. V. Sleptsov, L. V. Kozitov, A. O. Diteleva, D. Yu. Kukushkin, A. A. Nagaev
A new generation of nanocomposite materials based on carbon and titanium for use in supercapacitor energy storage devices 212—218

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

I. N. Ganiev, F. A. Aliev, H. O. Odiazoda, A. M. Safarov, J. H. Jayloev
Heat capacity and thermodynamic functions of aluminum conductive alloy E- AlMgSi (Aldrey) doped with gallium 219—227

V. V. Siksın
«Warm liquid» detector for measuring dose profiles from ionizing radiation 228—236

УДК 621.315

Фазовые превращения при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$

© 2019 г. Н. А. Каланда^{1,§}, А. Л. Гурский², М. В. Ярмолич¹,
И. А. Бобриков³, О. Ю. Иваньшина³, С. В. Сумников³, А. В. Петров¹, F. Maia⁴,
А. Л. Желудкевич¹, С. Е. Демьянов¹

¹ Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению НАН Беларуси, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Беларусь

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Беларусь

³ Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка,
Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио–Кюри, д. 6, Дубна, 141980, Россия

⁴ Smallmatek – Small Materials and Technologies, Lda.,
Rua dos Canhas, Aveiro 3810–075, Portugal

Аннотация. Исследована последовательность фазовых превращений в процессе кристаллизации $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ из стехиометрической смеси простых оксидов $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$. Установлено, что фазообразование хромомолибдата стронция протекает через ряд последовательно–параллельных стадий. Согласно данным дифференциально–термического и термогравиметрического анализов, обнаружено, что в температурном диапазоне 300–1300 К наблюдается пять ярко выраженных эндотермических эффектов. При изучении последовательности фазовых превращений в процессе синтеза двойного перовскита обнаружено, что основными сопутствующими соединениями являются SrCrO_3 , SrMoO_4 и Sr_2CrO_4 . При этом замечено, что с ростом температуры отжига от 300 до 1270 К в исходной смеси первоначально и практически одновременно появляются сложные соединения SrCrO_4 , SrCrO_3 (350–550 К), а затем и SrMoO_4 , Sr_2CrO_4 (600–750 К). Показано, что с последующим увеличением температуры в интервале температур 940–1100 К концентрация фаз SrMoO_4 , Sr_2CrO_4 и SrCrO_3 резко падает с появлением и ростом двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$. При этом в интервале температур до 1120–1190 К основные рентгеновские рефлексы фазы Sr_2CrO_4 уменьшаются незначительно, тогда как интенсивность рентгеновских рефлексов фаз SrCrO_3 и SrMoO_4 снижается существенно больше и их содержание в образце при температуре 1170 К составляет не более 7,9 %. Анализ амплитудных значений производной степени превращения фаз SrCrO_3 , SrMoO_4 и Sr_2CrO_4 , при которых скорости их кристаллизации максимальны, показал, что для Sr_2CrO_4 величина $|(d\alpha/dt)|_{\max}$ соответствует наибольшей температуре $T = 1045$ К. Это указывает на наличие кинетических трудностей при образовании фазы Sr_2CrO_4 , которая в дальнейшем не исчезает, а при ее появлении наблюдается замедление роста двойного перовскита. На основании результатов, полученных при изучении динамики фазовых превращений для формирования однофазного $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ со сверхструктурным упорядочением Cr/Mo и улучшенными магнитными характеристиками, были применены прекурсоры SrCrO_3 и SrMoO_4 с использованием комбинированных режимов нагрева.

Ключевые слова: двойной перовскит, дифференциально–термический анализ, термогравиметрический анализ, последовательность фазовых превращений, скорость кристаллизации

Введение

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита представляют собой уникальный класс

материалов, обладающих рядом «экзотических» свойств, таких как ферромагнетизм с высокими значениями температуры Кюри T_C и полуметаллическая [1–3]. Такие материалы перспективны с

Каланда Николай Александрович^{1,§} — канд. физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: kalanda@physics.by; **Гурский Александр Леонидович**² — доктор физ.–мат. наук профессор, e-mail: gurskii@bsuir.by; **Ярмолич Марта Викторовна**¹ — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: jarmolich@physics.by; **Бобриков Иван Анатольевич**³ — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: bobrikov@nf.jinr.ru; **Иваньшина Ольга Юрьевна**³ — канд. хим. наук, научный сотрудник, e-mail: oyuivan-shina@mail.ru; **Сумников Сергей Викторович**³ — инженер, e-mail: sumnikovsv@gmail.com; **Петров Александр Владимирович**¹ — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: petrov@physics.by; **Maia Frederico**⁴ — PhD, R&D Director/Diretor de I&D, e-mail: frederico.maia@smallmatek.pt; **Желудкевич Александр Ларионович**¹ — научный сотрудник, e-mail: zheludkevich27@gmail.com; **Демьянов Сергей Евгеньевич**¹ — доктор физ.–мат. наук, заведующий отделом криогенных исследований, e-mail: demyanov@ifttp.bas-net.by

§ Автор для переписки

точки зрения применения в устройствах спинтронике [4—6]. Для создания устройств, работающих при комнатной температуре, требуются материалы с высоким значением температуры Кюри. На данный момент наиболее изученным является ферримагнетик $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с $T_C \sim 420$ К, обусловленной непрямым $\text{Fe}(t_{2g})\text{—O—Mo}(t_{2g})$ взаимодействием [7—9]. Такая же величина T_C была обнаружена авторами работы [10] для соединения $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ на основании данных нейтронографических исследований. В работе [11] для Sr_2CrWO_6 была получена $T_C = 458$ К.

Одним из наиболее интересных соединений с упорядоченной структурой двойного перовскита является $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ [12]. Это магнитный оксид, который кристаллизуется в кубической структуре с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. На основании данных рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено, что в отличие от двойных перовскитов на основе Fe в упорядоченном $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ между катионами Cr^{3+} и Mo^{5+} не может быть валентной компенсации, поскольку Cr^{3+} может находиться только в $3+$ состоянии [13—16]. Из-за большой разницы в ионных радиусах между катионами Cr^{3+} ($3d^3$, $S = 3/2$) и Mo^{5+} ($4d^1$, $S = 1/2$), регулярное расположение чередующихся октаэдров CrO_6 и MoO_6 приводит к антиферромагнитным парам ионов Cr^{3+} и Mo^{5+} . Это способствует формированию ферримагнитного упорядочения спинов электронов катионов хрома и молибдена в двойном перовските с температурой перехода $T_C \sim 470$ К [16].

Несмотря на ряд исследований, проведенных по изучению физико-химических свойств материалов класса Sr_2MMoO_6 ($M = \text{Cr, Mn, Fe}$ и Co) [16—18], на текущий момент мало информации по соединению $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$, что связано со сложностью его получения. В публикациях есть сведения о получении хромомолибдата стронция методом твердофазных реакций с последующим использованием высокотемпературного синтеза в восстановительной газовой среде [12—14, 19]. При анализе накопленных данных, полученных рядом авторов, установлена многостадийность процесса кристаллизации $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$, что обусловлено сложностью фазовых превращений [12, 19, 20]. Получить однофазное соединение с заданной анионной и катионной дефектностью проблематично, поэтому свойства $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$, полученного различными исследователями, отличаются [12, 19—21]. Этот факт указывает на невоспроизводимость свойств ферримагнетика, что обусловлено неконтролируемостью процессов дефектообразования в структуре двойного перовскита [22—24]. На основании анализа результатов работ [12, 19, 20, 22, 24] обнаружено, что получение однофазного $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ является сложной задачей ввиду присутствия побочных фаз, таких как SrMoO_4 и SrCrO_3 , а устранить SrMoO_4 практически невозможно. Кроме того, наличие вторичных фаз оказывает влияние на общую

картину намагниченности, что ведет к некорректной интерпретации магнитных характеристик порошков $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ [12—15, 19, 21].

В то же время в выполненных исследованиях практически отсутствуют строгие корреляции, связывающие физико-химические свойства материалов с условиями их получения. В этом случае получение однофазного соединения $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ с воспроизводимыми свойствами в условиях контроля процессов дефектообразования не может происходить без анализа фазовых превращений, протекающих в шихте, и изучения кинетики степени превращения двойного перовскита. Поэтому в последнее время внимание исследователей обращено на более глубокие и детальные подходы к синтезу двойных перовскитов, связанные с исследованием последовательности фазовых превращений при их кристаллизации. В связи с этим особую значимость приобретают исследования, направленные на изучение высокотемпературных фазовых превращений и определение состава промежуточных кристаллических фаз при синтезе $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$. Ниже рассмотрены корреляции между скоростью фазовых превращений и степенью фазового превращения $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$, что позволило осуществить направленное изменение фазового состава синтезируемой керамики с воспроизводимыми физико-химическими свойствами.

Образцы и условия эксперимента

В качестве исходных реагентов для изучения последовательности фазовых превращений в соединениях переменного состава $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ использовали реактивы SrCO_3 , Cr_2O_3 и MoO_3 . Перемешивание и помол стехиометрической смеси исходных реагентов проводили в шаровой мельнице РМ 100 RetschGmbH в спирту в течение 15 ч. Отжижки смеси осуществляли в политермическом режиме при температурах 300—1200 К в потоке 5 % H_2/Ar с последующей закалкой при комнатной температуре.

Рентгеновский дифракционный эксперимент *in situ* для отслеживания появления и исчезновения кристаллических фаз в процессе синтеза двойного перовскита из исходной смеси (SrCO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3) выполняли на дифрактометре PANalytical Empyrean в $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Аргон-водородную атмосферу создавали постоянным потоком аргон-водородной смеси через высокотемпературную камеру AntonPaar НТК 1200N. Эксперименты проводили в диапазоне температур 290—1270 К со скоростью нагрева 10 К/мин. При этом каждую точку измеряли последовательно по 4 раза при достижении заданной температуры (время экспозиции 2,5 мин). Количественно фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определяли на основании данных рентгенофазового анализа (РФА) ме-

тодом Ритвельда с использованием программного обеспечения POWDERCELL [25] и FullProf [26].

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили с использованием измерительного комплекса TG 209 F1 Libra (Netzsch), дифференциально-термический анализ (ДТА) — на установке Setaram Labsys TG–DSC16. ТГА и ДТА образцов осуществляли в интервале температур 300—1270 К при их нагреве со скоростью 1,4 К/мин в потоке аргона.

Магнитные свойства образцов изучали на универсальной установке Cryogenic Limited в температурном диапазоне 4,2—300 К в магнитном поле до 10 Тл.

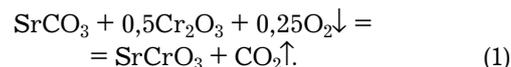
Результаты и их обсуждение

Анализ данных ТГА и ДТА показал, что при нагреве образца, состоящего из исходных реактивов в стехиометрическом соотношении $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ от 300 до 510 К практически не происходит никаких изменений. Согласно данным ТГА, наблюдается незначительное уменьшение его массы ($\Delta m/m_0 < 1\%$), что объясняется наличием химических процессов в шихте, связанных с выделением газообразных продуктов реакции (рис. 1).

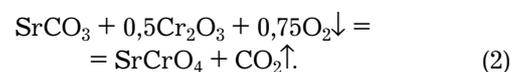
При нагреве до более высоких температур тепловые процессы интенсифицируются, и в температурном диапазоне 300—1300 К наблюдается пять основных ярко выраженных эндотермических эффектов (рис. 2).

Первый эндотермический эффект, начинающийся при температуре 320 К и достигающий минимума при $T = 353,5$ К, сопровождается уменьшением массы образца ($\Delta m/m_0 \sim 0,13\%$), что, скорее всего, обусловлено выделением газообразных продуктов

реакции, в том числе и CO_2 за счет разложения карбоната стронция (см. рис. 1 и 2). Так, в температурном интервале существования первого эндотермического эффекта наблюдается кристаллизация соединения SrCrO_3 в системе $\text{SrCO}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$, протекающая с выделением углекислого газа и поглощением кислорода, согласно уравнению реакции,



Второй, меньший по величине, эндотермический эффект в смеси исходных реагентов $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ с минимумом при $T = 507,8$ К сопровождается изменением массы шихты ($\Delta m/m_0 \sim 0,07\%$), меньшим, чем для первого эффекта. Он может быть обусловлен одновременно как выделением газообразных продуктов реакций, так и их поглощением. Согласно данным РФА, обнаружено появление и рост фазы SrCrO_4 (рис. 3) в соответствии с реакцией



Меньшие по величине вторые пики, полученные методами ТГА и ДТА, обусловлены большим количеством поглощаемого кислорода. При дальнейшем увеличении температуры, согласно данным ТГА, в интервале температур 600—750 К отмечено резкое повышение скорости и величины уменьшения массы образца, достигающее экстремума при $T = 713,8$ К ($\Delta m/m_0 \sim 0,31\%$) (см. рис. 1). При этом следует указать на наличие сателлитного пика с минимумом при $T = 646,5$ К, указывающего на протекание параллельных химических процессов, имеющих

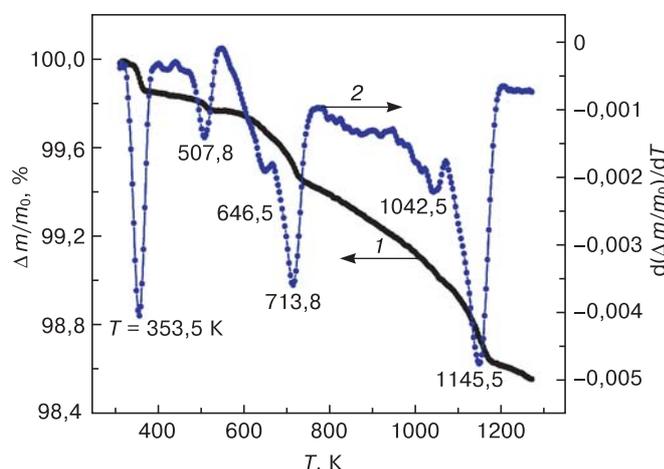


Рис. 1. ТГА–зависимости изменения (1) и скорости изменения (2) нормированной массы смеси $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$, отожженной в непрерывном потоке 5 % H_2/Ar со скоростью нагрева 1,4 К/мин в температурном интервале 300—1300 К

Fig. 1. TGA dependences of the change rate of the normalized mass of the $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ powder mixture annealed in a continuous 5 % H_2/Ar flow at a heating rate of 1.4 deg/min in the temperature range 300—1300 K

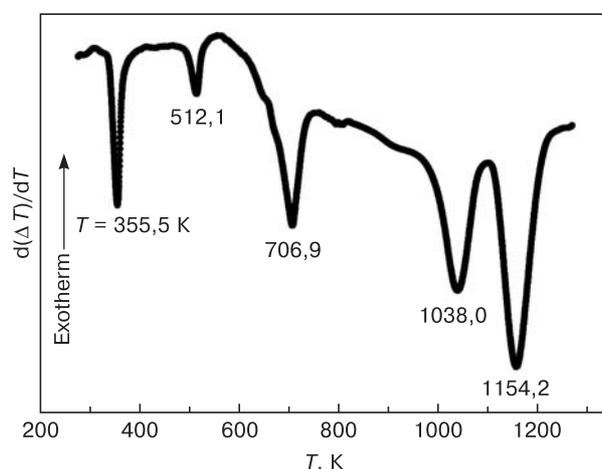
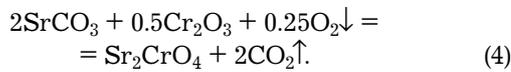


Рис. 2. ДТА–зависимости изменения нормированной массы смеси $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$, отожженной в непрерывном потоке 5 % H_2/Ar со скоростью нагрева 1,4 К/мин в температурном интервале 300—1300 К

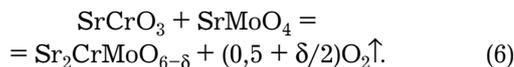
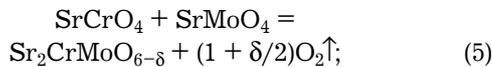
Fig. 2. DTA dependences of the change of the normalized mass of the $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ powder mixture annealed in a continuous 5 % H_2/Ar flow at a heating rate of 1.4 deg/min in the temperature range 300—1300 K

различное количество выделяемых и поглощаемых газообразных продуктов реакции. Тем не менее, по данным ДТА, третий ярко выраженный экстремум, наблюдаемый при $T = 706,9$ К, — одиночный (см. рис. 2). Анализ данных РФА показал, что нагрев смеси в интервале температур 600—750 К приводит к уменьшению количества фаз SrCO_3 , Cr_2O_3 и MoO_3 с одновременным появлением и ростом соединений Sr_2CrO_4 и SrMoO_4 :



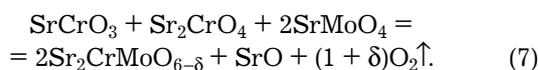
Данные химические процессы протекают с одновременным выделением углекислого газа (3)—(4).

В температурном интервале 940—1100 К существования четвертого эндотермического эффекта в смеси исходных реагентов с минимумом при $T = 1038$ К наблюдается незначительное увеличение потери массы образцом, достигающее $\Delta m/m_0 \sim 0,30\%$ при $T = 1042,5$ К (см. рис. 1 и 2). При изучении фазового состава образца обнаружено появление твердого раствора $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ (см. рис. 3). В этом случае протекание химической реакции с образованием хромомолибдата стронция осуществляется в соответствии со следующими химическими реакциями:



По мере повышения температуры увеличивает содержание двойного перовскита, а концентрация фаз SrCrO_4 и SrCrO_3 , соответственно, уменьшается. Можно предположить, что в качестве активных центров для появления зародышей новой фазы $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ выступает поверхность фаз SrCrO_4 и SrCrO_3 , на которой реализуется процесс диссоциации, сопровождающийся исчезновением SrCrO_4 и SrCrO_3 во время роста $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$.

С увеличением температуры до 1154,2 К в области существования пятого эндотермического эффекта основные рефлекссы фазы Sr_2CrO_4 уменьшаются незначительно, тогда как рефлекссы фаз SrCrO_3 и SrMoO_4 — существенно больше, и их содержание в образце при температуре 1170 К составляло не более 7,9 % (см. рис. 2 и 3). Этот процесс может быть описан реакцией



При этом основные рентгеновские рефлекссы фазы SrO отсутствовали, а соединения Sr_2CrO_4

практически не уменьшались. Можно предположить, что образовавшийся оксид стронция быстро вступает в реакцию с оксидом хрома стронция с протеканием следующей реакции:



Образцы, нагретые до температур 1200 и 1270 К, согласно данным РФА, качественно одинаковы и различаются только их количественным составом. Так, состав образца, нагретого до $T = 1200$ К, имеет следующее количественное соотношение фаз: $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ — 47,2 %, Sr_2CrO_4 — 23,6 %, SrMoO_4 — 29,2 %. При дальнейшем увеличении температуры до 1270 К состав меняется в сторону увеличения содержания двойного перовскита до значений $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ — 73,8 % и уменьшения фаз Sr_2CrO_4 — 15,3 % и SrMoO_4 — 10,9 %.

В интервале температур 1200—1270 К масса образца практически не меняется, в то время как присутствует незначительный тепловой эффект и образец остается неоднородным. Это указывает на

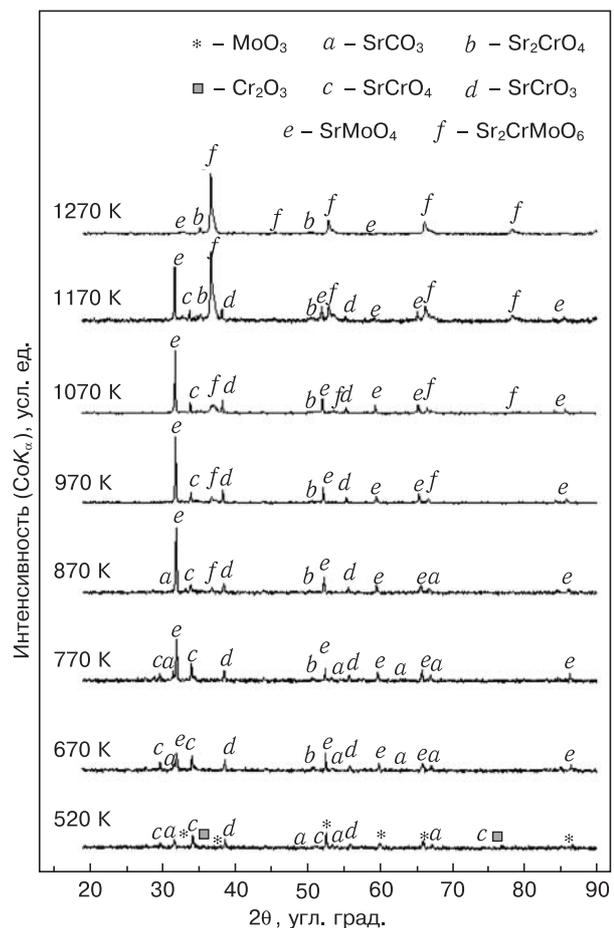


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы смеси $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$, снятые *in situ* в Ar/H_2 среде при скорости нагрева 10 К/мин, представленные в диапазоне температур 520—1270 К

Fig. 3. XRD patterns of the $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ mixture, taken *in situ* in the Ar/H_2 medium at a heating rate of 10 deg/min, presented at the temperature range 520—1270 K

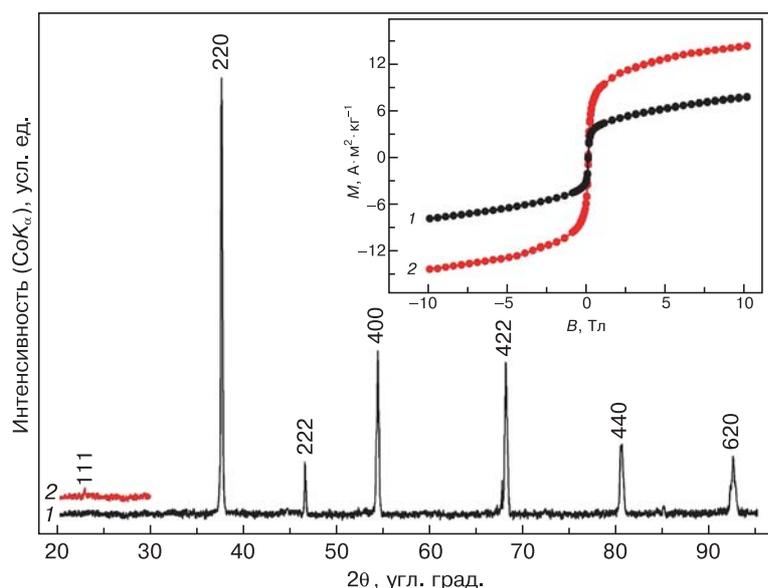


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы однофазных образцов $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$:
1 – синтез при $T = 1470$ К в потоке 5 % H_2/Ar в течение 24 ч ;
2 – синтез при комбинированных режимах нагрева.
Вставка — полевые зависимости намагниченности однофазных образцов $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$

Fig. 4. XRD patterns of the single-phase $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ samples: synthesized at $T = 1470$ K in the 5 % H_2/Ar flow during 24 h (1); synthesized at combined modes (2). Inset: field dependences of the magnetization of the single-phase $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ samples

затруднение протекания твердофазных реакций с образованием твердого раствора $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$. Однофазный хромомолибдат стронция без сверхструктурного упорядочения удалось синтезировать лишь при $T = 1470$ К в потоке 5 % H_2/Ar в течение 24 ч (рис. 4, кривая 1). При этом намагниченность насыщения составляет $M_{\text{нас}} = 7,8 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ при $T = 7$ К в магнитном поле с индукцией $B \geq 6$ Тл (рис. 4, вставка).

Так как в исходной шихте при ее отжиге сложные оксиды SrCrO_3 , SrMoO_4 и Sr_2CrO_4 являются сопутствующими практически во всем температурном интервале синтеза хромомолибдата стронция и плохо растворяются, то для их устранения необходимо изучить динамику степени их превращения $\alpha(T)$ (рис. 5). На основании полученных данных нужно отработать режимы синтеза однофазного соединения, при которых происходило бы максимально быстрое растворение SrCrO_3 и SrMoO_4 без образования Sr_2CrO_4 с появлением и ростом однофазного соединения хромомолибдата стронция со сверхструктурным упорядочением Cr/Mo.

При изучении зависимости $d\alpha/dt = f(T)$ замечено, что амплитудные значения производной степени превращения фаз SrCrO_3 , SrMoO_4 и Sr_2CrO_4 соответствуют температурам $T_1 = 920$ К, $T_2 = 990$ К и $T_3 = 1045$ К соответственно, при которых скорости их кристаллизации максимальны (см. рис. 5, б). Так как $T_3 > T_2 > T_1$, то данное обстоятельство указывает на наличие более значительных кинетических труд-

ностей при образовании фазы Sr_2CrO_4 , которая в дальнейшем не исчезает, а при ее появлении наблюдается замедление роста двойного перовскита.

Следовательно, для уменьшения процессов фазообразования и увеличения скорости разложения промежуточных продуктов реакции SrCrO_3 и SrMoO_4 , а также во избежание образования фазы Sr_2CrO_4 при кристаллизации твердого раствора $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ следует учитывать динамику фазовых превращений и применять комбинированные условия нагрева. Так, анализ температурной зависимости $\alpha = f(T)$ показал, что при повышении температуры степень превращения $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ увеличивается и при $T = 1070$ К достигает максимальных значений. При этом для температур выше 1200 К наблюдается замедление скорости роста двойного перовскита. Обнаруженное поэтапное изменение скорости роста $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ с присутствием экстремума функции $(d\alpha/dt)_{\text{max}} = 0,07$ при $T = 1070$ К обусловлено образованием промежуточ-

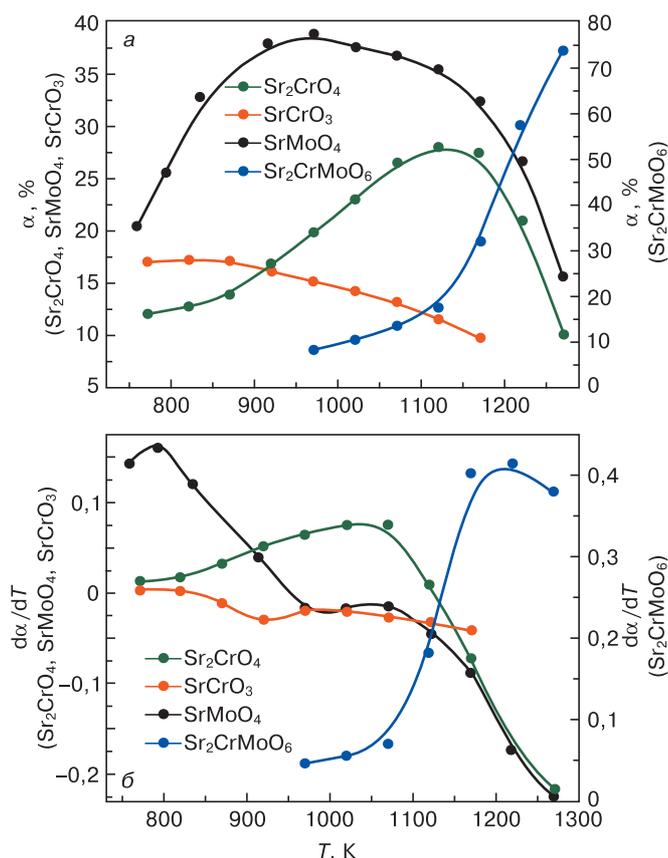


Рис. 5. Температурные зависимости степени превращения α (а) и их производные $d\alpha/dT$ (б) соединений SrCrO_3 , SrMoO_4 и Sr_2CrO_4 и $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$

Fig. 5. Temperature dependences of the degree of conversion, α (a) and their derivatives, $d\alpha/dT$ (б), for SrCrO_3 , SrMoO_4 , Sr_2CrO_4 and $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ compounds

ных продуктов реакции, уменьшающих коэффициенты химической диффузии реагентов в реакционную зону. Исходя из того, что мы имеем дело с последовательно-параллельными реакциями, идущими одновременно с образованием различных продуктов и прежде всего SrCrO_3 , SrMoO_4 и Sr_2CrO_4 , то скорости протекания процессов будут определяться более медленной стадией. Можно предположить, что лимитирующей стадией при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ в высокотемпературной области ($T \geq 1070$ К) является растворение фазы Sr_2CrO_4 . Поэтому для повышения скорости роста $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ необходимо добиться уменьшения диффузионного пути исходных реагентов в реакционную зону за счет устранения промежуточных продуктов реакций при кристаллизации двойного перовскита.

На основании приведенных выше данных для получения однофазного твердого раствора со сверхструктурным упорядочением Cr/Mo синтез осуществляли из прекурсоров SrCrO_3 и SrMoO_4 с использованием комбинированных режимов нагрева.

1. На первом этапе проводили предварительный синтез при $T = 1070$ К в течение 15 ч. При этой температуре, согласно реакции (6), наблюдается $|(d\alpha/dt)|_{\text{max}} = 0,07$ для твердого раствора $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$.

2. На втором этапе для увеличения реакционной способности смеси и диффузионной подвижности реагентов измельчали образовавшийся слой продукта реакции, гомогенизировали и достигали высокой дисперсности шихты путем тонкого вибропомола в спирту в течение 2 ч.

3. На третьем этапе с целью максимально быстрого разложения прекурсоров SrMoO_4 и SrCrO_3 и достижения значений степени превращения $\alpha = 100\%$ для $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$, а также во избежание образования Sr_2CrO_4 синтез осуществляли при $T = 1170$ К в течение 15 ч с последующим нагревом до $T = 1200$ К, так как в таких условиях были достигнуты максимальные значения степени превращения двойного перовскита.

В результате использования комбинированных режимов синтеза удалось получить однофазное соединение $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ с наличием сверхструктурного упорядочения катионов хрома и молибдена (см. рис. 4, кривая 2). При этом намагниченность насыщения составляет $M_{\text{нас}} = 14,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ при $T = 7$ К в магнитном поле с индукцией $B \geq 6$ Тл (см. рис 4, вставка).

Заключение

При рассмотрении последовательности фазовых превращений в ходе кристаллизации хромомолибдата стронция из оксидов SrCO_3 , Cr_2O_3 и MoO обнаружено, что основными сопутствующими соединениями являются SrCrO_3 , SrMoO_4 и Sr_2CrO_4 .

При этом замечено, что с ростом температуры отжига от 300 до 1270 К в исходной смеси первоначально и практически одновременно появляются сложные соединения SrCrO_4 , SrCrO_3 (350—550 К), а затем SrMoO_4 и Sr_2CrO_4 (600—750 К). С последующим увеличением температуры обнаружено, что в интервале температур 940—1100 К концентрация фаз SrMoO_4 , Sr_2CrO_4 и SrCrO_3 резко падает с появлением и ростом двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$. При изучении температурной зависимости $d\alpha/dt = f(T)$ установлено, что амплитудные значения производной степени превращения фаз SrCrO_3 , SrMoO_4 и Sr_2CrO_4 соответствуют температурам 920, 990 и 1045 К, при которых скорости их кристаллизации максимальны. Наибольшая температура кристаллизации характерна для Sr_2CrO_4 , что указывает на наличие значительных кинетических трудностей при образовании этой фазы, которая в дальнейшем не исчезает и замедляет рост двойного перовскита. На основании изучения динамики фазовых превращений для получения однофазного $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ со сверхструктурным упорядочением Cr/Mo были использованы прекурсоры SrCrO_3 и SrMoO_4 с использованием комбинированных режимов нагрева.

Библиографический список

- Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. V. 19, Iss. 2. P. 023201. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
- Rubi D., Frontera C., Roig A., Nogués J., Muñoz J. S., Fontcuberta J. A new approach to increase the Curie temperature of Fe–Mo double perovskites // *Materials Science and Engineering: B*. 2006. V. 126, Iss. 2–3. P. 139–142. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.09.013
- Topwal D., Sarma D. D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 0.25$) // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73, Iss. 9. P. 0944191–1–0944191–1. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419
- Kovalev L. V., Yarmolich M. V., Petrova M. L., Ustarroz J., Terryn H. A., Kalanda N. A., Zheludkevich M. L. Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films prepared by electrophoretic deposition // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6, N 21. P. 19201–19206. DOI: 10.1021/am5052125
- Fontcuberta J., Balcels L., Bibes M., Navarro J., Frontera C., Santiso J., Fraxedas J., Martinez B., Nadolski S., Wojcik M., Jedryka E., Casanove M. J. Magnetoresistive oxides: new developments and applications // *J. Magn. Magn. Mat.*, 2002. V. 242–245, Pt 1. P. 98–104. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)01208-2
- Balcels L., Calvo E., Fontcuberta J. Room-temperature anisotropic magnetoresistive sensor based on manganese perovskite thick films // *J. Magn. Magn. Mat.* 2002. V. 242–245, Pt 2. P. 1166–1168. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)01292-6
- Sarma D. D., Mahadevan P., Saha–Dasgupta T., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85, N 12. P. 2549–2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549
- Kalanda N. A., Kovalev L. V., Waerenborgh J. C., Soares M. R., Zheludkevich M. L., Yarmolich M. V., Sobolev N. A. Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite // *Science Advanced Materials*. 2015. V. 7, N 3. P. 446–454. DOI: 10.1166/sam.2015.2134
- Kalanda N., Turchenko V., Karpinsky D., Demyanov S., Yarmolich M., Balasoju M., Lupu N., Tyutyunnikov S., Sobolev N. The role of the Fe/Mo cations ordering degree and oxygen non-stoichiometry on the formation of the crystalline and magnetic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ // *Phys. Status Solidi B*. 2019. V. 256, Iss. 5. P. 1800278–1–1800278–7. DOI: 10.1002/pssb.201800278
- Auth N., Jakob G., Westerburg W., Ritter C., Bonn I., Felser C., Tremel W. Crystal structure and magnetism of the double

- perovskites $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$) // *J. Magn. Magn. Mat.* 2004. V. 272–276. P. E607–E608. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.12.484
11. Philipp J. B., Majewski P., Alff L., Erb A., Gross R., Graf T., Brandt M. S., Simon J., Walther T., Mader W., Topwal D., Sarma D. D. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite $A_2\text{CrWO}_6$ ($A = \text{Sr, Ba, and Ca}$) // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68, Iss. 14. P. 144431. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.144431
12. Zeng Z., Fawcett I. D., Greenblatt M., Croft M. Large magnetoresistance in double perovskite $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$ // *Materials Research Bulletin.* 2001. V. 36, Iss. 3–4. P. 705–715. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00520-7
13. Seung-Iel Park, Hong Joo Ryu, Sung Baek Kim, Bo Wha Lee, Chul Sung Kim. Neutron diffraction and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_6$ // *Phys. B: Condens. Matter.* 2004. V. 345, Iss. 1–4. P. 99–102. DOI: 10.1016/j.physb.2003.11.032
14. Wang J., Liu G., Zhong W., Du Y. Magnetic inhomogeneity and valence state in Sr_2CrWO_6 double perovskite // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93, Iss. 1. P. 471–474. DOI: 10.1063/1.1524710
15. Ngantso G. D., Benyoussef A., El Kenz A., Naji S. Study of the magnetic properties and phase transitions of $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ by mean-field approximation // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 28, Iss. 8. P. 2589–2596. DOI: 10.1007/s10948-015-3077-7
16. Patterson F. K., Moeller C. W., Ward R. Magnetic oxides of molybdenum (V) and tungsten (V) with the ordered perovskite structure // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2, N 1. P. 196–198. DOI: 10.1021/ic50005a050
17. Chan T. S., Liu R. S., Hu S. F., Lin J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds Sr_2FeMO_6 ($M = \text{Mo, W}$) // *Materials Chemistry and Physics.* 2005. V. 93, Iss. 2–3. P. 314–319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060
18. Moritomo Y., Xu Sh., Machida A., Akimoto T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. Electronic structure of double-perovskite transition-metal oxides // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61, Iss. 12, P. R7827. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.R7827
19. Arulraj A., Ramesha K., Gopalakrishnan J., Rao C. N. R. Magnetoresistance in the double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ // *J. Solid State Chemistry.* 2000. V. 155, Iss. 1. P. 233–237. DOI: 10.1006/jssc.2000.8939
20. Philipp J. B., Reisinger D., Schonecke M., Marx A., Erb A., Alff L., Gross R., Klein J. Spin-dependent transport in the double-perovskite Sr_2CrWO_6 // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79, Iss. 22. P. 3654–3656. DOI: 10.1063/1.1421227
21. Li Q. F., Zhu X. F., Chen L. F. First-principles investigations of disorder effects on electronic structure and magnetic properties in $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20, N 25. P. 255230. DOI: 10.1088/0953-8984/20/25/255230
22. Geprägs S., Czeschka F. D., Opel M., Goennenwein S. T. B., Yu W., Mader W., Gross R. Epitaxial growth and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ thin films // *J. Magn. Magn. Mat.* 2009. V. 321, Iss. 13. P. 2001–2004. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.12.029
23. Yarmolich M., Kalanda N., Demyanov S., Fedotova Ju., Bayev V., Sobolev N. Charge ordering and magnetic properties in nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders // *Phys. Status Solidi B.* 2016. V. 253, Iss. 11. P. 2160–2166. DOI: 10.1002/pssb.201600527
24. Ritter C., Blasco J., De Teresa J. M., Serrate D., Morellon L., Garcia J., Ibarra M. R. Structural and magnetic details of 3d-element doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.75}\text{T}_{0.25}\text{MoO}_6$ // *Solid State Sciences.* 2004. V. 6, Iss. 5. P. 419–431. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.02.007
25. 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
26. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // In: Commission on powder diffraction (IUCr) // *Newsletter.* 2001. V. 26. P. 12–19. URL: <https://www.fkf.mpg.de/4112052/cpd26.pdf>

Авторы работы признательны за поддержку данного исследования в рамках проекта программы ЕС «Горизонт–2020» (H2020–MSCA–RISE–2018–823942 – FUNCOAT) и проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф18Д–009.

Статья поступила в редакцию 14 декабря 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 149—157.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-149-157

Phase transformation during $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ synthesis

N. A. Kalanda^{1,§}, A. L. Gurskii², M. V. Yarmolich¹, I. A. Bobrikov³, O. Yu. Ivanshina³, S. V. Sumnikov³,
A. V. Petrov¹, F. Maia⁴, A. L. Zheludkevich¹, S. E. Demyanov¹

¹Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Belarus

³I.M. Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research,
6 Joliot–Curie Str., Moscow Region, Dubna 141980, Russia

⁴Smallmatek – Small Materials and Technologies, Lda.,
Rua dos Canhas, Aveiro 3810–075, Portugal

Abstract. The sequence of phase transformations in the process of crystallization of the $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ by the solid–phase technique from a stoichiometric mixture of simple oxides $\text{SrCO}_3 + 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$, has been investigated. It was determined that the synthesis of the strontium chrome–molybdate proceeds through a series of sequential–parallel stages. By means of the differential thermal analysis and thermogravimetric analysis data, it has been established that five clearly expressed endothermal effects were observed in the temperature range 300—1300 K. It was found that during the studies of the phase transformations sequence in the process of the double perovskite synthesis, SrCrO_3 , SrMoO_4 and Sr_2CrO_4 are the main concomitant compounds. Herewith, it has been observed that with the annealing temperature increase from 300 to 1270 K, the complex compounds SrCrO_4 , SrCrO_3 (350—550 K) and SrMoO_4 , Sr_2CrO_4 (600—750 K) are emerging initially and practically simultaneously. It has been revealed with a subsequent temperature increase that in the temperature range 940—1100 K, the SrMoO_4 , Sr_2CrO_4 and SrCrO_3 phase concentration dramatically drops with the emerging and growth of the $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ double perovskite. With that in the range up to 1120—1190 K, the main XRD reflexes intensity for the SrCrO_3 and SrMoO_4 lowers substantially, and their content in the samples at 1170 K is no more than 7,9 %. During a consideration of the derivative of the SrCrO_3 , SrMoO_4 and Sr_2CrO_4 phase transformation degree $(|d\alpha/dt|)_{\max}$, at which their crystallization rates are maximal, it has been determined that $(|d\alpha/dt|)_{\max}$ for the Sr_2CrO_4 corresponds to the maximal temperature 1045 K, which indicates the presence of considerable kinetic difficulties at the formation of the Sr_2CrO_4 phase. Thereafter this phase does not disappear and at its appearance the slowing down of the double perovskite growth takes place. On the base of investigations of the phase transformations dynamics for the obtaining of the single–phase $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$ compound with the superstructural ordering of the Cr/Mo cations and improved magnetic characteristics, the SrCrO_3 and SrMoO_4 precursors were used with combined heating modes.

Keywords: double perovskite, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, sequence of phase transformations, crystallization rate

References

1. Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, vol. 19, no. 2, p. 023201. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
2. Rubi D., Frontera C., Roig A., Nogués J., Muñoz J. S., Fontcuberta J. A new approach to increase the Curie temperature of Fe–Mo double perovskites. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, vol. 126, no. 2–3, pp. 139—142. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.09.013
3. Topwal D., Sarma D. D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 0.25$). *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, no. 9, pp. 0944191–1—0944191–1. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419
4. Kovalev L. V., Yarmolich M. V., Petrova M. L., Ustarroz J., Terryn H. A., Kalanda N. A., Zheludkevich M. L. Double perovskite

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films prepared by electrophoretic deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, no. 21, pp. 19201—19206. DOI: 10.1021/am5052125

5. Fontcuberta J., Balcells L., Bibes M., Navarro J., Frontera C., Santiso J., Fraxedas J., Martínez B., Nadolski S., Wojcik M., Jedryka E., Casanove M. J. Magnetoresistive oxides: new developments and applications. *J. Magn. Magn. Mat.*, 2002, vol. 242–245, pt 1, pp. 98—104. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)01208-2
6. Balcells L., Calvo E., Fontcuberta J. Room–temperature anisotropic magnetoresistive sensor based on manganese perovskite thick films. *J. Magn. Magn. Mat.*, 2002, vol. 242–245, pt 2, pp. 1166—1168. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)01292-6
7. Sarma D. D., Mahadevan P., Saha–Dasgupta T., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 85, no. 12, pp. 2549—2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549
8. Kalanda N. A., Kovalev L. V., Waerenborgh J. C., Soares M. R., Zheludkevich M. L., Yarmolich M. V., Sobolev N. A.

Information about authors:

Nikolay A. Kalanda^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (kalanda@physics.by); **Alexander L. Gurskii**²: Dr. Sci. (Eng.), Professor (gurskii@bsuir.by); **Marta V. Yarmolich**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (jarmolich@physics.by); **Ivan A. Bobrikov**³: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (bobrikov@nf.jinr.ru); **Olga Yu. Ivanshina**³: Cand. Sci. (Chem.), Researcher (oyuivanshina@mail.ru); **Sergey V. Sumnikov**³: Engineer (sumnikovsv@gmail.com); **Alexander V. Petrov**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.) Senior Researcher (petrov@physics.by); **Frederico Maia**⁴: PhD, R&D Director/Diretor de I&D (frederico.maia@smallmatek.pt); **Aliaksandr L. Zheludkevich**¹: Researcher (zheludkevich27@gmail.com); **Sergey E. Demyanov**¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Department of Cryogenic Research (demyanov@ifftp.bas-net.by)

§ Corresponding author

- Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite. *Science Advanced Materials*, 2015, vol. 7, no. 3, pp. 446—454. DOI: 10.1166/sam.2015.2134
9. Kalanda N., Turchenko V., Karpinsky D., Demyanov S., Yarmolich M., Balasoiu M., Lupu N., Tyutyunnikov S., Sobolev N. The role of the Fe/Mo cations ordering degree and oxygen non-stoichiometry on the formation of the crystalline and magnetic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. *Phys. Status Solidi B*, 2019, vol. 256, no. 5, pp. 1800278—1—1800278—7. DOI: 10.1002/pssb.201800278
 10. Auth N., Jakob G., Westerburg W., Ritter C., Bonn I., Felser C., Tremel W. Crystal structure and magnetism of the double perovskites A_2FeReO_6 (A = Ca, Sr, Ba). *J. Magn. Magn. Mat.*, 2004, vol. 272—276, pp. E607—E608. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.12.484
 11. Philipp J. B., Majewski P., Alff L., Erb A., Gross R., Graf T., Brandt M. S., Simon J., Walther T., Mader W., Topwal D., Sarma D. D. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A = Sr, Ba, and Ca). *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, no. 14, p. 144431. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.144431
 12. Zeng Z., Fawcett I. D., Greenblatt M., Croft M. Large magnetoresistance in double perovskite $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$. *Materials Research Bulletin*, 2001, vol. 36, no. 3—4, pp. 705—715. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00520-7
 13. Seung-Iel Park, Hong Joo Ryu, Sung Baek Kim, Bo Wha Lee, Chul Sung Kim. Neutron diffraction and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_6$. *Phys. B: Condens. Matter*, 2004, vol. 345, no. 1—4, pp. 99—102. DOI: 10.1016/j.physb.2003.11.032
 14. Wang J., Liu G., Zhong W., Du Y. Magnetic inhomogeneity and valence state in Sr_2CrWO_6 double perovskite. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, no. 1, pp. 471—474. DOI: 10.1063/1.1524710
 15. Ngantso G. D., Benyoussef A., El Kenz A., Naji S. Study of the magnetic properties and phase transitions of $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ by mean-field approximation. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2015, vol. 28, no. 8, pp. 2589—2596. DOI: 10.1007/s10948-015-3077-7
 16. Patterson F. K., Moeller C. W., Ward R. Magnetic oxides of molybdenum (V) and tungsten (V) with the ordered perovskite structure. *Inorg. Chem.*, 1963, vol. 2, no. 1, pp. 196—198. DOI: 10.1021/ic50005a050
 17. Chan T. S., Liu R. S., Hu S. F., Lin J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds Sr_2FeMO_6 (M = Mo, W). *Materials Chemistry and Physics*, 2005, vol. 93, no. 2—3, pp. 314—319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060
 18. Moritomo Y., Xu Sh., Machida A., Akimoto T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. Electronic structure of double-perovskite transition-metal oxides. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 12, p. R7827. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.R7827
 19. Arulraj A., Ramesha K., Gopalakrishnan J., Rao C. N. R. Magnetoresistance in the double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$. *J. Solid State Chemistry*, 2000, vol. 155, no. 1, pp. 233—237. DOI: 10.1006/jssc.2000.8939
 20. Philipp J. B., Reisinger D., Schonecke M., Marx A., Erb A., Alff L., Gross R., Klein J. Spin-dependent transport in the double-perovskite Sr_2CrWO_6 . *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 79, no. 22, pp. 3654—3656. DOI: 10.1063/1.1421227
 21. Li Q. F., Zhu X. F., Chen L. F. First-principles investigations of disorder effects on electronic structure and magnetic properties in $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, vol. 20, no. 25, p. 255230. DOI: 10.1088/0953-8984/20/25/255230
 22. Geprägs S., Czeschka F. D., Opel M., Goennenwein S. T. B., Yu W., Mader W., Gross R. Epitaxial growth and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ thin films. *J. Magn. Magn. Mat.*, 2009, vol. 321, no. 13, pp. 2001—2004. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.12.029
 23. Yarmolich M., Kalanda N., Demyanov S., Fedotova Ju., Bayev V., Sobolev N. Charge ordering and magnetic properties in nano-sized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders. *Phys. Status Solidi B*, 2016, vol. 253, no. 11, pp. 2160—2166. DOI: 10.1002/pssb.201600527
 24. Ritter C., Blasco J., De Teresa J. M., Serrate D., Morellon L., Garcia J., Ibarra M. R. Structural and magnetic details of 3d-element doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.75}\text{T}_{0.25}\text{MoO}_6$. *Solid State Sciences*, 2004, vol. 6, no. 5, pp. 419—431. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.02.007
 25. 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
 26. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. In: Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*, 2001, vol. 26, pp. 12—19. URL: <https://www.fkf.mpg.de/4112052/cpd26.pdf>
- Acknowledgments.** *The support of the work in frames of the European project H2020–MSCA–RISE–2018–823942 – FUNCOAT and the project of the Belarusian republican foundation for fundamental research No. F18D–009 are gratefully acknowledged.*

Received December 14, 2019

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 158—167.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-158-167

УДК 621.315.592

Возможность использования потока инертного газа для управления качественными характеристиками выращиваемых монокристаллов кремния

© 2019 г. Т. В. Критская^{1,§}, В. Н. Журавлёв², В. С. Бердников³

¹ *Инженерный институт Запорожского национального университета,
просп. Соборный, д. 226, Запорожье, 69006, Украина*

² *ГП «Ивченко–Прогресс», ул. Иванова, д. 2, Запорожье, 69068, Украина*

³ *Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН,
просп. академика Лаврентьева, д. 1, Новосибирск, 630090, Россия*

Аннотация. Усовершенствован процесс выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского, который включает использование двух потоков аргона. Первый, основной поток (15—20 нл/мин) направлен сверху вниз, вдоль растущего монокристалла. Он захватывает продукты реакции расплава с кварцевым тиглем (в основном, SiO), отводит их из камеры через патрубок в нижней части камеры и обеспечивает получение бездислокационных монокристаллов из загрузок большой массы. Аналогичные процессы известны, они повсеместно используются в мировой практике с 1970-х гг. Второй, дополнительный поток (1,5—2 нл/мин) направлен под углом 45° к поверхности расплава в виде струй из сопел, расположенных по кольцу. Этот поток инициирует образование области турбулентного течения расплава, которая изолирует фронт кристаллизации от конвективных потоков, обогащенных кислородом, а также усиливает испарение углерода из расплава. Подтвержден факт, что испаряемый из расплава кислород (в виде SiO) является «транспортом» для нелетучего углерода. Проведение промышленных процессов показало, что в выращенных монокристаллах может быть значительно снижено содержание углерода, вплоть до значений, меньших, чем в исходном сырье. В выращенных с использованием двух потоков аргона монокристаллах зафиксированы также повышенная макро- и микрооднородность распределения кислорода, существенно большая длина кристалла с заданной, постоянной концентрацией кислорода. Достижение концентрации углерода, в 5—10 раз меньшей, чем в исходном сырье, возможно при малых количествах аргона на плавку (15—20 нл/мин по сравнению с используемыми в обычных процессах 50—80 нл/мин). Применение дополнительного потока аргона, имеющего интенсивность истечения в 10 раз меньшую, чем у основного потока, не искажает характер обтекания основным («осевым») потоком поверхности монокристалла, не нарушает рост бездислокационного монокристалла, не вызывает увеличения плотности микродефектов, что свидетельствует об отсутствии изменений температурных градиентов и термоударов, приводящих к возникновению термических напряжений в монокристалле.

Ключевые слова: метод Чохральского, расплав кремния, монокристалл, аргон, основной, дополнительный потоки, струи, однородность, кислород, углерод

Введение

Совершенство структуры монокристалла кремния (отсутствие границ зерен, дислокаций, скоплений вакансий, межузельных атомов и низкая плотность их распределения по объему), а также однородность распределения в нем легирующих элементов и фоновых примесей являются основными качественными характеристиками монокристалла,

определяющими его пригодность к использованию в микроэлектронике, силовой электронике и сол-

Критская Татьяна Владимировна¹ — доктор техн. наук, профессор, зав. каф. электронных систем, e-mail: krytskaja2017@gmail.com; **Журавлёв Владимир Николаевич**² — доктор техн. наук, начальник сектора, e-mail: ws50@i.ua; **Бердников Владимир Степанович**³ — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, e-mail: berdnikov@itp.nsk.ru

§ Автор для переписки

нечных элементах. Однородность распределения легирующих элементов обычно оценивается по величине отклонения удельного электрического сопротивления (**УЭС**) от заданных значений в пределах как долей микрометров, так и нескольких десятков сантиметров по длине и поперечному сечению монокристалла. Распределение фоновых примесей (кислород, углерод) обычно оценивают по изменению их концентраций с использованием метода ИК-поглощения. Количественное содержание кислорода и углерода в оптически активной форме обычно характеризуется по наиболее интенсивным полосам поглощения с волновыми числами 1106 и $\sim 607 \text{ см}^{-1}$ соответственно [ASTM F 1188, F 1391].

Ранее полупроводниковое приборостроение вполне удовлетворяли монокристаллы кремния, выращенные по методу Чохральского (**CZ-Si**), с плотностью дислокаций менее 10 см^{-2} , радиальной неоднородностью распределения легирующих элементов на уровне 7—15 % и содержанием кислорода N_O в пределах $(5—9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Однако с освоением субмикронных и переходом к наноразмерным технологиям изготовления интегральных схем (**ИС**) требования к качеству бездислокационных монокристаллов кремния выросли многократно. В частности, радиальный разброс УЭС не должен быть выше $\pm 5 \%$, концентрация кислорода должна изменяться по длине монокристалла в пределах $(8 \pm 1) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ или $(7 \pm 0,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Содержание углерода N_C по объему не должно превышать $(0,5—1,0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а металлических примесей (железа) — не более $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Распределение и плотность точечных микродефектов во многом зависят от особенностей распределения и концентрации примесей, а также степени их взаимодействия в процессе выращивания и при последующей термообработке монокристалла. Размеры и плотность распределения микродефектов лимитируются в пределах 0,06—0,07 мкм и 0,12—0,13 см^{-2} соответственно [1, 2].

Перечисленные требования диктуются требованиями технологии изготовления ИС: процессами геттерирования, высокоразрешающей фотолитографии, созданием целостного слоя подзатворного оксида с высокими диэлектрическими характеристиками и др. [2, 3—11].

На протяжении последних 50 лет, совершенствование технологии метода — Чохральского предусматривало поэтапное устранение осевой и радиальной неоднородности:

- различные варианты подпитки расплава твердой и жидкой фазами (методы «двойного», «плавающего» тигля [12—15]);
- периодические возмущения установившихся потоков в расплаве (кратковременные отключения вращения тигля [16—18]);
- искусственная деформация капиллярного столба под расплавом [5, 19]);

– управление конвективными потоками в расплаве при программируемом изменении скорости вращения кристалла и тигля [20—25].

В последнее время выращивание монокристаллов большого диаметра (более 200 мм) осуществляют при наложении магнитного поля, что подавляет свободную конвекцию и меняет механизм массопереноса в расплаве. Концентрация кислорода при этом может изменяться в широком диапазоне заданных значений от $(4—5) \cdot 10^{17}$ до $(9—18) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [26—30].

Все перечисленные выше методы имели своей целью снижение неоднородности распределения легирующих элементов, а более поздние — еще и улучшение осевого распределения кислорода в монокристалле [31—34]. Однако одновременное получение повышенных осевой и радиальной однородности легирующих элементов и кислорода вызывало затруднения, и промышленная реализация некоторых из этих методов не была осуществлена. Также проведение процессов выращивания в соответствии с перечисленными методами не позволяло влиять на распределение и концентрацию углерода в монокристалле. Уменьшение концентрации углерода достигалось увеличением объема инертного газа, омывающего растущий кристалл, и интенсификацией его откачки из камеры выращивания.

Цель работы — установление возможности организации конвективных потоков в расплаве кремния для обеспечения однородности распределения в объеме монокристалла легирующего элемента (кислорода), а также пониженного содержания углерода.

Экспериментальная часть

При проведении настоящих исследований нами было принято во внимание, что давление и динамика потока инертного газа в ростовой камере могут в значительной степени влиять на распределение и концентрацию кислорода в монокристалле [35, 36]. В частности, осуществление процесса выращивания в области малых давлений в камере (0,13—0,76 КПа) и при расходе аргона >15 нл/мин [1] позволяет получить равномерное распределение и концентрацию N_O , приближающуюся к значениям для монокристаллов, выращенных в глубоком вакууме. Равномерное распределение кислорода по длине монокристалла обусловлено тем, что радиальное распределение толщин динамического и диффузионного пограничных слоев над поверхностью практически не меняется в течение всего процесса выращивания, т.е. процесс протекает при постоянной скорости испарения SiO. Однако в этом случае возможность регулирования N_O , в плане достижения оптимального для изготовления ИС значения $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, ограничены и сопряжены с большими

материальными затратами (высокий расход аргона на плавку, модернизация системы откачки газа и др.).

Анализ режимов течения расплава в окрестности трехфазной линии «фронт кристаллизации — расплав — газовая фаза» показал неоднородность его скорости, возможность «проскальзывания» вдоль кристалла и, как следствие, обеднение кристалла примесью у его боковой поверхности [37, 38]. Обогащенный кислородом у поверхности тигля расплав кремния попадает в подкристалльную область, предварительно пройдя под поверхность расплава между стенкой тигля и растущим кристаллом. Кислород (в виде SiO), являясь летучей примесью, подойдя к поверхности расплава, интенсивно испаряется. Максимальное испарение происходит у стенки тигля. По мере приближения к подкристалльной области испарение уменьшается. Режим течения расплава, формируемый под влиянием естественной конвекции и вращения тигля, обеспечивает снижение N_O в кристалле, однако, приводит к большому радиальному разбросу N_O .

Углерод в расплаве кремния является слабо-летучей примесью [38, 39], а лимитирующая стадия процесса испарения — поверхностная кинетика:

$$\alpha = \gamma G \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где α — кинетический коэффициент испарения; γ — коэффициент аккомодации (вероятность того, что молекула, попадающая на поверхность, не отразится обратно); G — коэффициент распределения между газовой и жидкой фазами; m — масса молекулы.

Поскольку углерод испаряется из расплава преимущественно в виде CO, его летучесть зависит от концентрации и условий испарения сильно летучей примеси кислорода:

$$\alpha' = \left(\frac{4Df}{\pi L} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где α' — диффузионно-конвективный коэффициент испарения; D — коэффициент диффузии примеси в расплаве; f — скорость конвективного потока, поднимающегося из объема расплава и движущегося вдоль его поверхности; L — линейный размер поверхности расплава. (Формулы (1) и (2) приведены для обозначения значимых факторов, влияющих на кинетику процесса испарения (диффузионно-конвективный коэффициент испарения, коэффициент диффузии углерода в расплаве, скорость конвективного потока при испарении в вакуум, размер поверхности расплава, с которой происходит испарение и др.), управляя которыми можно влиять на интенсивность испарения углерода).

В равновесном паре над расплавом преобладают молекулы монооксидов кремния и углерода (SiO, CO). Однако практически парциальное давление CO

значительно меньше, чем SiO, так как концентрация углерода в расплаве кремния полупроводниковой чистоты всегда меньше его концентрации в насыщенном растворе ($\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Приповерхностная концентрация сильнолетучей примеси кислорода существенно меньше, чем в объеме расплава кремния. Парциальное давление CO пропорционально низкой поверхностной концентрации кислорода, чем, по существу, и обусловлено слабое испарение углерода. Таким образом, используя поток инертного газа в сочетании со специально иницируемыми конвективными потоками в расплаве, можно добиться высокой радиальной и осевой однородности распределения примесей (кислорода, легирующих элементов, углерода) и интенсифицировать испарение углерода из расплава.

Процесс выращивания монокристаллов кремния проводили на промышленных ростовых установках «Редмет-30». Задача получения монокристаллов кремния с улучшенными свойствами была решена с использованием дополнительной обдувки поверхности расплава специально направленным потоком аргона [40]. Использовались стандартные тепловые узлы под тигли диаметром 330 мм для установок выращивания.

В качестве примера реализации процесса выращивания рассмотрим получение монокристалла кремния диаметром 100 мм из тигля диаметром 330 мм, масса загрузки — 22 кг.

Использовался графитовый нагреватель сопротивления в виде правильной прямой призмы высотой 360 мм, УЭС нагревателя составляло 0,028—0,03 Ом · см. Электрическая мощность, потребляемая нагревателем, в начале выращивания — 48 кВА, в конце — 52 кВА. Подвод аргона осуществлялся в верхнюю часть ростовой камеры, откачка — через патрубок, расположенный в донной части камеры. Давление в камере в течение процесса выращивания поддерживалось на уровне 10 мм рт. ст. (1,33 кПа). Поток аргона направлялся сверху вниз, соосно с растущим кристаллом, расход газа 15—20 нл/мин. После установки тигля с кусковой загрузкой кремния внутри нагревателя на удерживающую подставку из графита камера печи вакуумировалась, подавался аргон и осуществлялся процесс плавления загрузки. После полного расплавления кремния перед началом затравливания к поверхности расплава подводилось специальное устройство, включающее сопла из термостойкого материала для подачи дополнительного потока аргона в виде струй. Отверстия в соплах имели диаметр 0,8 мм, расход аргона составлял 1,5—2,0 нл/мин. К поверхности расплава струи аргона подавались под углом 45°, а в среднюю часть свободной поверхности — между растущим кристаллом и тиглем, по «кольцу». Расстояние от отверстия в теле сопла до поверхности расплава в течение всего процесса выращивания

составляло 10—15 мм. Кристалл и тигель вращались навстречу друг другу со скоростью $\omega_{кр} = 12 \div 15$ об/мин и $\omega_{т} = 3 \div 5$ об/мин соответственно.

Использование дополнительного потока, имеющего интенсивность истечения в 10 раз меньшую, чем у основного потока, не искажает характер обтекания основным («осевым») потоком поверхности монокристалла, не нарушает «бездислокационного роста», не вызывает увеличения плотности микродефектов, что свидетельствует об отсутствии изменений температурных градиентов и термоударов, приводящих к возникновению термических напряжений в монокристалле.

На рис. 1 представлена схема устройства для осуществления выращивания в потоке аргона для разработанного процесса.

Поддача струй аргона осуществлялась из одного или нескольких сопел (до семи), расположенных по окружности на равных расстояниях друг от друга. Рост бездислокационных кристаллов протекал устойчиво. Заданный диаметр поддерживался автоматически при обеспечении постоянного уровня расплава в тигле по отношению к верхней кромке нагревателя. Процесс завершался выращиванием

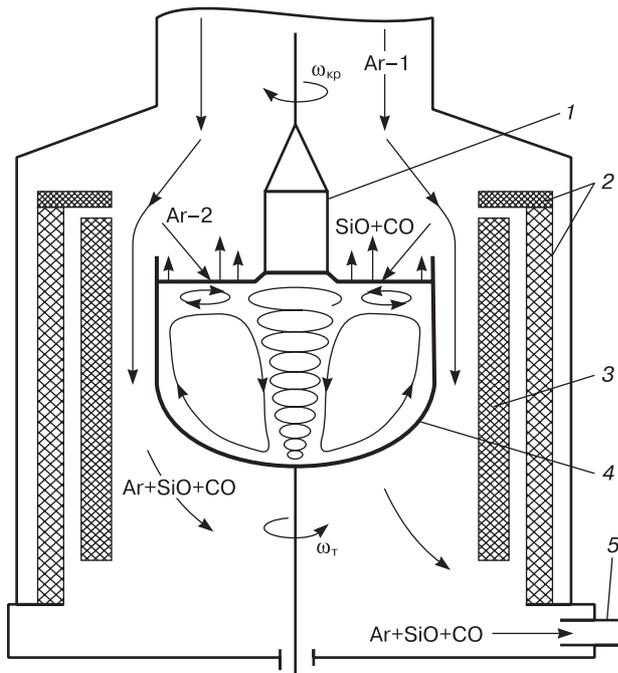


Рис. 1. Схема процесса выращивания в потоке инертного газа:
1 — растущий монокристалл; 2 — теплозащитные экраны; 3 — нагреватель сопротивления; 4 — тигель с расплавом кремния; 5 — патрубок отвода газов из ростовой камеры; Ar-1 — поток аргона, омывающий растущий кристалл (15—20 нл/мин); Ar-2 — поток аргона в виде струй (1,5—2,0 нл/мин)

Fig. 1. Schematic of single crystal growth in inert gas flow:
(1) growing single crystal, (2) heat screens, (3) resistive heater, (4) crucible with silicon melt, (5) growth chamber gas removal port, Ar-1 argon gas flow circumventing the growing crystal (15—20 nl/min), Ar-2 argon gas flow in the form of jets (1.5—2.0 nl/min)

обратного конуса. Остаток расплава в тигле составлял ~7—10 % от массы загрузки.

Результаты и их обсуждение

Выращенные монокристаллы имели высокую однородность распределения примесей как по длине, так и по поперечному сечению. Изменяя количество сопел, добивались различных номинальных значений N_O , а также характера ее осевого распределения.

В таблице представлены типичные значения концентраций кислорода (N_O), углерода (N_C) и УЭС монокристаллов диаметром 100 мм, легированных бором (марка 1А2яО₂ КДБ-10/2,5-102,5), масса загрузки — 22 кг. Монокристаллы выращены по трем различным вариантам технологии:

– вариант 1 (В1): традиционный метод выращивания в потоке инертного газа, $\omega_{кр} = 15$ об/мин, $\omega_{т} = 5$ об/мин, скорость выращивания 0,8—1,2 мм/мин, изменяющаяся по линейной программе;

– вариант 2 (В2): метод выращивания с программируемым изменением $\omega_{т}$ в соответствии с работами [20, 41];

– вариант 3 (В3): разработанный метод, использующий обдувку поверхности расплава аргоном из четырех сопел [40, 42].

При определении концентрации кислорода использовался градуировочный коэффициент $2,45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Приведенные в таблице данные измерений N_O , N_C и УЭС соответствуют трем сечениям по длине монокристаллов с указанием удаления (в мм) от места выхода монокристалла на постоянный диаметр. Измерения N_O и N_C проводились по поперечным сечениям образцов, не подвернутых технологическим термообработкам (для удаления термодоноров), а измерения УЭС — после термообработки (650 °С, 30 мин). В результате выращивания по разработанному методу наблюдается повышение однородности распределения УЭС как по длине, так и по поперечному сечению монокристалла.

Значения N_O и N_C в таблице приведены для центральной и периферийной областей сечения, а значения УЭС усреднены по данным измерений в шести точках сечения. Для лучшей демонстрации характера распределения N_C по длине и поперечному сечению монокристалла во всех трех вариантах использовалось кремниевое сырье с $N_C = (0,9 \div 1,2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Как следует из данных таблицы, используя обдувку поверхности расплава струями аргона, можно в несколько раз снизить N_C , вплоть до значений, меньших, чем в исходном сырье.

Разработанный метод позволяет получить существенно более однородное распределение кислорода по поперечному сечению и длине монокристалла по сравнению с двумя другими вариантами

Типичные значения параметров монокристаллов, выращенных по трем вариантам технологии
 [Typical parameters of single crystals grown using three process variants]

Область кристалла	$N_O \cdot 10^{-18}, \text{см}^{-3}$			$N_C \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$			УЭС, Ом · см		
	B1	B2	B3	B1	B2	B3	B1	B2	B3
Верх (20 мм):									
Центр	1,1	0,95	0,92	4,0	3,8	0,7	12,2	12,0	11,6
Периферия	0,93	0,9	0,9	3,6	4,0	0,8	11,5	11,7	11,4
Середина (300—320 мм):									
Центр	0,82	0,81	0,81	5,0	5,1	1,2	10,2	9,8	10,5
Периферия	0,72	0,78	0,78	5,1	4,6	1,1	9,8	9,4	10,3
Низ (700—800 мм):									
Центр	0,63	0,66	0,71	12,0	13,0	1,7	7,3	7,5	8,6
Периферия	0,56	0,58	0,68	11,0	11,0	1,5	6,9	6,8	8,3

выращивания. В частности, для метода программируемого изменения ω_T [20, 41] характерно увеличение радиальной неоднородности распределения N_O в нижней части монокристалла.

Использование разработанного метода позволяет на 35—40 % увеличить длину монокристалла с нормированной N_O в пределах $(8 \pm 1) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ и радиальным разбросом $N_O \leq 5 \%$.

В процессе исследований было установлено, что наилучшее распределение N_O наблюдается при обдувке из 4—7 сопел, а наибольшее снижение N_C — при обдувке из 6—7 сопел. Чтобы ограничить поступление углерода из атмосферы ростовой камеры достаточно одного сопла, при этом N_C в монокристалле примерно соответствует N_C в сырье. Для получения значения N_C , гарантированно меньшего, чем в загрузке, предпочтительнее обдувка из 7 сопел. При выращивании монокристаллов для применения в микроэлектронике не допускается использование сырья с $N_C > (0,8+1,0) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$. Поэтому, проводя очистку сырья с меньшей N_C , реально получить в монокристалле более низкие значения N_C , чем приведенные в таблице (вариант 3). Вариант наиболее интенсивной очистки от углерода в большей степени может себя оправдать для процессов, использующих более дешевое углеродсодержащее сырье, например при выращивании слитков мультикристаллического кремния для фотоэлектрических преобразователей.

Для проведения аналогичного процесса при легировании фосфором необходима корректировка количества вносимой лигатуры, так как эта примесь гораздо более летуча и имеет существенно меньший $K_{\text{эфф}}$, чем бор. Во избежание интенсивного испарения фосфора целесообразно уменьшить количество сопел до 2—3 или снизить расход потока аргона из сопел до ~1,2 нл/мин. Поскольку в случае легирования фосфором углерод интенсивнее отщепляется в жидкую фазу, чем при легировании бором [40], принятие таких мер оказывается достаточным для снижения N_C в монокристаллах, легированных фосфором.

На рис. 2—4 представлены распределения N_O по длине и поперечному сечению, а также характер распределения N_C по длине монокристаллов, выращенных по традиционному и разработанному методам (варианты 1 и 3 соответственно).

Реализация разработанного процесса выращивания приводит к улучшению однородности микро-распределения бора, что показали измерения УЭС с шагом 0,01 мм. Микро-неоднородность распределения кислорода также ниже (рис. 5). Измерения проводились на ИК-спектрометре Фурье IFS-113V фирмы Bruker (Германия) с шагом 1 мм. Диаметр сканирующего пучка составлял 0,5 мм. Установлено, что микро-неоднородность распределения кислорода по верхнему сечению составляет $\pm 20 \%$ (традиционный метод) и $\pm 6 \%$ (разработанный метод), а по нижнему сечению — ± 15 и $\pm 5 \%$ соответственно.

Управление потоками естественной и принудительной конвекции в расплаве кремния может в достаточной мере повлиять на характер распределения легирующих и фоновых примесей в

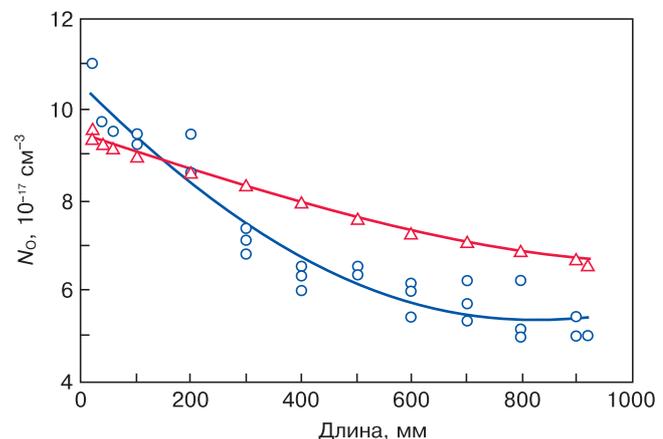


Рис. 2. Распределение концентрации кислорода по длине монокристаллов, выращенных традиционным (○) и разработанным (△) методами. Марка кремния 1A2яO₂ КДВ 10/2,5–102,5. Масса загрузки 22 кг. Измерения проводили по центру сечения

Fig. 2. Oxygen concentration distribution along crystal length for (○) conventional and (△) designed growth methods. Silicon Grade 1A2yaO₂ KDB-10/2.5–102.5, charge weight: 22 kg, measured at the center of section

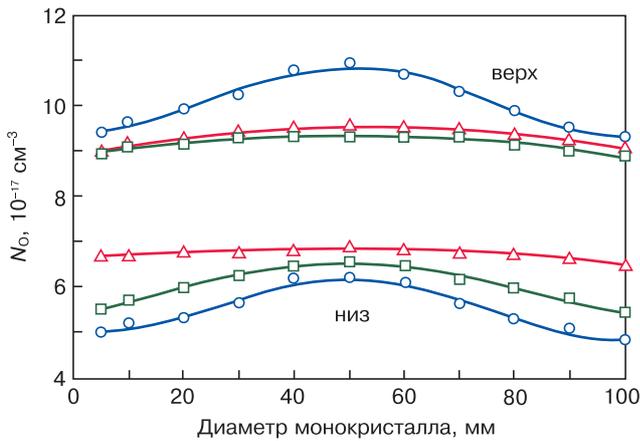


Рис. 3. Распределение кислорода по верхним и нижним поперечным сечениям монокристаллов, выращенных традиционным (○), разработанным (△) методами, а также при программируемом изменении ω_r (□). Марка кремния 1A2яO₂ КДБ10/2,5. Масса загрузки 22 кг. Удаление сечений от места выхода на постоянный диаметр: 20 мм (верх) и 800 мм (низ)

Fig. 3. Oxygen distribution in top and bottom cross-sections of single crystals grown with (○) conventional and (△) designed methods and (□) with programmable ω_c variation. Silicon Grade 1A2yaO₂ KDB-10/2.5, charge weight: 22 kg, section distances from constant crystal diameter establishment point: 20 mm (top) and 800 mm (bottom)

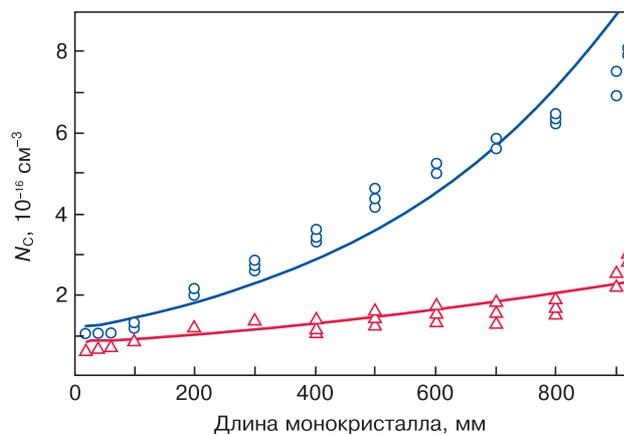


Рис. 4. Распределение концентрации углерода по длине монокристаллов, выращенных традиционным (○) и разработанным (△) методами.

Марка кремния 1A2яO₂ КДБ-10/2,5-102,5. Масса загрузки 22 кг. Измерения проводили по центру сечения. Концентрация углерода в исходном сырье (5-7) · 10¹⁶ см⁻³

Fig. 4. Carbon concentration distribution along crystal length for (○) conventional and (△) designed growth methods. Silicon Grade 1A2yaO₂ KDB-10/2.5-102.5, charge weight: 22 kg, measured at center of section, carbon concentration in charge: (5-7) · 10¹⁶ cm⁻³

монокристалле. Создание конвективных потоков, обусловленных действием изменяющихся по мере роста кристалла скорости выращивания, потоков тепловой конвекции, скорости вращения кристалла и тигля позволяет улучшить его однородность, но не всегда обеспечивает требуемый уровень концентрации и макро- и микрооднородности распределения легирующих элементов, кислорода и углерода. Использование дополнительной обдувки поверхности расплава струями аргона является достаточно эф-

фективной мерой улучшения качественных параметров монокристалла.

Тем не менее, проблема управления концентрацией кислорода, поступающего в расплав вследствие взаимодействия расплава кремния с материалом кварцевого тигля, не может быть решена без использования внешних энергетических воздействий. Выращивание в магнитном поле на существующем промышленном оборудовании [43] показало, что концентрация кислорода имеет тенденцию к снижению в пределах 1,5—2,0 раз. Однако существующие в настоящее время технологии выращивания монокристаллов в магнитном поле не обеспечивают его концентрацию менее $4 \cdot 10^{17}$ см⁻³, и дальнейшее снижение N_O без понимания реально протекающих процессов при кристаллизации и оптимизации управляющих внешних энергетических воздействий представляется проблематичным. Необходим учет межпримесного взаимодействия (обусловленного деформационными, электростатическими, химическими процессами [44]), фазовых превращений в области существования твердых и жидких растворов, электромагнитных и гравитационных эффектов, сопровождающих процесс кристаллизации, противодействия формирующейся структуры кристалла принудительным воздействиям, нарушающим процесс свободной кристаллизации (принцип Ле Шателье—Брауна) [45]. Известными проявлениями такого противодействия являются следующие:

- превалирование вклада кристаллографической ориентации при встраивании атомов кремния на фронте кристаллизации над процессами нормально-тангенциального роста [1];

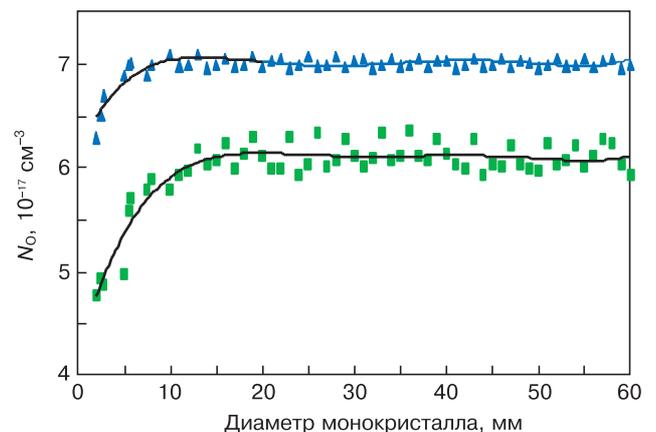


Рис. 5. Микрораспределение кислорода по поперечному сечению монокристаллов кремния, выращенных по разработанному (▲) методу и методу с программируемым изменением ω_r (■). Марка кремния 1A2яO₂ КДБ 10/2,5-102,5. Удаление сечений от места выхода на постоянный диаметр составляет 700 мм. Масса загрузки 22 кг

Fig. 5. Oxygen microdistribution in cross-sections of silicon single crystals grown (▲) using designed method and (■) with programmable ω_c variation. Silicon Grade 1A2yaO₂ KDB-10/2.5-102.5, section distances from constant crystal diameter establishment point: 700 mm, charge weight: 22 kg

– сброс внутренних упругих напряжений, возникающих при росте кристалла, за счет формирования областей с меньшей плотностью упаковки атомов [44];

– устойчивый механизм полигонизации при нарушении скоростного режима выращивания сильнелегированных монокристаллов [47, 48] и др.

Действие управляющих внешних энергетических воздействий должно быть согласованным с процессами самоорганизации системы (равновесная кристаллизация, фазовые переходы, изменение электронной структуры близлежащих атомов, изменение положения уровня Ферми при введении примеси), чтобы получить кристалл с заданными свойствами [49]. В частности, недавно обнаруженный эффект возникновения магнитного поля при вращении молекул, содержащих атомы кислорода и углерода [50], позволяет надеяться, что при встраивании атомов этих элементов в кристалл под действием внешнего магнитного поля их концентрации могут изменяться, и этим процессом можно будет управлять.

Заключение

Разработан метод выращивания с использованием дополнительной обдувки поверхности расплава струями аргона. Выращенные монокристаллы имеют протяженность участка с $N_O = (8 \pm 1) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и радиальным разбросом $N_O \leq 5\%$ на 35–40 % большую, чем полученные по традиционному методу Чохральского или при программированном изменении скорости вращения тигля.

Установлено, что использование дополнительной обдувки позволяет уменьшить N_C в монокристаллах вплоть до значений, меньших, чем в исходном сырье.

Показано, что выращенные по разработанному методу монокристаллы имеют более высокую (в пределах 5–6 %) микрооднородность распределения легирующих элементов и кислорода.

Дальнейшее решение проблемы выращивания высокооднородных монокристаллов с гарантируемыми свойствами потребует согласованности внешних энергетических воздействий с энергиями атомов кристаллизующего вещества и учета вклада процесса самоорганизации системы.

Библиографический список

- Критская Т. В. Современные тенденции получения кремния для устройств электроники: монография. Запорожье: Изд-во ЗГИА, 2013. 353 с.
- Тасит Мурки. Закон Мура против наночипов. URL: <http://subscribe.ru/archive/comp.news.ixbt/201111/02111527.html>
- Mozer A. P. Silicon wafer technology. Status and outlook at the millennium and a decade beyond // *Solid State Phenomena*. 1999. V. 69–70. P. 1–12. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.69-70.1
- Фистуль В. И. Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями. М.: Металлургия, 1992. 240 с.

- Barraclough K. G. Oxygen in Czochralski silicon for ULSI // *J. Cryst. Growth*. 1990. V. 99, Iss. 1–4, Pt 2. P. 654–664. DOI: 10.1016/S0022-0248(08)80002-4
- Monkowski J. R. Gettering processes for defect control // *Solid State Technology*. 1981. V. 24, N 7. P. 44–51.
- Петлицкий А. Н., Пономарь В. Н., Тарасик М. И., Янченко А. М. Формирование воспроизводимого геттера в кремнии // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 1987. № 5. С. 50–54.
- Петлицкий А. Н. Особенности геттерирования примесей в кислородсодержащем кремнии: автореф. дисс. к. ф.-м. н. Минск, 2004. 21 с.
- Voronkov V. V., Falster R. Grown-in microdefects, residual vacancies and oxygen precipitation bands in Czochralski silicon // *J. Cryst. Growth*. 1999. V. 204, Iss. 4. P. 464–474. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00202-X
- Ravi K. V. Materials quality and materials cost. Are they on a collision course? // *Solid State Phenomena*. 1999. V. 69–70. P. 103–110. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.69-70.103
- Puzanov N. I., Eidenzon A. M. Selective interaction of twin boundaries with vacancies and self-interstitials in dislocation-free Si tetra-crystals // *J. Cryst. Growth*. 1997. V. 178, Iss. 4. P. 459–467. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00005-5
- Дашевский М. Я. Особенности технологии выращивания совершенных и однороднолегированных монокристаллов кремния // *Научн. шк. моск. гос. ин-та стали и Сплавов: 75 лет: Становление и развитие*. М.: Изд-во МИСиС, 1997. С. 462–468.
- Технология полупроводникового кремния / Под ред. Э. С. Фалькевича. М.: Металлургия, 1992. 408 с.
- Мевиус В. И., Пульнер Э. О. Исследование течения расплава кремния в плавающем тигле // *Цветные металлы*. 1985. № 9. С. 56–58.
- Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа, 1990. 424 с.
- Pat. 4040895 (США). Control oxygen in silicon crystals / W. J. Patrick, W. A. Westdorp, 1977.
- Везуб Н. А., Леднев А. К., Мьяльдун А. З., Полежаев В. И., Простомолотов А. И. Физическое моделирование конвективных процессов при выращивании кристаллов методом Чохральского // *Кристаллография*. 1999. Т. 44, № 6. С. 1125–1131.
- Везуб Н. А., Жариков Е. В., Мьяльдун А. З., Простомолов А. И. Анализ воздействия низкочастотных вибраций на температурные пульсации в расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского // *Кристаллография*. 1996. Т. 41, № 2. С. 354–361.
- Любалин М. Д. Влияние параметров процесса получения полупроводниковых кристаллов методом Чохральского на температуру расплава и газа вблизи фронта кристаллизации // *Цветные металлы*. 1987. № 3. С. 66–68.
- Pat. 2077615 (РФ). Способ выращивания монокристаллов кремния / З. А. Сальник, Ю. А. Микляев, 1997.
- Software for optimization and process development of crystal growth from melt and solution. URL: www.str-soft.com
- Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир, 1991. 149 с.
- Бердников В. С., Винокуров В. А., Винокуров В. В., Гапонов В. А. Влияние режимов конвективного теплообмена в системе тигель — расплав — кристалл на форму фронта кристаллизации в методе Чохральского // *Тепловые процессы в технике*. 2011. Т. 3, № 4. С. 177–186.
- Ши Д. Численные методы в задачах теплообмена. М.: Мир, 1988. 544 с.
- Kobeleva S. P., Anfimov I. M., Berdnikov V. S., Kritskaya T. V. Possible causes of electrical resistivity distribution inhomogeneity in Czochralski grown single crystal silicon // *Modern Electronic Materials*. 2019. V. 5, Iss. 1. P. 27–32. DOI: 10.3897/jmoem.5.146315
- Gelfgat Yu. M. Rotating magnetic fields as a means to control the hydrodynamics and heat/mass transfer in the processes of bulk single crystal growth // *J. Cryst. Growth*. 1999. V. 198–199. Pt. 1. P. 165–165. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)01192-0
- Pat. 6156119 (США). Silicon single crystals and method for producing the same / H. Ryoji, J. Kouichi, O. Tomohiko, 1998.
- Pat. 6113688 США. Process for producing single crystal / K. Souroku, J. Makoto. 2000.
- Ткачева Т. М., Горин С. О., Лаптев А. В. и др. Примесная неоднородность и структура бесдислокационных монокристаллов

кремния, выращенных методом Чохральского в магнитном поле // Свойства легированных полупроводниковых материалов: Сб. научн. тр. М.: Наука, 1990. С. 127—131.

30. Handbook of semiconductor silicon technology / Ed. by W. C. O'Mara, R. B. Herring, L. P. Hunt. Park Ridge (New Jersey): NOYES Publications, 1990. 795 p.

31. Туровский Б. М. Влияние вращения тигля с расплавом на содержание кислорода в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского // Научные труды Гиредмета. Т. 25. М.: Металлургия, 1969. С. 113—116.

32. Evstratov I. Yu., Kalaev V. V., Nabokov V. N., Zhmakin A. I., Makarov Yu. N., Abramov A. G., Ivanov N. G., Rudinsky E. A., Smirnov E. M., Lowry S. A., Dornberger E., Virbulis J., Tomzig E., Ammon W. V. Global model of Czochralski silicon growth to predict oxygen content and thermal fluctuations at the melt-crystal interface // Microelectronic Engineering. 2001. V. 56, Iss. 1–2. P. 139—142. DOI: 10.1016/S0167-9317(00)00516-5

33. Kalaev V. V. Combined effect of DC magnetic fields and free surface stresses on the melt flow and crystallization front formation during 400 mm diameter Si Cz crystal growth // J. Cryst. Growth. 2007. V. 303, Iss. 1. P. 203—210. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.11.345

34. Chen J.-C., Guo P.-C., Chang C.-H., Teng Y.-Y., Hsu C., Wang H.-M., Liu C.-C. Numerical simulation of oxygen transport during the Czochralski silicon crystal growth with a cusp magnetic field // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 888—894. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.10.040

35. Chartier C. P., Sibley C. B. Czochralski silicon crystal growth at reduced pressures // Solid State Technology. 1975. V. 8, N 2. P. 31—33.

36. Заявка 2548046 (ФРГ). Verfahren zur Herstellung einkristalliner Siliciumstäbe // Wacker-Chemitronic Ges. für Elektronik-Grundstoffe mbH; aut. Stock H., Ellbrunner A. Anm. 27.10.75; Off. 28.04.77. МКИ: B01j 17/18

37. Xin Liu, Hirofumi Harada, Yoshiji Miyamura, Xue-feng Han, Satoshi Nakano, Shin-ichi Nishizawa, Koichi Kakimoto. Numerical analyses and experimental validations on transport and control of carbon in Czochralski silicon crystal growth // J. Cryst. Growth. 2018. V. 499. P. 8—12. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.07.020

38. Liu X., Nakano S., Kakimoto K. Development of carbon transport and modeling in Czochralski silicon crystal growth // Cryst. Res. Technol. 2017. V. 52, Iss. 1. P. 1600221(11 pp.). DOI: 10.1002/crat.201600221

39. Torbjörn Carlberg. A quantitative model for carbon incorporation in Czochralski silicon melts // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130, N 1. P. 168—171. DOI: 10.1149/1.2119648

40. Критская Т. В. Свойства монокристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского, при управлении потоками поверхностного тепло-массопереноса // Теория и практика металлургии. 2005. № 4—5. С. 79—83.

41. Пат. 2076909 (РФ). Способ выращивания монокристаллов кремния / З. А. Сальник, Ю. А. Микляев. 1997.

42. А. с. 327429 СССР. Способ получения монокристаллов кремния / В. Е. Бевз, Н. Н. Данилейко, А. И. Голубов, Т. В. Критская, Б. Л. Шкляр, Э. С. Фалькевич. 1990.

43. PVA TePla AG Germany. Crystal Growing Systems: Concept GmbH & Co. URL: www.pvatepla.com

44. Фистуль В. И. Взаимодействие примесей в полупроводниках. М.: Наука, 1999. 318 с.

45. Васильев А. В., Баранов А. И. Дефектно-примесные реакции в полупроводниках. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 256 с.

46. Фрицлер К. Б. Формирование огранки и кристаллической структуры кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2012. 149 с.

47. Критская Т. В., Головкин О. П. Деформационное дефектообразование в процессе роста монокристаллов кремния по методу Чохральского // Металлургия. Труды запорожской государственной инженерной академии. Запорожье: ЗГИА, 2003. Вып. 7. С. 64—66.

48. Головкин О. П., Критская Т. В., Куцев М. В. Образование поликристаллической области в сильнолегированных монокристаллах кремния // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2001. № 4. С. 38—40.

49. Критская Т. В., Журавлев В. Н. Гипотеза протекания процесса выращивания монокристаллов с аналитически прогнозируемыми электрофизическими параметрами // Тезисы докладов международной конференции «Кремний-2016». Новосибирск, 2016. С. 91.

50. Земля. Хроники жизни: Вращение молекулы впервые сняли на видео. URL: http://earth-chronicles.ru/news/2019-07-30-130983

Статья поступила в редакцию 30 октября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 158—167. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-158-167

Opportunity to use inert gas flow for control of qualitative characteristics of the grown silicon single crystals

T. V. Kritskaya^{1,§}, V. N. Zhuravlev², V. S. Berdnikov³

¹ *Engineering Institute of Zaporizhzhya National University, 226 Soborny Ave., Zaporizhzhia 69006, Ukraine*

² *Zaporozhye Machine-Building Design Bureau Progress State Enterprise named after Academician A.G. Ivchenko, 2 Ivanova Str., Zaporizhzhia 69068, Ukraine*

³ *Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1 Academician Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russia*

Abstract. The process of growing silicon single crystals by the Czochralski method has been improved, which involves the use of two argon streams. 1st, the main flow, 15—20 nl/min, is directed from top to bottom along the growing single crystal. It captures the reaction products of the melt with a quartz crucible (mainly SiO), removes them from the chamber through a nozzle in the lower part of the chamber and provide dislocation-free single crystals from large loads. Similar processes are known and widely used in world practice since the 1970s. 2nd, additional flow, 1.5—2 nl/min, is directed at an angle

Information about authors:

Tatyana V. Kritskaya^{1,§}: Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department (krytskaja2017@gmail.com); **Vladimir N. Zhuravlev**²: Dr. Sci. (Eng.), Chief of Sector (ws50@i.ua); **Vladimir S. Berdnikov**³: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Header of Laboratory (berdnikov@itp.nsc.ru)

§ Corresponding author

of 45° to the surface of the melt in the form of jets from nozzles arranged in a ring. This flow initiates the formation of a region of turbulent melt flow, which isolates the crystallization front from convective flows enriched with oxygen, and also enhances the evaporation of carbon from the melt. It is confirmed that the oxygen evaporated from the melt (in the form of SiO) is a «transport» for non-volatile carbon. Carrying out industrial processes showed that the carbon content in the grown single crystals can be significantly reduced, up to values smaller than in the feedstock. In single crystals grown using two argon streams, an increased macro- and micro-uniformity of the oxygen distribution, a significantly larger crystal length with a given, constant oxygen concentration, were also recorded. Achieving a carbon concentration of 5 to 10 times less than in the feedstock is possible with small amounts of argon for melting (15–20 nl/min compared to 50–80 nl/min used in conventional processes). The use of an additional argon flow, which has an outflow intensity 10 times lower than that of the main flow, does not distort the nature of the flow around the single crystal surface (“axial”), does not disrupt the growth of a dislocation-free single crystal, does not increase the density of microdefects, which indicates the absence of changes in temperature gradients and thermal shock leading to thermal stresses in a single crystal.

Keywords: Czochralski method, silicon melt, single crystal, argon, main, additional flows, jets, uniformity, oxygen, carbon

References

1. Kritskaya T. V. *Sovremennye tendentsii polucheniya kremniya dlya ustroystv elektroniki* [Current trends in the production of silicon for electronic devices]. Zaporozhye: Izd-vo ZGIA, 2013, 353 p. (In Russ.)
2. Tasit Murki. *Zakon Mura protiv nanomerov* [Moore's law against nanomeres]. (In Russ.). URL: <http://subscribe.ru/archive/comp.news.ixbt/201111/02111527.html>
3. Mozer A. P. Silicon wafer technology. Status and overlook at the millennium and a decade beyond. *Solid State Phenomena*, 1999, vol. 69–70, pp. 1–12. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.69-70.1
4. Fistul V. I. *Fizika i materialovedenie poluprovodnikov s glubokimi urovnyami* [Physics and materials science of semiconductors with deep levels]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 240 p. (In Russ.)
5. Barraclough K. G. Oxygen in Czochralski silicon for ULSI. *J. Cryst. Growth*, 1990, vol. 99, no. 1–4, pt 2, pp. 654–664. DOI: 10.1016/S0022-0248(08)80002-4
6. Monkowski J. R. Gettering processes for defect control. *Solid State Technology*, 1981, vol. 24, no. 7, pp. 44–51.
7. Petlitsky A. N., Ponomar V. N., Tarasik M. I., Yanchenko A. M. Formation of a reproducible getter in silicon. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1987, no. 5, pp. 50–54. (In Russ.)
8. Petlitsky A. N. *Osobennosti getterirovaniya primesei v kislorodsoderzhashchem kremnii* [Features of the gettering of impurities in oxygen-containing silicon]. Summary Diss. Cand. Sci. (Phys.-Math). Minsk, 2004, 21 p. (In Russ.)
9. Voronkov V. V., Falster R. Grown-in microdefects, residual vacancies and oxygen precipitation bands in Czochralski silicon. *J. Cryst. Growth*, 1999, vol. 204, no. 4, pp. 464–474. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00202-X
10. Ravi K. V. Materials quality and materials cost. Are they on a collision course? *Solid State Phenomena*, 1999, vol. 69–70, pp. 103–110. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.69-70.103
11. Puzanov N. I., Eidenzon A. M. Selective interaction of twin boundaries with vacancies and self-interstitials in dislocation-free Si tetracrystals. *J. Cryst. Growth*, 1997, vol. 178, no. 4, pp. 459–467. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00005-5
12. Dashevskii M. Ya. Osobennosti tekhnologii vyrashchivaniya sovershennykh i odnorodnolegirovannykh monokristallov kremniya [Features of the technology of growing perfect and uniformly doped silicon single crystals]. *Nauchn. shk. mosk. gos. in-ta stali i Splavov: 75 let: Stanovlenie i razvitie*. Moscow: Izd-vo MISiS, 1997, pp. 462–468. (In Russ.)
13. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya* [Technology of semiconductor silicon]. Ed. E. S. Falkevich. Moscow: Metallurgiya, 1992, 408 p. (In Russ.)
14. Mevius V. I., Pulner E. O. Investigation of the flow of silicon melt in a floating crucible. *Tsvetnye metally*, 1985, no. 9, pp. 56–58. (In Russ.)
15. Tairov Yu. M., Tsvetkov V. F. *Tekhnologiya poluprovodnikovykh i dielektricheskikh materialov* [Technology of semiconductor and dielectric materials]. Moscow: Vysshaya shkola, 1990, 424 p. (In Russ.)
16. Patent 4040895 (USA). Control oxygen in silicon crystals. W. J. Patrick, W. A. Westdorp, 1977.
17. Verezub N. A., Lednev A. K., Myaldun A. Z., Polezhaev V. I., Prostomolotov A. I. Physical modeling of convective processes during crystal growth by the Czochralski method. *Kristallografiya*, 1999, vol. 44, no. 6, pp. 1125–1131. (In Russ.)
18. Verezub N. A., Zharikov E. V., Myaldun A. Z., Prostomolotov A. I. Analysis of the effect of low-frequency vibrations on temperature pulsations in a melt during crystal growth by the Czochralski method. *Kristallografiya*, 1996, vol. 41, no. 2, pp. 354–361. (In Russ.)
19. Lyubalin M. D. Effect of parameters of the process of obtaining semiconductor crystals by the Czochralski method on the temperature of the melt and gas near the crystallization front. *Tsvetnye metally*, 1987, no. 3, pp. 66–68. (In Russ.)
20. Patent 2077615 (RF). *Sposob vyrashchivaniya monokristallov kremniya* [A method of growing silicon single crystals]. Z. A. Salnik, Yu. A. Miklyaev, 1997.
21. Software for optimization and process development of crystal growth from melt and solution. URL: www.str-soft.com
22. Müller G. Crystal growth from the melt. Convection and heterogeneity. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1988, 138 p.
23. Berdnikov V. S., Vinokurov V. A., Vinokurov V. V., Gaponov V. A. The influence of convective heat transfer regimes in a crucible-melt-crystal system on a shape of the solidification front in Czochralski method. *Teplovyte protsessy v tekhnike = Thermal Processes in Engineering*, 2011, vol. 3, no. 4, pp. 177–186. (In Russ.)
24. Shi D. *Chislennyye metody v zadachakh teploobmena* [Numerical methods in heat transfer problems]. Moscow: Mir, 1988, 554 p. (In Russ.)
25. Kobeleva S. P., Anfimov I. M., Berdnikov V. S., Kritskaya T. V. Possible causes of electrical resistivity distribution inhomogeneity in Czochralski grown single crystal silicon. *Modern Electronic Materials*, 2019, vol. 5, no. 1, pp. 27–32. DOI: 10.3897/j.moem.5.146315
26. Gelfgat Yu. M. Rotating magnetic fields as a means to control the hydrodynamics and heat/mass transfer in the processes of bulk single crystal growth. *J. Cryst. Growth*, 1999, vol. 198–199, pt 1, pp. 165–165. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)01192-0
27. Patent 6156119 (USA). Silicon single crystals and method for producing the same. H. Ryoji, J. Kouichi, O. Tomohiko, 1998.
28. Patent 6113688 (USA). Process for producing single crystal. K. Souroku, J. Makoto, 2000.
29. Tkacheva T. M., Gorin S. O., Laptev A. V. et al. Impurity heterogeneity and structure of dislocation-free silicon single crystals grown by the Czochralski method in a magnetic field. *Svoistva legirovannykh poluprovodnikovykh materialov* [Properties of doped semiconductor materials]. Moscow: Nauka, 1990, pp. 127–131. (In Russ.)
30. Handbook of semiconductor silicon technology. Ed. by W. C. O'Mara, R. B. Herring, L. P. Hunt. Park Ridge (New Jersey): NOYES Publications, 1990, 795 p.
31. Turovskii B. M. The effect of rotation of a crucible with a melt on the oxygen content in silicon crystals grown by the Czochralski method. *Nauchnye trudy Giredmeta* [Scientific works of Giredmet]. Vol. 25. Moscow: Metallurgiya, 1969, pp. 113–116. (In Russ.)
32. Evstratov I. Yu., Kalaev V. V., Nabokov V. N., Zhmakin A. I., Makarov Yu. N., Abramov A. G., Ivanov N. G., Rudinsky E. A., Smirnov E. M., Lowry S. A., Dornberger E., Virbulis J., Tomzig E., Ammon W. V. Global model of Czochralski silicon growth to predict oxygen content and thermal fluctuations at the melt-crystal interface. *Microelectronic Engineering*, 2001, vol. 56, no. 1–2, pp. 139–142. DOI: 10.1016/S0167-9317(00)00516-5
33. Kalaev V. V. Combined effect of DC magnetic fields and free surface stresses on the melt flow and crystallization front formation

during 400 mm diameter Si Cz crystal growth. *J. Cryst. Growth*, 2007, vol. 303, no. 1, pp. 203—210. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.11.345

34. Chen J.-C., Guo P.-C., Chang C.-H., Teng Y.-Y., Hsu C., Wang H.-M., Liu C.-C. Numerical simulation of oxygen transport during the Czochralski silicon crystal growth with a cusp magnetic field. *J. Cryst. Growth*, 2014, vol. 401, pp. 888—894. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.10.040

35. Chartier C. P., Sibley C. B. Czochralski silicon crystal growth at reduced pressures. *Solid State Technology*, 1975, vol. 8, no. 2, pp. 31—33.

36. Application 2548046 (Germany). Verfahren zur Herstellung einkristalliner Siliciumstäbe. Wacker-Chemitronic Ges. für Elektronik-Grundstoffe mbH, H. Stock, A. Ellbrunner.

37. Xin Liu, Hirofumi Harada, Yoshiji Miyamura, Xue-feng Han, Satoshi Nakano, Shin-ichi Nishizawa, Koichi Kakimoto. Numerical analyses and experimental validations on transport and control of carbon in Czochralski silicon crystal growth. *J. Cryst. Growth*, 2018, vol. 499, pp. 8—12. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.07.020

38. Liu X., Nakano S., Kakimoto K. Development of carbon transport and modeling in Czochralski silicon crystal growth. *Cryst. Res. Technol.*, 2017, vol. 52, no. 1, p. 1600221(11 pp). DOI: 10.1002/crat.201600221

39. Torbjörn Carlberg. A quantitative model for carbon incorporation in Czochralski silicon melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, no. 1, pp. 168—171. DOI: 10.1149/1.2119648

40. Kritskaya T. V. Properties of silicon single crystals grown by the Czochralski method in controlling flows of surface heat and mass transfer. *Teoriya i praktika metallurgii*, 2005, no. 4—5, pp. 79—83. (In Russ.)

41. Patent 2076909 (RF). *Sposob vyrashchivaniya monokristallov kremniya* [A method of growing silicon single crystals]. Z. A. Salnik, Yu. A. Miklyaev, 1997.

42. Certificate of authorship 327429 (USSR). *Sposob polucheniya monokristallov kremniya* [A method of obtaining silicon single crystals] V. E. Bevz, N. N. Danileiko, A. I. Golubov, T. V. Kritskaya, B. L. Shklyar, E. S. Falkevich, 1990.

43. PVA TePla AG Germany. *Crystal Growing Systems: Contigo Concept GmbH & Co.* URL: www.pvatepla.com

44. Fistul V. I. *Vzaimodeistvie primesei v poluprovodnikakh* [Interaction of impurities in semiconductors]. Moscow: Nauka, 1999, 318 p. (In Russ.)

45. Vasiliev A. V., Baranov A. I. *Defektno–primesnye reaktsii v poluprovodnikakh* [Defective–impurity reactions in semiconductors]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2001, 256 p. (In Russ.)

46. Fritzler K. B. *Formirovanie ogranki i kristallicheskoj struktury kremniya, vyrashchennogo metodom bestigel'noi zonnoi plavki* [The formation of the faceting and crystalline structure of silicon grown by the crucibleless zone melting method]. Diss. Cand. Sci. (Phys.–Math). Novosibirsk, 2012, 149 p. (In Russ.)

47. Kritskaya T. V., Golovko O. P. Deformation defect formation during the growth of silicon single crystals by the Czochralski method. *Metallurgy. Proceedings of the Zaporizhzhya State Engineering Academy*. Zaporozhye: ZGIA, 2003, no. 7, pp. 64—66. (In Russ.)

48. Golovko O. P., Kritskaya T. V., Kutsev M. V. Formation of a polycrystalline region in heavily doped silicon single crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2001, no. 4, pp. 38—40. (In Russ.)

49. Kritskaya T. V., Zhuravlev V. N. Hypothesis of the process of growing single crystals with analytically predicted electrophysical parameters. *Tezisy dokladov mezhdunarodnoi konferentsii «Kremnii–2016» = Abstracts of the International Conference «Silicon–2016»*. Novosibirsk, 2016, p. 91. (In Russ.)

50. Earth. *Chronicles of Life: The rotation of the molecule was first filmed.* (In Russ). URL: <http://earth-chronicles.ru/news/2019-07-30-130983>

Received October 30, 2019

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 168—178.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-168-178

УДК 535.321.9

Многоугловые спектрофотометрические методы отражения для определения коэффициентов преломления

© 2019 г. Е. В. Забелина[§], Н. С. Козлова, Ж. А. Гореева, В. М. Касимова

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

Аннотация. Рассмотрены особенности разработки и применения методик выполнения измерений коэффициентов преломления, основанных на многоугловых спектрофотометрических методах отражения. Описано влияние формы, размеров и обработки поверхности образцов на их спектральные зависимости отражения. Показана возможность определения коэффициентов преломления двумя спектрофотометрическими методами: по спектру отражения от одной грани при малом угле падения света, близком к нормальному, и методом отражения при падении света при угле Брюстера. Метод отражения при угле падения, близком к нормальному, может применяться в случае непоглощающего образца, который характеризуется коэффициентом экстинкции не превышающим (10^{-6} — 10^{-4}). Этот метод является «экспресс-методом», поскольку позволяет сразу получать дисперсионную зависимость коэффициента преломления. Метод позволяет измерять дисперсионные зависимости коэффициентов преломления для образцов, форма которых исключает многократные отражения: пластин с одной шлифованной стороной; пластин большой толщины, полированных с двух сторон; призм или пластин с неплоскопараллельными гранями. При измерении по методу Брюстера не предъявляются требования к значению коэффициента экстинкции образца (поглощению), можно использовать образцы любой формы, в том числе, полированные с двух сторон пластины малой толщины. Однако получаемые значения коэффициентов преломления дискретны, требуется накопление большого массива результатов измерений. Определена точность измерений обоих методов, которая составляет $\Delta = \pm 0,001$ при доверительной вероятности $P = 0,95$. Применимость спектрофотометрических методик измерения показана для образцов гадолиний–алюминий–галлиевого граната, относящегося к кристаллам кубической сингонии и характеризующегося наличием одного коэффициента преломления. Показано, что значения коэффициентов преломления, полученные данными методами, хорошо соотносятся в пределах точности измерений.

Ключевые слова: многоугловые спектрофотометрические методы отражения, спектральные зависимости отражения, s -поляризация, p -поляризация, коэффициент экстинкции, угол Брюстера, коэффициент преломления

Введение

Известно, что в качестве оптических сред для различных типов лазеров могут использоваться материалы в разных агрегатных состояниях: твердые, жидкие, газообразные. Однако в подавляющем большинстве они являются твердотельными. Это или кристаллы, или стекла. Широкая группа таких материалов — сцинтилляторы, применяющиеся в качестве детекторов для медицинской диагностики, в атомной физике, космических исследованиях и т. д. [1—3].

В настоящее время требования к качеству кристаллов, используемых в лазерных и сцинтилляционных средах, исключительно высоки. Наряду с требованиями, предъявляемыми к рабочим характеристикам кристаллических элементов [4—10] (например, высокий световыход и быстрота времени

Забелина Евгения Викторовна[§] — канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер, e-mail: zabelina.ev@misis.ru; **Козлова Нина Семеновна** — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kozlova_nina@mail.ru; **Гореева Жанна Анатольевна** — ведущий инженер, goreeva_j@mail.ru; **Касимова Валентина Маратовна** — аспирант, e-mail: kasimovavalaya@mail.ru

[§] Автор для переписки

реагирования в случае сцинтилляционных применений), предъявляются жесткие требования к их оптическому совершенству. Кристаллические рабочие элементы не должны содержать твердых или газообразных частиц, границ блоков, трещин, при этом должны быть чрезвычайно однородными. Так, градиенты коэффициентов преломления лазерных сред не должны превышать 10^{-4} — 10^{-6} см $^{-1}$ [9], а показатель ослабления, характеризующий оптическое качество кристаллов-сцинтилляторов, не должен превышать 0,01 см $^{-1}$ [10], причем требования к процессам измерений повышаются постоянно.

Важнейшими оптическими характеристиками всех оптических материалов являются коэффициент (показатель) преломления и коэффициент поглощения. В этом случае необходимо определиться с терминологией.

В соответствии с ГОСТ 8.654–2016 «Государственная система обеспечения единства измерений. Фотометрия. Термины и определения» [11], к коэффициентам относятся безразмерные величины, рассчитываемые как отношение величин, а к показателям – размерные величины, обратные расстоянию, на котором величина уменьшается в e или 10 раз. Согласно работе [12], коэффициент поглощения A и показатель поглощения α существенно различны. Так, коэффициент поглощения A является безразмерной величиной и определяется как отношение величины поглощенного потока света $I_{\text{полг}}$ к величине упавшего потока света I_0 на тело по формуле

$$A = I_{\text{полг}}/I_0. \quad (1)$$

В то время как показатель поглощения α определяется по закону Бугера степенной функцией [12]

$$I = I_0 \exp(\alpha_\lambda l), \quad (2)$$

где α_λ — показатель поглощения, см $^{-1}$; l — толщина поглощающего слоя, см.

Преломление n определяется как безразмерное соотношение скорости распространения света в первой среде c_1 к скорости распространения света во второй среде c_2 [13] или отношением синусов угла падения φ к синусу угла преломления χ на границе раздела этих сред [13, 14]:

$$n = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\sin \varphi}{\sin \chi}. \quad (3)$$

Следовательно, величина n является коэффициентом преломления, а не показателем преломления.

Неоднозначность в определении термина, «показатель» или «коэффициент» преломления, который задается в соответствии с формулой (3),

мы наблюдаем в ряде работ [13—32]: в одной части работ используется термин «показатель преломления», в другой — «коэффициент преломления». В работе [12] величина задается как «показатель (коэффициент) преломления». В нашей работе мы используем термин «коэффициент преломления».

Для измерения таких характеристик необходимы соответствующее измерительное оборудование, разработка методик выполнения измерений (МВИ), а также создание стандартных образцов. Это все позволит уверенно получать достоверные результаты.

При проведении измерений коэффициентов преломления и их дисперсий с повышенной точностью требования к качеству измеряемых образцов, средствам и условиям измерения должны устанавливаться в зависимости от конкретного объекта и цели измерения с учетом особенностей используемого прибора и заданной погрешности. Метод измерения коэффициента преломления следует выбирать в зависимости от предельной погрешности измерений и технико-экономической целесообразности выполнения требований к изготовлению образца для измерений, установленных для каждого метода (ГОСТ 28869–90) [33].

Методы измерения коэффициентов преломления давно известны и достаточно хорошо описаны [14, 33, 34]. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. В частности, гониометрические методы позволяют получать значения коэффициентов преломления с точностью до пятого знака после запятой. Однако требуется изготовление трехгранной призмы с размерами рабочих граней не менее 30×50 мм 2 , предъявляются жесткие требования к вертикальности этих граней и качеству их полировки, а сам образец должен характеризоваться высоким оптическим качеством [33]. Подобные требования не всегда достижимы в силу ряда причин. В частности, в ходе поисковых исследований получают небольшое количество материала, изготовление из которого образцов требуемого размера и качества может оказаться невозможным. Механические характеристики материалов и их анизотропия также могут затруднить изготовление образца с требуемыми параметрами и увеличить стоимость его изготовления.

Появление современных спектрофотометров с различными приставками, в том числе угловыми, предполагает возможность применения новых физических методов для измерения коэффициентов преломления, таких как метод Брюстера и метод отражения при угле падения, близким к нормальному (R_0) [35, 36]. Описание подобных методик, их возможности и особенности малоизвестны.

В связи с этим освоение новых возможностей современного спектрофотометрического оборудования, разработка современных МВИ и оснащение

стандартными образцами являются актуальными задачами.

Ниже приведены результаты вычисления коэффициентов преломления сцинтилляционного кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (**GAGG : Ce**), выполненные на основании экспериментальных результатов измерения спектрально-угловых зависимостей отражения при углах падения, равных углу Брюстера, и малых углах падения, близких к нормальным.

Образцы и методы исследования

Для получения спектральных зависимостей отражения с дальнейшим пересчетом на коэффициенты преломления требуется проведение многоугловых спектрофотометрических измерений. Такие измерения могут быть проведены на спектрофотометре типа Cary-5000 фирмы Agilent Technologies, который предназначен для работы в диапазоне длин волн 175—3300 нм. Спектрофотометр Cary-5000 оснащен приставками, позволяющими измерять интенсивность отраженного света: универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory) и приставкой для измерения зеркального отражения света VASRA (Variable Angle Specular Reflectance Accessory). В приставке UMA реализована схема, состоящая из неподвижного источника света, предметного столика, который вращается на 360° , и независимого детектора, перемещающегося вокруг предметного столика в горизонтальной плоскости в диапазоне углов $\theta = 6+350^\circ$. Такая схема позволяет измерять оптические характеристики образцов при разной поляризации падающего света и разном угле падения света на поверхность в одной и той же области образца.

В работе в качестве исследуемого материала для отработки методик использовали образцы из монокристаллов **GAGG : Ce**, предоставленные АО «Фомос-Материалы». Образцы представляют собой полированную с двух сторон пластину толщиной $d \approx 0,2$ см и полированный с двух сторон образец с клинообразной частью. Выбор материала обусловлен тем, что **GAGG : Ce** относится к кристаллам кубической сингонии с пространственной группой симметрии $Ia3d$ [2, 6, 7]. Следовательно, у такого материала только один коэффициент преломления.

При использовании разработанного метрологического комплекса непрерывно проводится контроль достоверности и стабильности получаемых экспериментальных данных по аттестованным значениям измеряемых параметров стандартных образцов предприятия (**СОП**) [37]. Например, опыт применения **СОП** в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» рассмотрен в работе [38].

Результаты и их обсуждение

Ниже рассмотрены особенности разработки и дальнейшего применения МВИ коэффициентов преломления, основанных на многоугловых спектрофотометрических методах отражения.

Оптическое явление, при котором падение светового потока из соответствующей среды (первой) на границу раздела с другой средой (второй) приводит к взаимодействию данного излучения с веществом и появлению вторичной световой волны, направленной в первую среду, называется отражением. Согласно многочисленным литературным источникам (см., например, работы [16, 28, 29]), отражение бывает зеркальным, диффузным и смешанным. Коэффициент зеркального отражения света R , который характеризует мощность отраженной волны, может быть определен по формуле (в случае отражения от одной грани) [30, 39]

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}, \quad (4)$$

где κ — коэффициент экстинкции.

Если на границе двух сред свет меняет направление своего распространения, то часть световой энергии возвращается в первую среду, т. е. происходит отражение света. Если вторая среда прозрачна, то свет частично может пройти через границу сред, как правило, также меняя при этом направление распространения: происходит его преломление. Данное явление характеризуется коэффициентом преломления. Коэффициент преломления является макроскопической характеристикой среды, которая теряет смысл в случае толщины образцов, сравнимой с атомными размерами, так как среда перестает рассматриваться как непрерывная [12]. Значение коэффициента преломления зависит от природы вещества, температуры и длины световой волны, при которой проводят его определение.

Так как коэффициент преломления n является фундаментальной оптической характеристикой материала, существует потребность его точного определения и, следовательно, необходимы МВИ. Наибольший интерес представляет получение не одного значения коэффициента преломления, соответствующего конкретной длине волны, а его дисперсионной зависимости.

Тем не менее, оптический параметр n , а также коэффициент экстинкции κ не поддаются прямым измерениям и могут быть определены только по экспериментально измеренным величинам, согласно соответствующим методам [31]:

– из закона Снеллиуса путем измерения углов преломления, в том числе угла минимального отклонения призмы (подходит для образцов высокой прозрачности);

- путем измерения пропускательной и отражательной способностей слоя для света, падающего под углом, близким к нормальному (требуется оптимальная прозрачность образцов);
- путем измерения отражения при малом угле падения, близким к нормальному, в широком диапазоне частот (длин волн). Фазовый сдвиг отраженного света получается из соотношения Крамерса—Кронига (косвенное определение), возможны измерения в спектральных областях, где образец сильно непрозрачен;
- эллипсометрическими методами, в которых осуществляются прямые измерения отношения амплитуд и фазовых сдвигов отраженного света. Однако предъявляются высокие требования к оптическим элементам: поляризаторам и замедляющим системам;
- путем анализа измеренных отражательных способностей для падающего света различных поляризаций и для углов наклонного падения на основе формул Френеля. Подходит для образцов с большой поверхностью, так как с увеличением угла падения увеличивается площадь поверхности, на которую падает световой луч;
- методом Брюстера, который является частным случаем предыдущего метода. В этом случае соблюдается соотношение между коэффициентом преломления материала и углом падения на него естественного света, при котором отраженный от поверхности материала свет полностью поляризован. Такой угол называется углом Брюстера $\varphi_{\text{Бр}}$ [13, 14].

Ниже мы рассмотрим многоугольные спектрофотометрические методы измерения по спектру отражения (R_0) от одной грани при малом угле падения света, близким к нормальному, и метод отражения (R) при особом угле — угле Брюстера.

Исследование спектральных зависимостей пропускания и отражения сильно подвержено влиянию формы, размеров и обработки поверхности образца (рис. 1).

При измерении значений коэффициента отражения на образцах в виде полированных с двух сторон пластин малой толщины необходимо учитывать влияние многократного отражения при обработке результатов (см. рис. 1, область I). Прямое измерение значений коэффициента отражения от одной грани можно осуществить на следующих образцах:

- в виде пластины с одной шлифованной стороной (см. рис. 1, область II);
- в виде полированной с двух сторон пластины большой толщины (см. рис. 1, область III), так как влияние многократного отражения чрезвычайно мало;
- в виде призмы или пластины с непараллельными гранями (см. рис. 1, область IV).

Был проведен анализ литературных источников и выявлен способ, позволяющий учесть многократное отражение. Согласно работе [32], при пренебрежении возможностью интерференции в полностью прозрачной плоскопараллельной пластине ее суммарный коэффициент отражения R_{tot} с учетом многократного отражения задается выражением

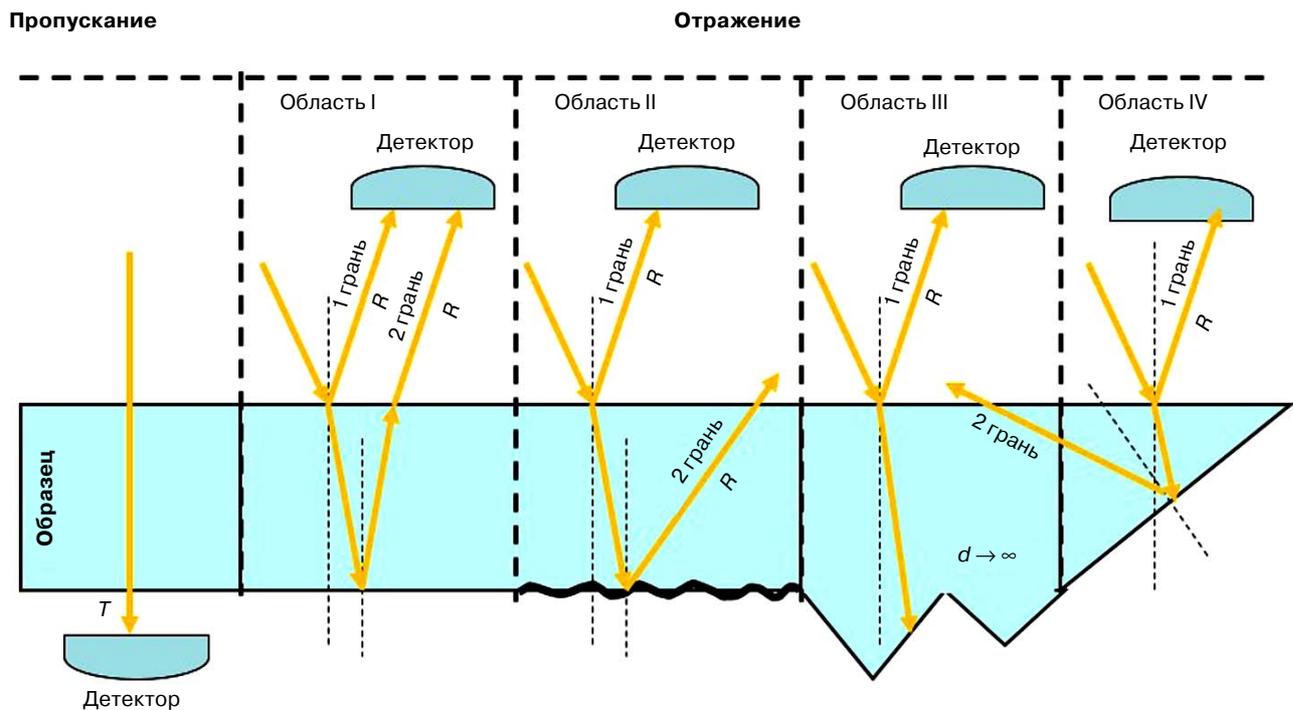


Рис. 1. Ход луча при измерении коэффициента отражения и пропускания на образцах разной формы
Fig. 1. Beam path when measuring the reflectance and transmittance on samples of different shapes

$$R_{\text{tot}} = \frac{2R}{1+R}, \quad (5)$$

где R — значение коэффициента отражения от одной грани.

В случае определения значения коэффициента отражения от одной грани для полированной пластины в областях прозрачности необходимо воспользоваться формулой

$$R = \frac{R_{\text{tot}}}{2 - R_{\text{tot}}}. \quad (6)$$

Для визуализации областей, соответствующих определению коэффициентов преломления n по закону Брюстера и по R_0 , необходимо построить спектрально-угловые зависимости коэффициентов отражения p - и s -поляризованного и неполяризованного света (рис. 2) [12, 31, 39].

Определение коэффициента преломления методом отражения при малом угле падения света (R_0). Спектрофотометрический метод, согласно которому можно определить коэффициент преломления, соответствует области I на рис. 2 и осуществляется путем измерения спектральной зависимости отражения при малом угле падения света (далее — метод R_0).

Согласно работе [39], при нормальном падении две компоненты отражения (p - и s -поляризация) практически неразличимы, и для непоглощающих сред, для которых значение коэффициента экстинкции k пренебрежимо мало по сравнению с первыми слагаемыми в выражении (4), коэффициент отражения может быть представлен в виде

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}. \quad (7)$$

Следовательно, значения коэффициента преломления n могут быть вычислены по формуле

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}. \quad (8)$$

Важно отметить, что определение коэффициента преломления по этому методу, применяемому для любого материала прозрачного в области ультрафиолетового и видимого излучения, ограничено видом изготовленных из него образцов [39]. Причина в том, что в формуле (8) используются значения коэффициентов отражения света от одной грани (на которую происходит падение), т. е. необходимо принять меры во избежание многократного отражения. В работе [39] предлагается использовать клиновидный (с неплоскопараллельными гранями) или шлифованный с одной стороны образец.

При проведении эксперимента для определения коэффициента преломления кристаллов GGAG : Ce по методу R_0 были измерены интенсивности отражения при малом угле падения $\theta = 6^\circ$ неполя-

ризованного света, а затем проведены расчеты по формуле (4). Значение коэффициента экстинкции можно определить из экспериментальных данных по спектрам поглощения неполяризованного света из уравнения

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}, \quad (9)$$

где α — показатель поглощения материала.

В работе [40] было показано, что в диапазоне длин волн 220—720 нм для GGAG : Ce $k = 10^{-6}$ – 10^{-4} . Следовательно, эта величина пренебрежимо мала по сравнению с первыми слагаемыми в уравнении (4), и коэффициент преломления можно определить по формуле (8).

На рис. 3 представлена экспериментальная дисперсионная зависимость коэффициента преломления GGAG : Ce. Измерения R_0 проводили на клиновидном участке образца, что позволяет исключить многократное отражение.

Основное преимущество этого метода — получение непрерывной экспериментальной дисперсионной зависимости коэффициента преломления. Данный метод является так называемым «экспресс-методом», т. е. измерение спектральной зависимости отражения осуществляется в кратчайшие сроки. Таким образом, если необходимо определить дисперсионную зависимость коэффициента преломления какого-либо материала без больших временных затрат, то этот метод подходит идеально. Быстрота метода и экспериментальное получение непрерывной дисперсии n позволяют определить неизвестный материал по найденному значению коэффициента преломления, не прибегая к сложным и трудоемким исследованиям.

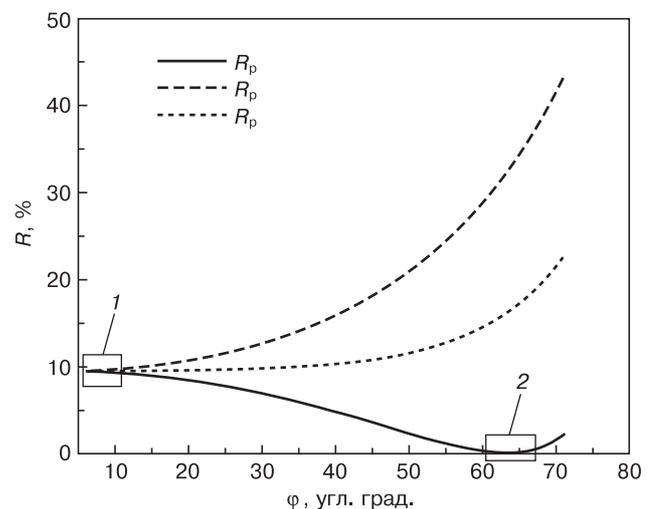


Рис. 2. Угловые зависимости отражения p - и s -поляризованного и неполяризованного света: 1 — метод отражения от одной грани при нормальном падении света; 2 — метод Брюстера

Fig. 2. Angular dependences of p - and s -polarized and non-polarized light reflection: (1) method of reflection from a single face in normal light incidence; (2) Brewster method

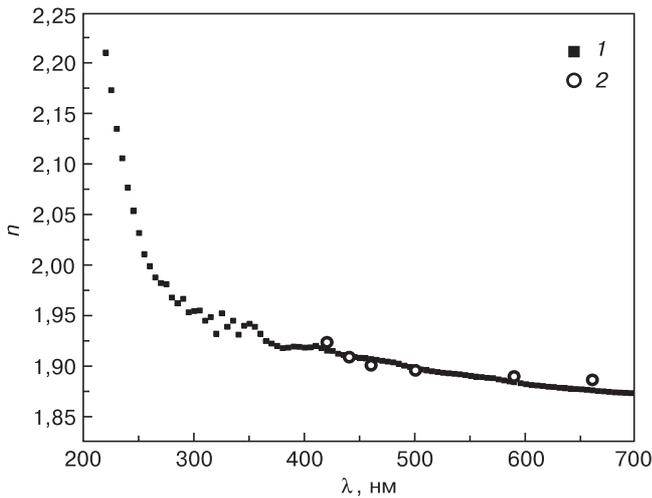


Рис. 3. Экспериментальная дисперсия коэффициента преломления GGAG : Ce, полученная методами R_0 (1) и по углу Брюстера (2)

Fig. 3. GGAG : Ce refractive index experimental dispersion, obtained by R_0 (1) and the Brewster angle (2)

Несмотря на ряд достоинств существуют некоторые сложности при использовании метода R_0 , которые заключаются в следующем. При оценке коэффициента преломления необходимо проводить измерения на образце определенной формы, исключая влияние многократного отражения. Следовательно, такой метод позволяет измерять дисперсионные зависимости n для образцов в виде пластин с одной шлифованной стороной, полированных с двух сторон пластин большой толщины, а также призмы или пластин с непараллельными гранями.

Согласно работе [39], абсолютная погрешность определения коэффициента преломления в 10 раз превышает абсолютную погрешность измерения отражения. Следовательно, этот метод может считаться пригодным для определения значений коэффициента преломления до двух значащих цифр. Однако оценка точности определения коэффициен-

та преломления методом R_0 , проведенная нами на стандартном образце из плавленого кварца в соответствии с аттестованными методиками на поверенном оборудовании в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе», составила $\Delta = \pm 0,001$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ [35].

Определение коэффициента преломления методом Брюстера. Метод Брюстера основан на особенностях поляризации света при его взаимодействии с материалом: отражении и преломлении [41]. При падении неполяризованного света на границу раздела двух сред отраженная и преломленная волны оказываются частично поляризованными. Это явление проиллюстрировано на рис. 4.

В естественном (неполяризованном) свете присутствуют колебания вектора во всех направлениях в плоскости, перпендикулярной лучу. Каждое из них можно разложить на два колебания: одно в плоскости падения (p -поляризация, обозначено на рис. 4 двойными стрелками), другое, перпендикулярное к этой плоскости (s -поляризация, обозначено обозначено на рис. 4 точками) [41].

В отраженном луче, как следует из рис. 4, преобладают колебания, перпендикулярные к плоскости падения, а в преломленном — наоборот. Установлено, что степень поляризации зависит от угла падения φ . Существует такой угол падения, при котором отраженная волна полностью поляризована, а преломленная волна частично поляризована (см. рис. 4, б). Этот угол называется углом Брюстера $\varphi_{\text{Бр}}$. Его можно вычислить по формуле [32, 41]

$$\operatorname{tg} \varphi_{\text{Бр}} = \frac{n_2}{n_1} \quad (10)$$

где n_1, n_2 — коэффициенты преломления двух рассматриваемых сред.

Если $n_2 > n_1$, то $\operatorname{tg} \varphi_{\text{Бр}} > 1$ и угол Брюстера больше 45° . При падении света на границу раздела из

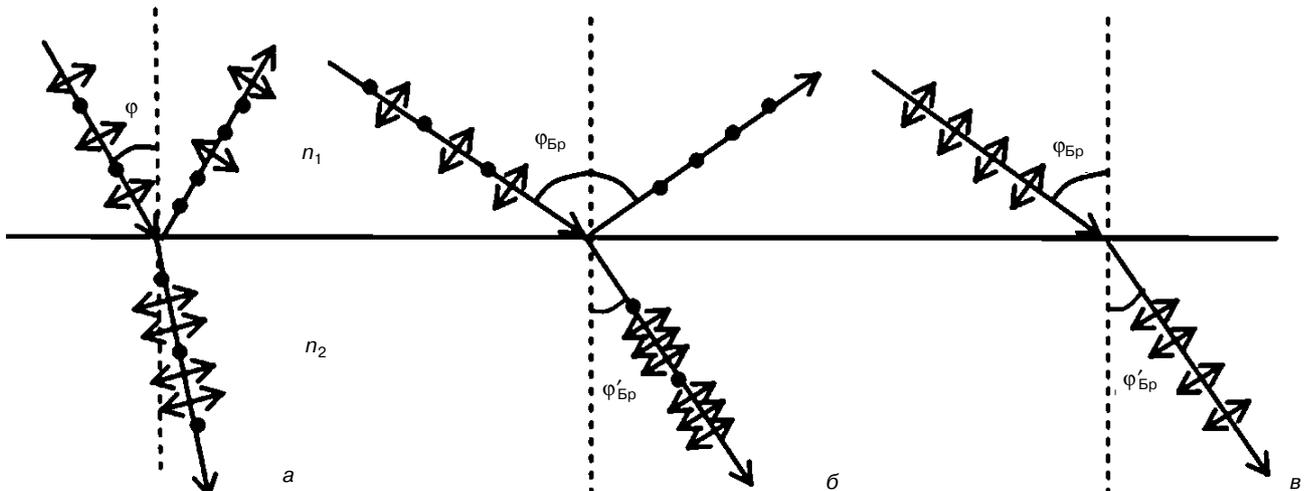


Рис. 4. Падение луча на поверхность раздела сред [41]

Fig. 4. Beam incidence on the media interface [41]

оптически более плотной среды (когда $n_2 > n_1$) угол Брюстера будет меньше 45° . Чем больше значение угла Брюстера, тем больше угол падения света, что накладывает ограничение на исследуемые образцы. Согласно работе [31], с увеличением угла падения увеличивается площадь поверхности, на которую падает световой луч, следовательно, для экспериментов требуются образцы с большой поверхностью.

В случае, если луч падает из воздушной среды ($n_1 = 1$), коэффициент преломления ($n_2 = n$) можно определить в соответствии с выражением

$$\operatorname{tg} \varphi_{\text{Бр}} = n. \quad (11)$$

Если падающий световой луч изначально поляризован в плоскости падения (p -поляризация), то при угле падения, равном углу Брюстера, интенсивность отраженного луча будет равна нулю (см. рис. 4, в). Таким образом, меняя угол падения плоско-поляризованного луча на поверхность исследуемого материала, можно наблюдать исчезновение отраженного луча при угле падения, совпадающем с углом Брюстера. В случае определения коэффициента преломления методом Брюстера, первым шагом, с которого следует начинать, является измерение спектрально-угловых зависимостей отражения p -поляризованного света под разными углами падения света в необходимом диапазоне длин волн с определенным шагом по углам.

Поскольку значение коэффициента преломления материалов не может быть меньше 1, начинать угловые измерения отражения с целью определения коэффициентов преломления следует с угла в 45° , поскольку $\operatorname{tg} 45^\circ = 1$.

При исследовании образцов GGAG : Ce изменения проводились на клинообразном участке в интервале длин волн 400—720 нм, где углы изменялись от 50° до 70° с шагом 5° , что соответствует минимуму отражения в области II на рис. 2.

Было установлено, что интенсивности спектральных зависимостей отражения уменьшаются с увеличением угла падения света до 60° , а с дальнейшим повышением угла падения света интенсивность увеличивается. Следовательно, при угле, равном 60° наблюдается минимальное значение коэффициента отражения p -поляризованного света $R_p \approx 0\%$. Дальнейший поиск точных значений $\varphi_{\text{Бр}}$ необходимо осуществлять в этом угловом интервале с использованием метода итераций, путем изменения шага угла падающего светового потока от 1 до $0,05^\circ$, и со статистическим накоплением данных.

Коэффициент преломления был получен в соответствии с формулой (11) с использованием найденных углов $\varphi_{\text{Бр}}$ для нескольких длин волн: 420, 440, 460, 500, 589 и 650 нм. Так как полученные результаты являются дискретными значениями,

то дисперсионную зависимость можно определить только с помощью специальных аппроксимационных уравнений: Коши, Селмейера или др. [42]. Исследования показали, что оптимальным вариантом для получения дисперсионной зависимости коэффициентов преломления для этого кристалла является использование аппроксимационного уравнения Коши (12):

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (12)$$

где A, B, C — материальные константы уравнения.

На рис. 3 представлены дисперсионные зависимости коэффициента преломления, полученные двумя спектрофотометрическими методами: методом R_0 для неполяризованного света и методом Брюстера для p -поляризованного света.

Согласно полученным данным, результаты хорошо согласуются между собой. В таблице представлены значения коэффициентов преломления, полученные методами Брюстера и отражения при малом угле падения света.

Значения коэффициентов преломления кристалла GGAG : Ce, полученные двумя спектрофотометрическими методами [GGAG : Ce single crystal refractive index dispersion obtained by two spectrophotometric methods]

λ , нм	n	
	$\varphi_{\text{Бр}}$	R_0
220	—	2,209
250	—	2,031
300	—	1,954
350	—	1,942
400	—	1,918
420	1,923	1,915
440	1,909	1,910
460	1,901	1,907
500	1,896	1,897
550	—	1,890
589	1,889	1,884
600	—	1,882
650	1,886	1,877
700	—	1,873

Метод Брюстера для определения коэффициента преломления является трудоемким и затратным по времени, хотя его точность довольно высока. Оценка точности определения коэффициента преломления методом Брюстера была проведена на стандартном образце из монокристаллического ниобата лития в соответствии с аттестованными методиками на поверенном оборудовании в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристал-

лы и заготовки на их основе» и составила $\Delta = \pm 0,001$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

В результате применения метода R_0 получаем непрерывную экспериментальную дисперсионную зависимость коэффициента преломления. Это отличается от метода Брюстера, применяя который можно определить дискретные значения коэффициентов преломления, в то время как дисперсионная зависимость получается исключительно путем аппроксимации экспериментальных данных. При этом, несмотря на трудоемкость метода Брюстера, в случае его реализации можно использовать любой образец, в том числе и полированную с двух сторон пластинку.

Заключение

Рассмотрены вопросы терминологии в области преломления света. Показано, что термин «коэффициент преломления» более точно соответствует описанию физического явления, чем термина «показатель преломления».

Рассмотрены вопросы особенностей разработки и применения методик определения коэффициентов преломления, основанных на многоугловых спектрофотометрических методах отражения: измерений по спектру отражения от одной грани при малом угле падения света, близком к нормальному, (метод R_0) и метода отражения при падении света при угле Брюстера (метод Φ_{Br}).

Описано влияние формы, размеров и обработки поверхности образцов на их спектральные зависимости отражения.

Показано, что основным преимуществом метода R_0 является возможность получения непрерывной экспериментальной дисперсионной зависимости коэффициента преломления. Этот метод может являться так называемым экспресс-методом, поскольку измерения спектральной зависимости отражения могут быть проведены в кратчайшие сроки, без необходимости аппроксимации. Для проведения измерений требуется относительно небольшой размер рабочей полированной грани образца, однако, форма образца должна исключать многократные отражения. Метод позволяет измерять дисперсионные зависимости n для образцов в виде пластин со шлифованной стороной, полированных с двух сторон пластин большой толщины, а также призм или пластин с непараллельными гранями. Материал образца должен быть прозрачным в диапазоне измерений, коэффициент экстинкции материала должен быть пренебрежимо мал (10^{-6} — 10^{-4}).

Метод измерения коэффициентов преломления по углу Брюстера является более трудоемким и затратным по времени и позволяет определять дискретные значения коэффициентов преломления. Однако в случае его реализации можно использо-

вать образец любой формы, в том числе, и полированную с двух сторон пластинку; требования к значению коэффициента экстинкции материала не предъявляются.

Согласно проведенным метрологическим испытаниям на эталонных образцах было установлено, что точности методик оценки коэффициента преломления по Брюстеру и по отражению при малом угле падения света сопоставимы друг с другом и гарантированно дают 3 знак после запятой.

Полученные авторами экспериментальные данные по коэффициентам преломления GGAG : Ce, показали, что результаты измерений, выполненных двумя спектрофотометрическими методами, хорошо соотносятся друг с другом.

Библиографический список

1. Шендрик Р. Ю. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Введение в физику сцинтилляторов: учебное пособие. Иркутск: Изд-во Иркутского Государственного Университета, 2013. 110 с.
2. Ogieglo J. M. Luminescence and energy transfer in garnet scintillators: PhD Thesis. Utrecht, 2012. 118 p.
3. Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 809. P. 130—139. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.041
4. Tamulaitis G. Fast optical phenomena in self-activated and Ce-doped materials prospective for fast timing in radiation detectors // Engineering of scintillation materials and radiation technologies, Springer Proceedings in Physics. 2017. V. 200. P. 35—54. DOI: 10.1007/978-3-319-68465-9_2
5. Dorenbos P. Directions in scintillation materials research // Radiation Detectors for Medical Applications. 2006. P. 191—207. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_8
6. Ханин В. М. Сцинтилляционные процессы в активированных церием керамиках со структурой граната: дисс. канд. физ.-мат. наук. СПб., 2017. 173 с.
7. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz U., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. Irradiation studies of a multi-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillator // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2019. V. 916. P. 226—229. DOI: 10.1016/j.nima.2018.11.101
8. 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). 2013. P. 1—4. DOI: 10.1109/NSSMIC.2013.6829685
9. Basiev T. T., Osiko V. V. New materials for SRS lasers // Russian Chemical Reviews. 2006. V. 75, N 10. P. 847—862. DOI: 10.1070/RC2006v075n10ABEH003626
10. Khanbekov N. D. AMoRE: Collaboration for searches for the neutrinoless double-beta decay of the isotope of ^{100}Mo with the aid of $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ as a cryogenic scintillation detector // Physics of Atomic Nuclei. 2013. V. 76, N 9. P. 1086—1089. DOI: 10.1134/S1063778813090093
11. ГОСТ 8.654—2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Фотометрия. Термины и определения. Москва: Стандартинформ, 2016. 12 с.
12. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1984. 944 с.
13. Сивухин Д. В. Общий курс физики: учебное пособие для вузов (в 5 т.). Т. 4. Оптика. М.: Физматлит, 2005. 792 с.
14. 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.
15. Шубников А. В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1959. 205 с.

16. Федоров Ф. И. Оптика анизотропных сред. Минск: Изд-во Академии Наук БССР, 1958. 381 с.
17. Кларк Э. Р., Эберхардт К. Н. Микроскопические методы исследования материалов. М.: Техносфера, 2007. 375 с.
18. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для физиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. 368 с.
19. Лодочников В. Н. Основы кристаллооптики. М.; Л.: Госгеоиздат, 1947. 268 с.
20. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. 511 с.
21. Веселаго В. Г. Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления // Успехи физических наук, 2003. Т. 173, № 7. С. 790—794. DOI: 10.3367/UFNr.0173.200307m.0790
22. Тептин Г. М., Хуторова О. Г., Зинин Д. П., Хуторов В. Е. Исследование мезомасштабных неоднородностей коэффициента преломления радиоволн в тропосфере методами численного моделирования // Известия вузов. Радиофизика. 2010. Т. 53, № 1. С. 1—13. https://radiophysics.unn.ru/sites/default/files/papers/2010_1_1.pdf
23. Букин О. А., Быкова Е. А., Голик С. С., Землянов А. А., Гейнц Ю. Э., Ильин А. А., Кабанов А. М., Матвиенко Г. Г., Ошляков В. К., Соколова Е. Б. Филаментация острогофокусированного ультракороткого лазерного излучения на 800 и 400 нм. Измерения нелинейного коэффициента преломления воздуха // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24, № 5. С. 351—358.
24. Лагарьков А. Н., Кисель В. Н. Качество фокусировки электромагнитного излучения плоскопараллельной пластиной из вещества с отрицательным коэффициентом преломления // Доклады Академии наук, 2004. Т. 394, № 1. С. 40—45.
25. Вендик И. Б., Вендик О. Г. Метаматериалы и их применение в технике сверхвысоких частот (Обзор) // Журнал технической физики, 2013. Т. 83, № 1. С. 3—28. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41403>
26. Паршуков В. А., Кутуза Б. Г. Астрономическая рефракция в условиях слоистых неоднородностей коэффициента преломления воздуха // Радиотехника и электроника, 2012. Т. 57, № 2. С. 33.
27. Днепровский В. С., Жуков Е. А., Кабанин Д. А., Ляковский В. Л., Ракова А. В., Wumaier T. Нелинейное поглощение и преломление света в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении // Физика твердого тела, 2007. Т. 49, № 2. С. 352—356. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2939>
28. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 720 с.
29. Кизель В. А. Отражение света. М.: Наука, 1973. 352 с.
30. Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. 264 с.
31. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
32. Ефимов А. М. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования. СПб.: СПбГУИТМО, 2008. 103 с.
33. ГОСТ 28869-90 Материалы оптические. Методы измерений показателя преломления. М.: Изд-во стандартов, 2018. 17 с.
34. Иверонова В. И., Белянкин А. Г., Мотулевич Г. П., Четверикова Е. С., Яковлев И. А. Физический практикум: электричество и оптика. М.: Наука, 1968. 818 с.
35. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters // IEEE 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017. P. 281—288. DOI: 10.1109/URALCON.2017
36. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Zabelina E. V., Goreeva Zh. A., Didenko I. S., Burt T. Spectrophotometric Methods of Refractive Indices Measurement. Measuring the refractive index of single crystal optical materials using two methods // Agilent Application Note, 2019. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-refractive-index-cary-5000-uv-vis-5994-0052en-us-agilent.pdf>
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. P. 15—22. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681
38. Гореева Ж. А., Быкова М. Б., Козлова А. П., Сидорин В. В., Диденко И. С., Забелина Е. В. Роль стандартных образцов в обеспечении единства измерений оптических свойств монокристаллов и заготовок на их основе // II-я Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Екатеринбург, 2015. С. 214—218.
39. Palik E. D. Handbook of optical constants of solids. New York: Academic press, 1998. 3224 p.
40. Kozlova N. S., Buzanov O. A., Kasimova V. M., Kozlova A. P., Zabelina E. V. Optical characteristics of single crystal $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ // Modern Electronic Materials. 2018. V. 4, N 1. P. 7—12. DOI: 10.3897/j.moem.4.1.33240
41. Козис Е. В., Задерновский А. А. Экспериментальное определение показателя преломления прозрачного материала различными методами: лабораторная работа. М.: МИРЭА, 2002. 12 с.
42. Stephenson D. Modeling variation in the refractive index of optical glasses. Thesis. New York: Rochester Institute of Technology, 1990. 163 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718-2020-0031). Исследования проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ «МИСиС». Авторы выражают благодарность АО «Фомос-Материалы» и О.А. Бузанову за предоставленные образцы.

Статья поступила в редакцию 5 января 2020 г.

Multi-angle spectrophotometric reflection methods for refractive index determination

E. V. Zabelina^{1,§}, N. S. Kozlova¹, Z. A. Goreeva¹, V. M. Kasimova¹

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

Abstract. Features of development and application of methods for performing refractive index measurements based on multi-angle spectrophotometric reflection methods are considered. The influence of the shape, size, and surface treatment of samples on their spectral reflection dependences is described. It is shown that it is possible to determine the refractive coefficients using two spectrophotometric methods: the reflection spectrum from one face at a small angle of incidence of light close to normal, and the reflection method at the incidence of light at the Brewster angle. The method of reflection at an angle of incidence close to normal can be used in the case of a non-absorbing sample characterized by an extinction coefficient not exceeding (10^{-6} – 10^{-4}). This method is an «express method», because it allows you to immediately obtain the dispersion dependence of the refractive index. The method allows us to measure the dispersion dependences of refractive coefficients for samples whose shape excludes multiple reflections — plates with one polished side; plates of large thickness, polished on two sides; prisms or plates with non-parallel faces. When measuring using the Brewster method, there are no requirements for the value of the extinction coefficient of the sample (absorption), you can use a sample of any shape, including polished plates on both sides. However, the resulting values of refractive indices are discrete, and a large array of measurement results must be accumulated. The measurement accuracy of both methods was determined, which is $\Delta = \pm 0,001$ with a confidence probability $P = 0,95$. The applicability of spectrophotometric measurement methods is shown for samples of gadolinium–aluminum–gallium garnet, which is related to cubic crystals, characterized by the presence of a single refractive index. It is shown that the values of the refractive indices obtained by these two methods are well correlated within the accuracy of measurements.

Keywords: multi-angle spectrophotometric reflection methods, spectral dependences of reflection, s-polarization, p-polarization, extinction coefficient, Brewster angle, refractive index

References

- Shendrick R. Yu. *Metody eksperimental'noy fiziki kondensirovannogo sostoyaniya. Vvedeniye v fiziku stsintillyatorov: uchebnoye posobiye* [Methods of experimental condensed matter physics. Introduction to the physics of scintillators: a tutorial]. Irkutsk: izdatel'stvo Irkutskogo Gosudarstvennogo Universiteta, 2013, 110 p. (In Russ.)
- Ogieglo J. M. *Luminescence and energy transfer in garnet scintillators*: PhD Thesis. Utrecht, 2012, 118 p.
- Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, vol. 809, pp. 130—139. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.041
- Tamulaitis G. Fast optical phenomena in self-activated and Ce-doped materials prospective for fast timing in radiation detectors *Engineering of scintillation materials and radiation technologies, Springer Proceedings in Physics*, 2017, vol. 200, pp. 35—54. DOI: 10.1007/978-3-319-68465-9_2
- Dorenbos P. Directions in scintillation materials research. *Radiation Detectors for Medical Applications*, 2006, pp. 191—207. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_8
- Hanin V.M. *Stsintillyatsionnyye protsessy v aktivirovannykh tseriyem keramikakh so strukturoy granata* [Scintillation processes in cerium-activated ceramics with garnet structure]: dis. PhD in physico-mathematical sciences. St. Petersburg, 2017, 173 p. (In Russ.)
- Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz U., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. Irradiation studies of a multi-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2019, vol. 916, pp. 226—229. DOI: 10.1016/j.nima.2018.11.101
- 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)*, 2013, pp. 1—4. DOI: 10.1109/NSSMIC.2013.6829685
- Basiev T. T., Osiko V. V. New materials for SRS lasers. *Russian Chemical Reviews*, 2006, vol. 75, no. 10, pp. 847—862. DOI: 10.1070/RC2006v075n10ABEH003626
- Khanbekov N. D. AMoRE: Collaboration for searches for the neutrinoless double-beta decay of the isotope of ^{100}Mo with the aid of $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ as a cryogenic scintillation detector. *Physics of Atomic Nuclei*, 2013, vol. 76, no. 9, pp. 1086—1089. DOI: 10.1134/S1063778813090093
- GOST 8.654–2016 *Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Fotometriya. Terminy i opredeleniya* [State system for ensuring the uniformity of measurements. Photometry. Terms and definitions]. Moscow: Standartinform, 2016, 12 p. (In Russ.)
- Sivukhin D. V. *Obshchiy kurs fiziki. Uchebnoye posobiye: dlya vuzov (v 5 t.). Tom 4. Optika* [General physics course. Textbook for universities (5 volumes). Vol. 4. Optics]. Moscow: Fismalit, 2005. 792 p. (In Russ.)
- Fizicheskiy entsiklopedicheskiy slovar'* [Physical Encyclopedic Dictionary]. Ed. A.M. Prokhorov. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1984, 944 p. (In Russ.)
- Borisenko S. I., Revinskaya O. G., Kravchenko N. S., Chernov A. V. *Pokazatel' prelomleniya sveta i metody yego eksperimental'nogo opredeleniya* [The refractive index of light and methods of its experimental determination]. Tomsk: Tomskiy politekhnicheskiy universitet, 2014, 146 p. (In Russ.)
- Shubnikov A. V. *Osnovy opticheskoy kristallografii* [Fundamentals of optical crystallography]. Moscow: Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR, 1959, 205 p. (In Russ.)
- Fedorov F. I. *Optika anizotropnykh sred* [Optics of anisotropic media]. Minsk: Izdatel'stvo Akademii Nauk BSSR, 1958, 381 p. (In Russ.)
- Clark E. R., Eberhardt K. N. *Mikroskopicheskiye metody issledovaniya materialov* [Microscopic methods for the study of materials]. Moscow: Tekhnosfera, 2017, 375 p. (In Russ.)

Information about authors:

Evgeniya V. Zabelina^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Engineer (zabelina.ev@misis.ru); **Nina S. Kozlova**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (kozlova_nina@mail.ru); **Zhanna A. Goreeva**¹: Leading Engineer (goreeva_j@mail.ru); **Valentina M. Kasimova**¹: PhD student (kasimovavalaya@mail.ru)

§ Corresponding author

18. Schmidt V. *Opticheskaya spektroskopiya dlya fizikov i biologov* [Optical spectroscopy for physicists and biologists]. Moscow: Tekhnosfera, 2017, 368 p. (In Russ.)
19. Lodochnikov V. N. *Osnovy kristallogoptiki* [Fundamentals of crystal optics]. Moscow; Leningrad: Gosgeolizdat, 1947, 268 p. (In Russ.)
20. Fabelinsky I. L. *Molekulyarnoye rasseyaniye sveta* [Molecular scattering of light]. Moscow: Nauka, 1965, 511 p. (In Russ.)
21. Veselago V. G. Electrodynamics of materials with negative index of refraction. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2003, vol. 173, no. 7, pp. 790—794. (In Russ.). DOI: 10.3367/UFNr.0173.200307m.0790
22. Teptin G. M., Khutorova O. G., Zinin D. P., Khutorov V. E. Study of mesoscale irregularities of the refraction coefficient of radiowaves in the troposphere by the methods of numerical simulation. *Izvestiya vuzov. Radiofizika*, 2010, vol. 53, no. 1, pp. 1—13. (In Russ.) https://radiophysics.unn.ru/sites/default/files/papers/2010_1_1.pdf
23. Bukin O. A., Bykova E. A., Golik S. S., Zemlyanov A. A., Heinz Yu. E., Ilyin A. A., Kabanov A. M., Matvienko G. G., Oshlakov V. K., Sokolova E. B. Filamentation of tightly focused ultrashort laser pulse of 800 and 400 nm wavelength. Measurements of nonlinear index of air refraction. *Optika atmosfery i okeana*, 2011, vol. 24, no. 5, pp. 351—358. (In Russ.)
24. Lagar'kov A. N., Kisel V. N. Quality of electromagnetic radiation focusing achieved by means of a flat-parallel slab made of the negative refraction index matter. *Doklady Akademii nauk*, 2004, vol. 394, no. 1, pp. 40—45. (In Russ.)
25. Vendik I. B., Vendik O. G. Metamaterials and their application in the microwave technology (Overview). *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2013, vol. 83, no. 1, pp. 3—28. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41403>
26. Parshukov V. A., Kuzuza B. G. Astronomic refraction in the presence of layer irregularities of the air refractive index. *Radiotekhnika i elektronika*, 2012, vol. 57, no. 2, p. 33. (In Russ.)
27. Dneprovsky V. S., Zhukov E. A., Kabanin D. A., Lyaskovskiy V. L., Rakova A. V., Wumaier T. Nonlinear absorption and refraction of light in a colloidal solution of CdSe/ZnS quantum dots under resonant two-photon excitation. *Fizika tverdogo tela*, 2007, vol. 49, no. 2, pp. 352—356. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2939>
28. Born M., Wolf E. *Osnovy optiki* [Fundamentals of Optics]. Moscow: Nauka, 1973, 720 p. (In Russ.)
29. Kisel V. A. *Otrazheniye sveta* [Reflection of the light]. Moscow: Nauka, 1973, 352 p. (In Russ.)
30. Vavilov V. S. *Deystviye izlucheniya na poluprovodnik* [The effect of radiation on semiconductors]. Moscow: Gosudarstvennoye izdatel'stvo fiziko-matematicheskoy literatury, 1963, 264 p. (In Russ.)
31. Boren K., Huffman D. *Pogloshcheniye i rasseyaniye sveta malymi chastitsami* [Absorption and scattering of light by small particles]. Moscow: Mir, 1986, 664 p. (In Russ.)
32. Efimov A. M. *Opticheskiye svoystva materialov i mekhanizmy ikh formirovaniya* [Optical properties of materials and mechanisms of their formation]. St. Petersburg: SPbSUITMO, 2008, 103 p. (In Russ.)
33. GOST 28869-90 *Materialy opticheskiye. Metody izmereniy pokazatelya prelomleniya* [Optical materials. Methods of measuring the refractive index]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 2018, 17 p. (In Russ.)
34. Iveronova V. I., Belyankin A. G., Motulevich G. P., Chetverikova E. S., Yakovlev I. A. *Fizicheskiy praktikum: elektrichestvo i optika* [Physical workshop: electricity and optics]. Moscow: Nauka, 1968, 818 p. (In Russ.)
35. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters. *IEEE 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon)*, 2017, pp. 281—288. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120724
36. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Zabelina E. V., Goreeva Zh. A., Didenko I. S., Burt T. Spectrophotometric Methods of Refractive Indices Measurement. Measuring the refractive index of single crystal optical materials using two methods. *Agilent Application Note*, 2019. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-refractive-index-cary-5000-uv-vis-5994-0052en-us-agilent.pdf>
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
38. Goreeva Zh. A., Bykova M. B., Kozlova A. P., Sidorin V. V., Didenko I. S., Zabelina E. V. The role of standard samples in ensuring the uniformity of measurements of the optical properties of single crystals and preforms based on them. *II Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya "Standartnyye obraztsy v izmereniyakh i tekhnologiyakh" = II International Scientific Conference "Standard samples in measurements and technologies"*. Yekaterinburg, 2015, pp. 214—218. (In Russ.)
39. Palik E. D. *Handbook of optical constants of solids*. New York: Academic press, 1998, 3224 p.
40. Kozlova N. S., Buzanov O. A., Kasimova V. M., Kozlova A. P., Zabelina E. V. Optical characteristics of single crystal $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce. *Modern Electronic Materials*, 2018, vol. 4, no 1, pp. 7—12. DOI: 10.3897/j.moem.4.1.33240
41. Kozis E. V., Zadernovsky A. A. *Eksperimental'noye opredeleniye pokazatelya prelomleniya prozrachnogo materiala razlichnymi metodami: laboratornaya rabota* [Experimental determination of the refractive index of a transparent material by various methods: laboratory work]. Moscow: MIREA, 2002, 12 p. (In Russ.)
42. Stephenson D. *Modeling variation in the refractive index of optical glasses*: thesis. New York: Rochester Institute of Technology, 1990, 163 p.

Acknowledgments. The work was accomplished with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of a state assignment (fundamental research, project No. 0718-2020-0031). 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 MI-SiS. The authors are grateful to JSC Fomos-Materials and O.A. Buzanov for the samples provided.

Received January 5, 2020

* * *

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 179—189.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-179-189

УДК 621.315.592:539.52

Математическое моделирование тепловых процессов при кассетной кристаллизации халькогенидов

© 2019 г. А. И. Простомолотов[§], Н. А. Вerezуб

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

Аннотация. Рассмотрена оригинальная модификация метода направленной кристаллизации в виде многокассетного процесса, которая обладает сравнительной простотой и высокой производительностью. Основой исследования послужили отечественные патенты и технологические исследования, проводимые в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС». В результате были разработаны математические модели многокассетного метода, позволяющие как трехмерный радиационно–кондуктивный анализ тепловых процессов во всем объеме теплового узла, так и двумерный анализ конвективно–кондуктивного теплообмена в отдельной кассете. Проведенные на их основе параметрические расчеты были нацелены на выявление роли расположения и размеров компонентов теплового узла в формировании теплового поля в кассетном блоке; установление влияния вертикальной однородности подвода тепла к кассетному блоку и скорости снижения мощности нагрева в процессе кристаллизации пластины на изменение формы фронта кристаллизации; а также определение влияния малых перекосов в конструкции кассеты и нарушения однородности охлаждения ее донной части на возникновение конвекции и асимметричного теплопереноса. Применение модели кондуктивно–радиационного теплообмена для всей конструкции теплового узла позволило провести параметрические расчеты, на основе которых проанализировано влияние компонентов конструкции теплового узла, их расположения и температуры на условия теплообмена на границах кассетного блока. На основе кондуктивно–конвективной модели в ростовой кассете определено, что асимметрия конструкции и граничных тепловых условий, а также неустойчивый вертикальный градиент температуры приводят к возникновению конвективных вихрей и существенному отклонению фронта кристаллизации от плоской формы. Расчеты по модели конвективного теплообмена показали, что увеличение на порядок скорости кристаллизации расплава значительно увеличивает поток теллура в кристалл, тем самым существенно изменяя состав расплава вблизи фронта кристаллизации и, таким образом, являясь потенциальной причиной начала дендритного роста. Достоверность результатов расчетов проверялась на ряде тестов, в которых анализировалось влияние тепломассопереноса на форму фронта кристаллизации при скоростях охлаждения кассеты, соответствующих данным процессов по выращиванию поликристаллов теллурида висмута.

Ключевые слова: термоэлектрики, халькогениды, направленная кристаллизация, кассетный метод, математическое моделирование, расплав, теплообмен, тепловая радиация, конвекция

Введение

К настоящему времени разработан ряд методов получения объемных термоэлектрических (ТЭ) материалов. Большинство из них включает компактирование порошков разными способами, в том числе

получение ультрадисперсных порошков методом газовой конденсации в атмосфере инертного газа [1] или плазмохимическим методом [2], химическим синтезом [3] с последующим искровым плазменным спеканием [4], а также измельчением порошков в шаровой мельнице [5]. До сих пор существуют проблемы в развитии этих методов, связанные с сохранением некоторой остаточной пористости при компактировании, загрязнением образцов при подготовке порошков или их консолидации и увеличении геометрических размеров получаемых образцов. Задачи

Простомолотов Анатолий Иванович[§] — доктор тех. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, e-mail: prosto@ipmnet.ru;
Вerezуб Наталия Анатольевна — канд. физ.–мат. наук, доцент, старший научный сотрудник, e-mail: verezub@ipmnet.ru

[§] Автор для переписки

методов интенсивной пластической деформации [6] связаны с формированием наноструктур в массивных образцах и заготовках путем измельчения их микроструктуры до наноразмеров. В работе [7] предложен способ литья пластины. Противоположные грани литой пластины из материала состава $A^V B^VI$ параллельны. Такая пластина обладает слоистой структурой, образующей, по крайней мере, две матрицы плоскостей спайности, разориентированные относительно друг друга так, что плоскости спайности первой матрицы наклонены как по отношению к плоскостям спайности второй матрицы, так и по отношению к базовым поверхностям пластины. Наличие в структуре материала пластины, полученной методом литья, двух разориентированных матриц плоскостей спайности вызывает проблемы при разрезании пластины на прямоугольные бруски, поскольку неизвестно направление ориентации плоскости реза относительно как двух матриц спайности, так и ее базовых поверхностей.

Цель данного исследования — модификация метода Бриджмена в виде процесса кассетной кристаллизации пластин. В работе [8] описан такой метод направленной кристаллизации для выращивания кристаллических пластин на основе твердых растворов теллурида висмута. Полученные пластины затем разрезают на части в направлении, перпендикулярном к их базовым поверхностям. При этом обеспечивается высокая механическая прочность, но имеется существенная разориентация плоскостей спайности. Этот метод получил развитие в работе [9], в которой предложен способ выращивания методом направленной кристаллизации кристаллической пластины с более совершенной кристаллической структурой, имеющей меньшие углы разориентации плоскостей спайности за счет более эффективного управления ориентацией плоскостей спайности как на стадии зарождения кристаллов, так и в процессе роста.

Прикладные аспекты исследования включали следующее:

- поиск новых научно–обоснованных подходов для усовершенствования конструкции ростового узла и выбора более высокоскоростных режимов охлаждения, обеспечивающих бездендритную кристаллизацию расплава теллурида висмута;
- выявление потенциальных негативных теплофизических факторов, связанных с радиационно–кондуктивным теплообменом в объеме ростового узла и конвективно–кондуктивным теплообменом в отдельной ростовой кассете, которые влияют на процесс кристаллизации, ТЭ и прочностные свойства выращиваемых пластин теллурида висмута.

Эмпирические исследования, включавшие выращивание пластин и исследования структуры, ТЭ и механических свойств, были проведены ранее в работе [10]. В работе [11] на основе математического

моделирования выполнен сравнительный анализ двух основных технологических подходов для получения ТЭ материалов на основе теллурида висмута: равноканального углового прессования [12] и кассетной кристаллизации методом Бриджмена. Рассмотрено влияние конструктивных особенностей и температурных режимов на процессы пластического формования и кристаллизации.

Математическое моделирование процесса кристаллизации рассмотрено в работе [13] с учетом фазовых изменений, согласно фазовой диаграмме многокомпонентного материала в твердой и жидкой фазах. При этом предполагалось, что проницаемость двухфазной зоны изотропна и зависит не только от ее пористости, но и от геометрии пористой среды. В частности, путем введения некоего эмпирического параметра задавалось расстояние между ветвями дендритов и использовалась известная формула Козени–Кармана по аналогии между пористой средой и системой параллельных проводящих капиллярных каналов [14].

Основой методического подхода в данной работе является математическое моделирование тепловых процессов, происходящих в процессе кассетной кристаллизации. С этой целью разработаны математические модели. Одна из них учитывает особенности тепловых процессов во всем объеме теплового узла, другие отвечают за тепловые и массообменные процессы в отдельной кассете.

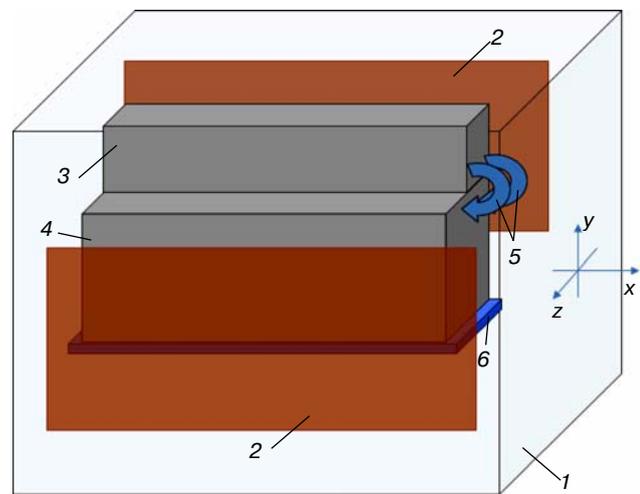


Рис. 1. Функциональная схема теплового узла для кассетного метода Бриджмена, использованная для разработки глобальной тепловой модели: 1 — водоохлаждаемая камера; 2 — резистивный нагреватель; 3 — камера для плавления и конвективной гомогенизации исходной смеси; 4 — камера с кристаллизационными кассетами; 5 — трубки для переливания расплава из плавильной камеры в кассеты кристаллизационной камеры; 6 — охлаждаемая плита

Fig. 1. Functional schematic of heating unit for cassette Bridgman method used for global thermal model development: (1) water–cooled chamber, (2) resistive heater, (3) charge melting and convective homogenization chamber, (4) chamber with crystallization cassettes, (5) tubes for melt supply from melting chamber to crystallization chamber cassettes and (6) cooled plate

Схема теплового узла кассетного метода [8, 9] представлена на рис. 1. Согласно этой схеме, в водоохлаждаемой камере 1 в продольном направлении размещены пластины резистивного нагревателя 2. Между пластинами нагревателя находится верхняя камера 3 для плавления и конвективной гомогенизации исходной смеси, которая соединена с камерой 4, содержащей кристаллизационные кассеты. Через трубки 5 расплав одноразово переливается из плавильной камеры в кристаллизационные кассеты, которые расположены на массивной охлаждаемой металлической плите 6, лежащей на дне водоохлаждаемой камеры 1. После слива расплава в кристаллизационных кассетах возникает вертикальный градиент температуры, кристаллизация в кассетах начинается за счет понижения мощности резистивного нагревателя. Темп понижения мощности определяет скорость кристаллизационного процесса и подлежит оптимизации для обеспечения нужного качества кристаллической пластины. Эту математическую модель, учитывающую полную

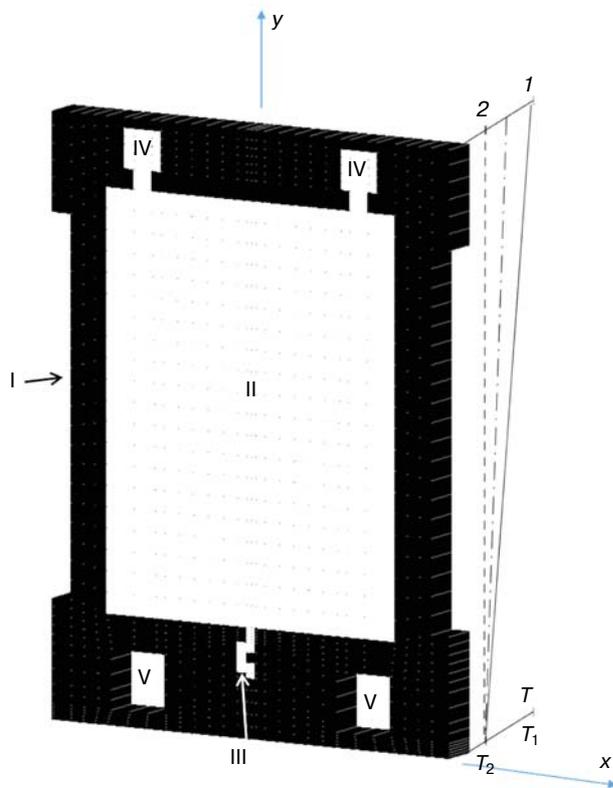


Рис. 2. Схема кассеты: I — графитовый корпус; II—IV — полости с кристаллизующимся материалом (основной объем II, полость для зародыша кристалла III, каналы для заливки расплава IV); V — отверстия для сборки кассет в блоки. T_1 , T_2 — начальная и конечная температуры, соответствующие показанным линейным температурным профилям на боковой стенке кассеты в начале, середине и конце процесса кристаллизации

Fig. 2. Cassette schematic: I graphite case, II—IV cavities with crystallizing material (main volume II, crystal seed cavity III and melt pouring channels IV) and V mounting holes for cassette assembly into units. T_1 and T_2 are the initial and final temperatures corresponding to illustrated linear temperature profiles for cassette side wall at early, middle and final crystallization stages

геометрию теплового узла, целесообразно использовать для расчета тепловых граничных условий, которые задаются в другой более простой геометрической модели для отдельной кассеты.

Схема модели для тепловых и массообменных процессов в отдельной кассете представлена на рис. 2. Кассета состоит из графитового корпуса I, в котором имеется ряд полостей: основная полость с кристаллизующимся расплавом II, полость для затравки кристалла III, каналы для заливки расплава IV и отверстия для сборки кассет в блоки V. Габаритные размеры отдельной кассеты ($x \times y \times z$): $4,4 \times 6 \times 1,3$ см³.

Исходный расплав заполняет кассету между двумя узкими пластинами из графита, вдоль которых создают градиент температур. Преимущество этого метода заключается в том, что возможно использовать одновременно большое количество целевых прослоек между графитовыми пластинами и тем самым получать большое количество ТЭ-пластин за один процесс кристаллизации. Поликристаллы, получаемые таким способом, обладают более высокой механической прочностью, чем монокристаллы, при этом их электрофизические свойства близки к монокристаллам [9]. В ходе процесса можно управлять скоростью кристаллизации за счет регулирования градиента температуры, что, в свою очередь, влияет на форму фронта кристаллизации (ФК). Экспериментально установлено, что плоский фронт приводит к текстуре, наиболее эффективной с точки зрения анизотропии структуры теллурида висмута. Однако значительное искривление ФК вызывает существенную разориентацию зерен получаемого поликристалла.

Ниже представлены результаты разработки теоретико-методического подхода для анализа процессов тепломассопереноса при кассетной кристаллизации. Этот подход был реализован в виде трех математических моделей, используемых в сопряжении по ключевым входным-выходным параметрам: кондуктивно-радиационного теплообмена для всей конструкции теплового узла, кондуктивно-конвективного теплообмена в ростовой кассете и конвективного массообмена в двухкомпонентном расплаве висмута и теллура. Программная реализация этих математических моделей была выполнена на основе методов конечных разностей и конечных элементов с использованием программного комплекса CrystmoNet [15].

Моделирование тепловых процессов в объеме ростового узла

Трехмерная модель ростового узла разработана на основе метода конечных элементов. Схема и основные конструктивные элементы ростового узла приведены на рис. 3.

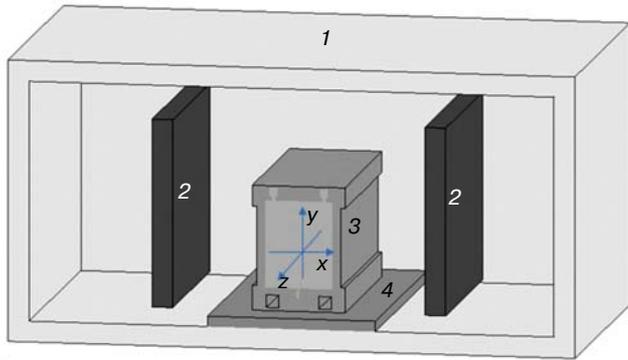


Рис. 3. Расчетная модель теплового узла:
1 — водоохлаждаемая стальная камера; 2 — нагреватель; 3 — кассетный блок; 4 — массивная стальная плита
Fig. 3. Calculated heating unit model: (1) water-cooled steel chamber, (2) heater, (3) cassette unit and (4) massive steel plate

Геометрия расположения элементов конструкции достаточно сложная. В тепловом узле радиационный нагрев блока кассет от резистивного нагревателя играет значительную роль. В его комплектацию обычно входит ряд материалов, отличающихся своими теплофизическими свойствами (таблица). Теплофизические свойства взяты из работ [16—18]. Температуры солидуса $T_s = 863$ К и ликвидуса $T_l = 865$ К выбраны по диаграмме состояния системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ [19].

Пластины нагревателя 2 излучают тепло к кассетному блоку 3. Тепло кондуктивно стекает на лежащую под кассетами металлическую подставку. Весь этот нагревательный узел находится в замкнутой камере 1, внешняя граница оболочки которой поддерживается на уровне комнатной температуры за счет постоянной циркуляции воды в этой оболочке.

Габаритные размеры компонент теплового узла ($x \times y \times z$) следующие: камера $27 \times 13,5 \times 14$ см³; нагреватель $1 \times 9 \times 9$ см³; кассетный блок $4,4 \times 6 \times 10$ см³; стальная плита $8 \times 0,5 \times 14$ см³.

Теплофизические параметры компонент теплового узла, включая расплавленную (l) и кристаллическую (s) фазы теллурида висмута [16—18] [Thermophysical parameters of heating unit components including melt (l) and crystal (s) bismuth telluride phases]

Материал	ρ , кг/м ³	λ , Вт/(м·К)	C_p , Дж/(кг·К)	ϵ
Сталь (1, 4)	8000	15,0	500	0,15
Графит (2, 3)	2000	73,4	1500	0,8
Кристалл (s)	7690	2,9	173	—
Расплав (l)	7850	6,3	179	—

Обозначения: ρ — плотность; λ — теплопроводность; C_p — теплоемкость; ϵ — коэффициент черноты; 1—4 — номера компонент теплового узла на рис. 3.

Численное моделирование в этом случае сводится к решению уравнения теплопереноса в сложной геометрической области теплового узла с учетом его компонент с разными теплофизическими свойствами и в сопряжении с расчетом процессов радиационного теплообмена и кристаллизации.

Уравнения теплопереноса имеет вид

$$\rho_i C_i^p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda_i \nabla T). \quad (1)$$

Здесь индекс «i» указывает на соответствующую компоненту теплового узла (см. рис. 3 и параметры для расчета в таблице).

При этом предполагается, что кристаллизация расплава происходит в интервале между температурами ликвидуса T_l и солидуса T_s . Наличие интервала $\Delta T = T_l - T_s$ означает то, что ФК представляет собой двухфазную зону, состоящую из кристаллической фазы и расплава. Это учитывается введением в уравнение теплопроводности (1) наряду с объемным источником тепла в резистивном нагревателе Q_H дополнительного источника тепла в кристаллизующемся материале

$$Q = \rho_s L \frac{\partial \phi}{\partial t}.$$

Здесь $L = 1,35 \cdot 10^5$ Дж/кг — скрытая теплота плавления; ϕ — объемная доля твердой фазы в элементе двухфазной зоны, которая определяется кинетикой роста кристаллов. Однако в данном случае переохлаждение расплава невелико и ϕ определяется по равновесной диаграмме состояния расплава с учетом тождественного преобразования

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial \phi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (2)$$

В практических расчетах используют:

$$-\frac{\partial \phi}{\partial T} = \frac{1}{T_l - T_s}, \text{ что позволяет ввести «эффективную»}$$

теплоемкость, с помощью которой реализуется схема «сквозного» счета в жидкой, двухфазной и твердой частях материала по уравнению (1):

$$C_{ef}^p(T) = \begin{cases} C_l^p(T), & T > T_l; \\ C_s^p(T_c) + \frac{L}{(T_l - T_s)}, & T_s < T < T_l; \\ C_s^p(T), & T < T_s. \end{cases} \quad (3)$$

Граничные условия на твердых поверхностях ставятся следующим образом. Полагается, что на внешней поверхности корпуса теплового узла $T = T_0$, где T_0 — температура контура водяного охлаждения, обычно поддерживаемая при комнатной температуре 300 К. На общей поверхности сопряжения двух материалов, в том числе с разными

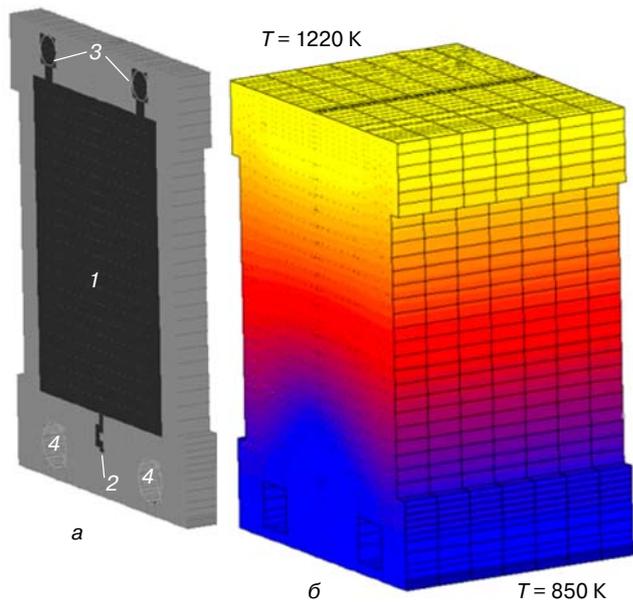


Рис. 4. Тепловое поле в блоке кассет:
 а — схема кристаллизационной кассеты (1 — область кристаллизуемого материала; 2 — место затравочного кристалла; 3 — отверстия для заливки расплава; 4 — отверстия для крепления кассет);
 б — изотермы в блоке из 7 кассет в начале кристаллизационного процесса

Fig. 4. Thermal field in cassette unit:
 (a) crystallization cassette schematic ((1) crystallizing material zone, (2) seed zone, (3) melt pouring hole and (4) cassette mounting holes); (b) isothermal curves for 7-cassette unit at crystallization beginning

коэффициентами теплопроводности, выполняется условие баланса теплового потока.

Внутренние открытые поверхности элементов теплового узла включаются в радиационные кюветы, для которых выполняется условие теплового баланса в виде

$$-(\lambda_k \nabla T_k) \times n = \alpha(T_k - T_o) + \epsilon_k \sigma(T_k^4 - T_{e,k}^4),$$

где предполагаются два механизма теплообмена на поверхности k , имеющей температуру T_k и принадлежащей материалу с теплопроводностью λ_k :

- конвективная теплопередача с коэффициентом поверхностного теплообмена α из внешней среды, имеющей температуру T_o ;
- радиационный теплообмен этой поверхности k с «видимыми» окружающими поверхностями радиационной кюветы.

Здесь ϵ_k — коэффициент черноты поверхности k ; σ — постоянная Стефана—Больцмана; $T_{e,k}$ — эффективная радиационная температура среды для этой поверхности.

Результаты расчетов позволили выявить особенности тепловых процессов, в частности установить роль конструктивных факторов (взаимного расположения и размеров компонентов теплового узла).

Рассмотрим особенности теплового поля в начале и конце процесса выращивания.

Согласно схеме, приведенной на рис. 2, в начальный момент исходный расплав полностью заполняет полости II, III, IV в условиях поддержания заданного вертикального градиента температуры при минимальной температуре на дне и максимальной на верхней поверхности кассеты. Охлаждение кассетного блока происходило путем снижения тепловой мощности нагревателя.

На рис. 4 приведено тепловое поле в блоке кассет. Кассетный блок расположен таким образом, что тепловая радиация от нагревателя направлена на его боковую поверхность ($y \times z$). Торцевые поверхности ($x \times y$) обращены к водоохлаждаемой стенке камеры. Поэтому центральная часть кассетного блока оказывается менее прогретой, что можно заметить по значительному искривлению (вверх) изотерм в центре. Можно также отметить, что такое расположение кассетного блока создает неодинаковые тепловые условия для кассет, расположенных в центре и по краям кассетного блока. На практике это подтверждается различным качеством пластин, выращенных в центральных и краевых кассетах [20].

Процесс начинается с заливки расплава во внутренний объем кассеты при температуре 900 К. Начальная температура на нагревателе достигает 1300 К, что соответствует мощности нагревателя $Q_H = 9$ кВт. На рис. 5, а приведены картины изотерм в тепловом узле и кассетном блоке, анализ которых показал, что центральная часть кассеты более существенно нагрета по сравнению с боковой и дон-

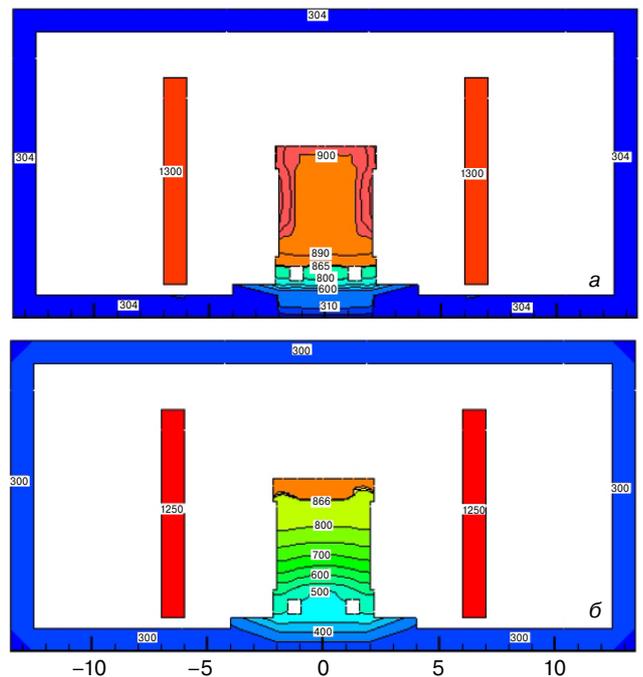


Рис. 5. Изотермы в тепловом узле и кассетном блоке при мощности нагревателя 9 (а) и 7 (б) кВт. Температура ФК — 865 К

Fig. 5. Isothermal curves in heating unit and cassette unit for heater power of (a) 9 and (б) 7 W. Crystallization front temperature 865 K

ной поверхностями. Соприкосновение дна кассеты с массивной плитой, лежащей на водоохлаждаемом дне камеры, поддерживает ФК (865 К) практически плоским. Такое охлаждение кассеты не позволяет расплавить кристаллическую затравку в полости III (см. рис. 2).

В конце процесса температура нагревателя снижается до 1250 К, что соответствует уменьшению мощности нагревателя до $Q_H = 7$ кВт. Изотерма 865 К, соответствующая ФК, имеет W-образную форму с небольшой стрелой прогиба в кристалл (рис. 5, б).

Моделирование тепловых процессов в отдельной кассете

Для отдельной кассеты, которая показана на рис. 2, также, как в расчетах для теплового узла, предполагается, что между кристаллом (твердой фракцией) и расплавом (жидкой фракцией) существует промежуточная фракция — область кристаллизации при значениях температуры T , больших температуры солидуса $T_s = 863$ К и меньших температуры ликвидуса $T_l = 865$ К. В уравнении теплопроводности (1) также учитывается выделе-

ние скрытой теплоты кристаллизации: $Q = \rho_s L \frac{\partial \varphi}{\partial t}$,

где объемная доля твердой фазы в двухфазной зоне задается следующим линейным соотношением:

$$\varphi = \frac{T - T_s}{T_l - T_s}.$$

В расплаве уравнение теплопереноса записывается с учетом тепловой конвекции в виде:

$$\rho_l C_l^p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) T \right] = \lambda_l \Delta T, \quad (4)$$

Для определения вектора скорости \mathbf{V} и давления p в расплаве висмута (Bi) решаются уравнения Навье—Стокса и неразрывности с учетом гравитационной тепловой конвекции в приближении Буссинеска:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_l} \nabla p + \frac{\mu}{\rho_l} \Delta \mathbf{V} + g \beta_T T, \quad (5)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{V} = 0 \quad (6)$$

где g — вектор гравитации; β_T — коэффициент теплового расширения; μ — коэффициент динамической вязкости расплава.

Совместно с уравнениями (5) и (6) решается уравнение для переноса теллура (Te):

$$\frac{\partial M}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) M = D \Delta M, \quad (7)$$

где $M = \rho_l C$ — концентрация Te в расплаве [кг/м³]; C — относительная масса Te на 1 кг расплава. Для

расчета задаются следующие граничные условия для искомых распределений скорости и концентраций: на верхней границе кассеты движение расплава отсутствует, но задается концентрация $Te C = C_{e0}$; на боковых поверхностях кассеты движение расплава отсутствует и задается нулевой поток Te; на ФК движение расплава отсутствует и перенос Te учитывается следующим соотношением баланса масс:

$$\rho_l D \frac{\partial C}{\partial n} = R(\rho_s - C_e \rho_l), \quad (8)$$

где R — скорость ФК по нормали n к фронту кристаллизации. Параметры для расчета массообмена в системе кристалл—расплав приведены ниже.

Параметры массообмена для раствор—расплава Bi—Te

Динамическая вязкость расплава Bi, μ , кг/(м · с)	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Теплоемкость кристалла Bi, C_s^p , Дж/(кг · К)	127
Теплоемкость расплава Bi, C_l^p , Дж/(кг · К)	141
Теплопроводность расплава Bi, λ_l , Вт/(м · К)	13
Теплопроводность кристалла Bi_2Te_3 , λ_s , Вт/(м · К)	2,9
Коэффициент теплового расширения расплава Bi, β_T , К ⁻¹	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент диффузии Te в расплаве Bi, D , м ² /с	$5,4 \cdot 10^{-10}$
Плотность расплава Bi, ρ_l , кг/м ³	10270
Плотность кристалла Bi_2Te_3 , ρ_s , кг/м ³	7690
Равновесная концентрация Te на ФК, C_e	0,5
Начальная концентрация Te в расплаве Bi, C_{e0}	0,7

Вопросы увеличения скорости кристаллизации расплава в кассете являются актуальными, так как это повышает производительность ростового процесса. Однако на практике попытки значительного ускорения процесса сопровождаются нарушением теплового баланса в ростовой кассете, что приводит к существенному искривлению ФК и дендритному росту. В идеальном случае при охлаждении кассеты всегда должен сохраняться устойчивый вертикальный температурный градиент с постепенным его уменьшением. Это необходимо для отсутствия интенсивной конвекции в расплаве, что обеспечивает поддержание плоского или близкого к нему ФК.

Конвективная модель была реализована в двумерном случае. Граничные условия задавались из трехмерной радиационно—кондуктивной модели. Применительно к условиям нагрева кассетного блока (см. рис. 4) были рассчитаны тепловые поля в отдельной кассете в начале и конце процесса кристаллизации (рис. 6). На рис. 6, а можно заметить существенную выпуклость ФК в сторону расплава, которая в течение процесса значительно сглаживается (рис. 6, б). Устойчивый вертикальный тем-

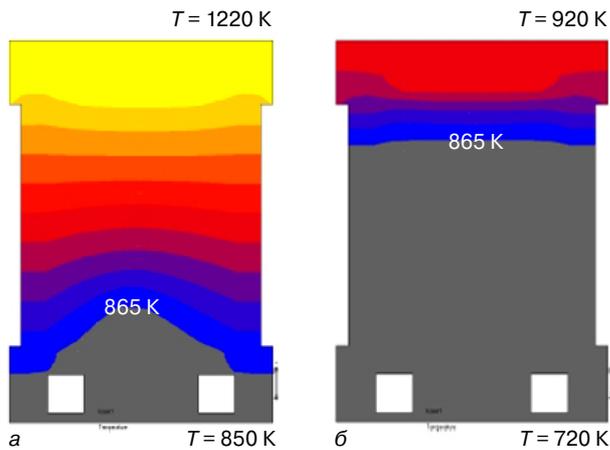


Рис. 6. Расчетные тепловые поля в начале (а) и конце (б) процесса кристаллизации в условиях вертикально устойчивой температурной стратификации, обеспечивающей кондуктивный механизм теплообмена

Fig. 6. Calculated thermal fields (a) in the beginning and (б) at the end of crystallization for stable vertical temperature stratification providing for conduction heat exchange mechanism

пературный градиент сохранялся на всех стадиях процесса кристаллизации (см. на рис. 2, профили температуры 1—2). Таким образом, в условиях устойчивого вертикального градиента температуры и отсутствия конструктивной и тепловой асимметрии в течение всего ростового процесса конвекция расплава практически подавлена, и распределение изотерм соответствует кондуктивному теплообмену в расплаве.

Однако ситуация кардинально изменяется при наличии тепловой асимметрии, вызванной значительно неоднородным охлаждением массивной пластины, на которой закреплена кассета. Проведенное математическое моделирование позволило выявить особенности такой тепловой ситуации. В случае подобного охлаждения форма вихрей становится неодинаковой, наиболее значительный вихрь обтекает ФК с достаточно большой скоростью $\sim 0,034$ см/с (рис. 7, а), что ведет к искривлению ФК (см. рис. 7, б, изотерма $T = 865$ К).

Другой фактор, вызывающий конвективное движение в расплаве, связан с неоднородным по вертикали нагревом кассеты. При медленном охлаждении, соответствующем скорости перемещения ФК $R = 0,15$ мм/мин, возникают симметричные вихревые структуры, и реализуется слабый конвективный режим (рис. 8, а), обеспечивающий слегка выпуклый в расплав ФК (рис. 8, б).

Рис. 9. Вихревые структуры (а) и изотермы (б) в условиях неустойчивой вертикальной температурной стратификации, вызывающей интенсивные асимметричные вихревые течения расплава при быстром охлаждении кассеты со скоростью $V = 1,2$ мм/мин

Fig. 9. (a) Vortex structures and (б) isothermal curves in the beginning of crystallization for unstable temperature stratification leading to intense asymmetrical vortices in melt during rapid cassette cooling at $V = 1.2$ mm/min

Однако в технологических условиях делаются попытки быстрого охлаждения кассеты за счет резкого снижения тепловой мощности нагревателя.

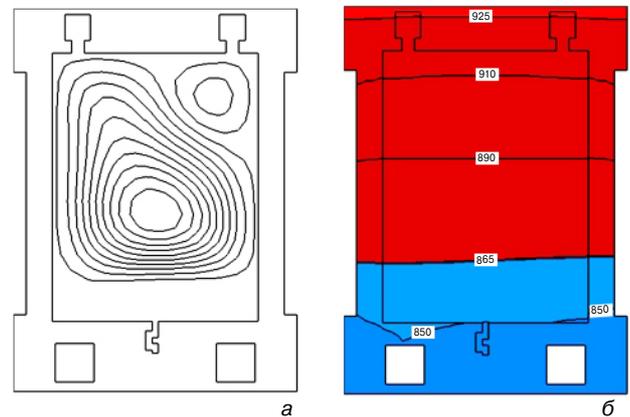


Рис. 7. Вихревые структуры (а) и изотермы (б) в начале кристаллизации в условиях неустойчивой температурной стратификации, вызывающей конвекцию при неоднородном охлаждении дна кассеты

Fig. 7. (a) Vortex structures and (б) isothermal curves in the beginning of crystallization for unstable temperature stratification leading to convection during inhomogeneous cassette bottom cooling

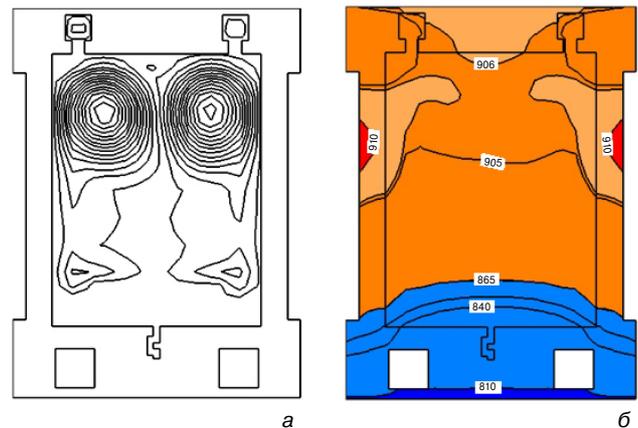
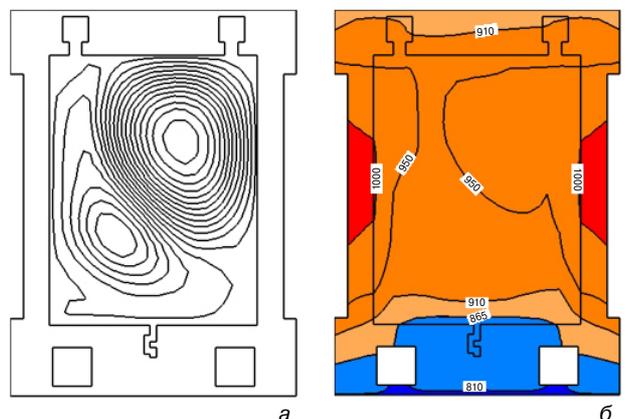


Рис. 8. Вихревые структуры (а) и изотермы (б) в условиях неустойчивой вертикальной температурной стратификации, вызывающей симметричные и слабые конвективные движения расплава при медленном охлаждении кассеты со скоростью $V = 0,15$ мм/мин

Fig. 8. (a) Vortex structures and (б) isothermal curves in the beginning of crystallization for unstable temperature stratification leading to weak symmetrical convection in melt during slow cassette cooling at $V = 0.15$ mm/min



На практике это фиксируется в существенном искривлении ФК и возникновении дендритного роста. Расчеты показали, что это связано с появлением неустойчивого вертикального температурного градиента, который приводит к возникновению асимметричных вихревых движений. При быстром охлаждении ($R = 1,2$ мм/мин) небольшая конструктивная неоднородность в кассете вызывает асимметрию вихрей и изотерм (рис. 9). Вихревая асимметрия вызвана малыми конструктивными отличиями кассеты справа и слева. Возникающая интенсивная конвекция значительно изменяет тепловое поле как в объеме расплава, так и вблизи ФК.

При $R = 6$ мм/мин влияние конвекции в расплаве делает существенно неоднородным объемное распределение T_e и значительно большим его поток в кристалл (рис. 10). При температуре $T = 865$ К заметно существенное понижение концентрации T_e , что нарушает требуемый состав раствора–расплава для кристаллизации соединения Vi_2Te_3 , согласно диаграмме состояния [19].

Для сравнения на рис. 11, а показаны радиальные распределения T_e на ФК, из которых следует, что только при небольших скоростях кристаллизации $R = 0,3$ мм/мин наблюдается радиально-однородное распределение T_e . Напротив, при больших на порядок значениях R радиальные изменения его концентрации становятся существенными. Количественный рост относительной величины радиальной неоднородности концентрации T_e при повышении R показан на рис. 11, б. Таким образом, в результате конвекции возникает значительная радиальная неоднородность в распределении теллура.

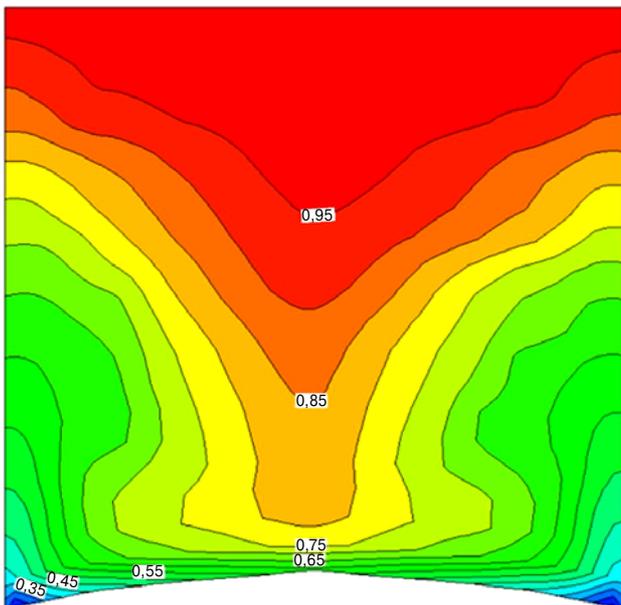


Рис. 10. Изолинии концентрации T_e C/C_{e0} в объеме кассеты при устойчивой температурной стратификации, но при высокой скорости кристаллизации $R_3 = 6$ мм/мин

Fig. 10. C/C_{e0} T_e concentration isocontours in cassette volume for stable temperature stratification and high crystallization rate $R_3 = 6$ mm/min

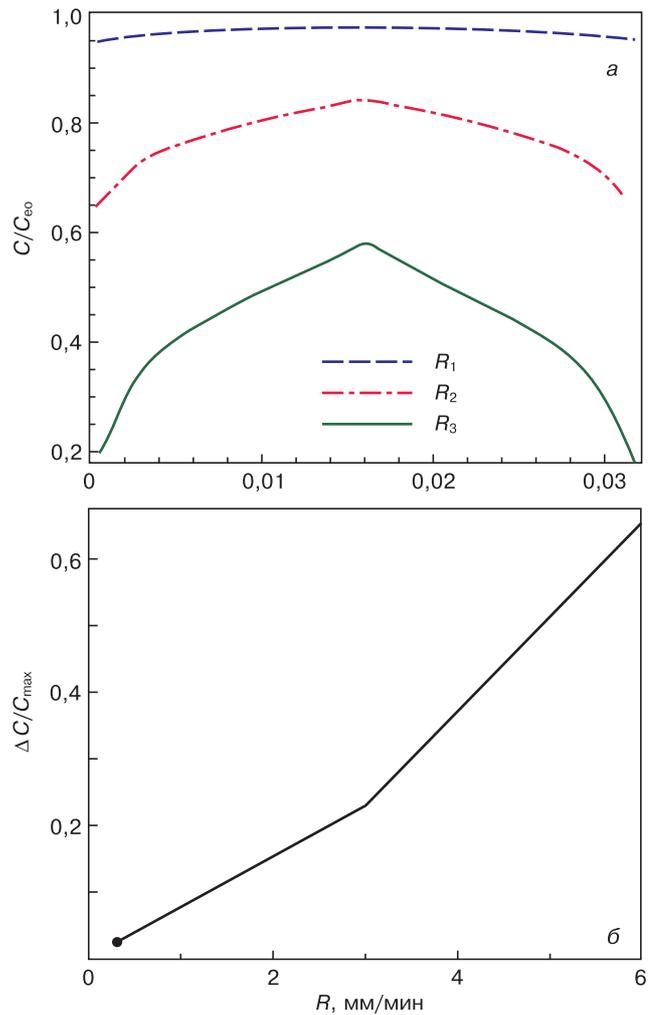


Рис. 11. Распределения концентрации T_e : а — радиальные профили C/C_{e0} вдоль ФК при различных скоростях кристаллизации ($R_1 = 0,3$, $R_2 = 3$, $R_3 = 6$ мм/мин); б — максимальная радиальная неоднородность $\Delta C/C_{max}$ на ФК в зависимости от скорости кристаллизации R

Fig. 11. T_e concentration profiling: (a) radial C/C_e profiles along crystallization front for different crystallization rates ($R_1 = 0.3$, $R_2 = 3$ and $R_3 = 6$ mm/min); (б) maximum radial $\Delta C/C_{max}$ inhomogeneity at crystallization front as a function of crystallization rate R

Нарушение состава раствора–расплава вблизи ФК может являться одной из причин неустойчивости формирования кристаллической фазы теллурида висмута.

Заключение

Получили развитие математические модели для модификации метода Бриджмена в виде процесса кассетной кристаллизации.

Применение модели кондуктивно–радиационного теплообмена для всей конструкции теплового узла позволило провести параметрические расчеты, на основе которых проанализировано влияние всех компонентов его конструкции, их расположения и температуры на условия теплообмена на границах кассетного блока. На основе кондуктивно–

конвективной модели в ростовой кассете определено, что асимметрия конструкции и граничных тепловых условий, а также неустойчивый вертикальный градиент температуры приводят к возникновению конвективных вихрей и существенному отклонению формы ФК от плоской.

Расчеты по модели конвективного массообмена показали, что повышение на порядок скорости кристаллизации расплава значительно увеличивает поток теллура в кристалл, тем самым существенно изменяя состав расплава вблизи ФК и, таким образом, являясь потенциальной причиной начала дендритного роста.

Достоверность результатов расчетов проверена на ряде тестов, в которых анализировалось влияние тепломассопереноса на форму ФК при скоростях охлаждения кассеты, соответствующих данным процессов по выращиванию поликристаллов теллурида висмута.

Библиографический список

1. Winkler M., Liu X., König J. D., Buller S., Schürmann U., Kienle L., Bensch W., Böttner H. Electrical and structural properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films grown by the nanoalloying method with different deposition patterns and compositions // *J. Mater. Chem.* 2012. Iss. 22. P. 11323—11334. DOI: 10.1039/C2JM30363A
2. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука—Физматлит, 2007. 416 с.
3. Zhang Z., Sharma P. A., Lavernia E. J., Yang N. Thermoelectric and transport properties of nanostructured Bi_2Te_3 by spark plasma sintering // *J. Mater. Res.* 2011. V. 26, Iss. 3. P. 475—484. DOI: 10.1557/jmr.2010.67
4. Scheele M., Oeschler N., Meier K., Kornowski A., Klinke Ch., Weller H. Synthesis and thermoelectric characterization of Bi_2Te_3 nanoparticles // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19, Iss. 21. P. 3476—3483. DOI: 10.1002/adfm.200901261
5. Zakeri M., Allahkarami M., Kavei Gh., Khanmohammadian A., Rahimpour M. R. Synthesis of nanocrystalline Bi_2Te_3 via mechanical alloying // *J. Mater. Proc. Technol.* 2009. V. 209, Iss. 1. P. 96—101. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.01.027
6. Jae-Taek Im. Grain refinement and texture development of cast BiSb alloy via severe plastic deformation. Diss. Yeung-nam University (Korea), 2007. 113 p.
7. Пат. 2160484 (РФ). Литая пластина, изготовленная из термоэлектрического материала / Ю. М. Белов, Н. Маекава, 2000.
8. Пат. 2181516 (РФ). Полупроводниковое длинномерное изделие для термоэлектрических устройств / Ю. М. Белов, М. П. Волков, С. М. Манякин, 2002.
9. Пат. 2402111 (РФ). Кристаллическая пластина, прямоугольный брусок, компонент для производства термоэлектрических модулей и способ получения кристаллической пластины / Ю. М. Белов, В. Ф. Пономарев, А. В. Тельшев, Д. Г. Рябинин, 2010.
10. Демченко В. Д., Воронин А. И., Табачкова Н. Ю., Бублик В. Т., Пономарев В. Ф. Структура пластин твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$, полученных кристаллизацией в плоской полости методом Бриджмена // *Физика и техника полупроводников.* 2017. Т. 51, № 8. С. 1064—1067. DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44789.58
11. Bogomolov D. I., Bublik V. T., Verezub N. A., Prostomolotov A. I., Tabachkova N. Yu. Study of the plastic formation in the production of thermoelectric material based on bismuth telluride // *Russ. Microelectron.* 2018. V. 47, N 8. P. 566—574. DOI: 10.1134/S1063739718080048
12. Простомолотов А. И. Сравнительный анализ методов пластического формования и кристаллизации при получении термоэлектрических материалов на основе халькогенидов // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки.* 2018. Т. 23, № 122. С. 223—226. DOI: 10.20310/1810-0198-2018-23-122p-223-226
13. Ганина С. М., Гинкин В. П., Буденкова О. Н., Саади Б., Ашани Л., Фотрель И. Моделирование кристаллизации бинарных расплавов на примерах численного и экспериментального бенчмарков // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Математическое моделирование физических процессов.* 2012. Вып. 3. С. 45—56.
14. Ahmad N., Rappaz J., Desbiolles J.-L., Jalanti T., Rappaz M., Combeau H., Lesoult G., Stomp C. Numerical simulation of macrosegregation: a comparison between finite volume method and finite element method predictions and a confrontation with experiments // *Metal. and Mat. Trans. A.* 1998. V. 29, N 2. P. 617—630. DOI: 10.1007/s11661-998-0143-9
15. Prostomolotov A. I., Ilyasov H. H., Verezub N. A. *Crystmo-Net* remote access code for Czochralski crystal growth modelling // *Science and Technology.* 2013. V. 3, N 2A. P. 18—25. URL: <http://article.sapub.org/10.5923.s.scit.201301.04.html>
16. Магомедов Я. Б., Гаджиев Г. Г., Омаров З. М. Температурная зависимость теплопроводности и электропроводности Bi_2Te_3 и его расплава // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы.* 2013. № 9. С. 1—5.
17. Глазов В. М. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 246 с.
18. Пашинкин А. С., Михайлова М. С. Анализ термодинамических функций твердого теллурида висмута // *Известия вузов. Электроника.* 2015. Т. 20, № 2. С. 198—200.
19. Caillat T., Carle M., Perrin D., Scherrer H., Scherrer S. Study of the Bi-Sb-Te ternary phase diagram // *J. Phys. Chem. Solids.* 1992. V. 53, Iss. 2. P. 227—232. DOI: 10.1016/0022-3697(92)90049-J
20. Voronin A. I., Novitskii A. P., Ashim Y. Z., Inerbaev T. M., Tabachkova N. Yu., Bublik V. T., Khovaylo V. V. Exploring the origin of contact destruction in tetradymite-like-based thermoelectric elements // *Journal of Electronic Materials.* 2019. V. 48, N 4. P. 1932—1938. DOI: 10.1007/s11664-019-07029-5

Работа выполнена на вычислительной базе ИПМех РАН (тема № АААА-А20-120011690136-2) при поддержке гранта РФФИ № 18-02-00036.

Статья поступила в редакцию 1 октября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 179—189.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-179-189

Mathematical modeling the thermal processes during cassette crystallization of chalcogenides

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

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

Abstract. An original modification of the directed crystallization method is considered as a multi-cassette process, which has comparative simplicity and high productivity. The basis of this research was domestic patents and technological research carried out at the National University of Science and Technology MISIS. As a result, mathematical models of the multi-cassette method were developed that allow both a three-dimensional radiative — conductive analysis of thermal processes in the entire volume of the hot zone and a two-dimensional analysis of convective — conductive heat transfer in a separate cassette. The parametric calculations carried out on their basis were aimed to the identifying an influence of locations and sizes of the hot zone components to a thermal field in the cassette unit; the establishing an influence of vertical heat supply equability to the cassette unit and an influence of heating power decrease during the plate crystallization, as well as to the determining an influence of small cassette design distortions and violation of cooling uniformity in its bottom part on the occurrence of convection and asymmetrical thermal field. By means of the conductive–radiative heat transfer model for the entire hot zone there were carried out parametric calculations and it was analyzed an influence of hot zone components (their locations and temperatures) on the heat exchange conditions at the cassette unit boundaries. By means of the conductive–convective model for a cassette it was determined that the boundary thermal conditions asymmetry, as well as an unstable vertical temperature gradient, result in the convective vortices and a significant deviation of the crystallization front from a flat shape. The calculations with using the convective mass transfer model showed that an increase of the crystallization rate by an order significantly increases a tellurium flux into the crystal, thereby substantially changing a melt composition near crystallization front and, thus, being a potential cause of dendritic growth. The reliability of the calculation results was checked on a number of tests, in which the influence of heat and mass transfer on the crystallization front shape was analyzed at cassette cooling rates corresponding to the growth processes of bismuth telluride polycrystals.

Keywords: thermoelectrics, chalcogenides, directed crystallization, cassette method, mathematical modeling, melt, heat transfer, thermal radiation, convection

References

1. Winkler M., Liu X., König J. D., Buller S., Schürmann U., Kienle L., Bensch W., Böttner H. Electrical and structural properties of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ thin films grown by the nanoalloying method with different deposition patterns and compositions. *J. Mater. Chem.*, 2012, no. 22, pp. 11323—11334. DOI: 10.1039/C2JM30363A
2. Gusev A. I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow: Nauka–Fizmatlit, 2007, 416 p. (In Russ.)
3. Zhang Z., Sharma P. A., Lavernia E. J., Yang N. Thermoelectric and transport properties of nanostructured Bi₂Te₃ by spark plasma sintering. *J. Mater. Res.*, 2011, vol. 26, no. 3, pp. 475—484. DOI: 10.1557/jmr.2010.67
4. Scheele M., Oeschler N., Meier K., Kornowski A., Klinke Ch., Weller H. Synthesis and thermoelectric characterization of Bi₂Te₃ nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, vol. 19, no. 21, pp. 3476—3483. DOI: 10.1002/adfm.200901261
5. Zakeri M., Allahkarami M., Kavei Gh., Khanmohammadian A., Rahimipour M. R. Synthesis of nanocrystalline Bi₂Te₃ via mechanical alloying. *J. Mater. Proc. Technol.*, 2009, vol. 209, no. 1, pp. 96—101. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.01.027
6. Jae-Taek Im. Grain refinement and texture development of cast BiSb alloy via severe plastic deformation. Diss. Yeung-nam University (Korea), 2007, 113 p.
7. Pat. 2160484 (RF). *Litaya plastina, izgotovlennaya iz termoelektricheskogo materiala* [Cast plate made of thermoelectric material]. Yu. M. Belov, N. Mayekava, 2000. (In Russ.)

8. Pat. 2181516 (RF). *Poluprovodnikovoye dlinnomernoye izdeliye dlya termoelektricheskikh ustroystv* [Semiconductor lengthy product for thermoelectric devices]. Yu. M. Belov, M. P. Volkov, S. M. Manyakin, 2002. (In Russ.)

9. Pat. 2402111 (RF). *Kristallicheskaya plastina, pryamougol'nyy brusok, komponent dlya proizvodstva termoelektricheskikh moduly i sposob polucheniya kristallicheskoy plastiny* [Crystal plate, rectangular block, component for the production of thermoelectric modules and a method for producing a crystal plate]. Yu. M. Belov, V. F. Ponomarev, A. V. Telyshev, D. G. Ryabinin, 2010. (In Russ.)

10. Demcheglo V. D., Voronin A. I., Tabachkova N. Y., Bublik V. T., Ponomaryov V. F. Structure of Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7} alloy plates obtained by crystallization in a flat cavity by the Bridgman method. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 8, pp. 1021—1023. DOI: 10.1134/S1063782617080085

11. Bogomolov D. I., Bublik V. T., Verezub N. A., Prostomolotov A. I., Tabachkova N. Yu. Study of the plastic formation in the production of thermoelectric material based on bismuth telluride. *Russ Microelectron.*, 2018, vol. 47, no. 8, pp. 566—574. DOI: 10.1134/S1063739718080048

12. Prostomolotov A. I. C comparative analysis of the methods of plastic forming and crystallization at the production of thermoelectric materials on the basis of halcogenides. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskije nauki*, 2018, vol. 23, no. 122, pp. 223—226. (In Russ.). DOI: 10.20310/1810-0198-2018-23-122p-223-226

13. Ganina S. M., Ginkin V. P., Budenkova O. N., Saadi B., Ashani L., Fotrel I. Modeling of crystallization of binary melts using examples of numerical and experimental benchmarks. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Matematicheskoe modelirovanie fizicheskikh protsessov*, 2012, no. 3, pp. 45—56. (In Russ.)

14. Ahmad N., Rappaz J., Desbiolles J.-L., Jalanti T., Rappaz M., Combeau H., Lesoult G., Stomp C. Numerical simulation of macrosegregation: a comparison between finite volume method and finite element method predictions and a confrontation with experiments. *Metall. and Mat. Trans. A*, 1998, vol. 29, no. 2, pp. 617—630. DOI: 10.1007/s11661-998-0143-9

Information about authors:

Anatoly I. Prostomolotov^{1,§}: Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher (prostoa@ipmnet.ru); **Nataliya A. Verezub**¹: Cand. Sci. (Phys.–Maht.), Associate Professor, Senior Researcher (verezub@ipmnet.ru)

§ Corresponding author

15. Prostomolotov A. I., Ilyasov H. H., Verezub N. A. *CrystmoNet* remote access code for Czochralski crystal growth modeling. *Science and Technology*, 2013, vol. 3, no. 2A, pp. 18—25. URL: <http://article.sapub.org/10.5923.s.scit.201301.04.html>

16. Magomedov Ya. B., Gadzhiev G. G., Omarov Z. M. Temperature dependence of the thermal conductivity and electrical conductivity of Bi_2Te_3 and its melt. *Fazovye perekhody, uporyadochennyye sostoyaniya i novyye materialy*, 2013, no. 9, pp. 1—5. (In Russ.)

17. Glazov V. M. *Zhidkiye poluprovodniki* [Liquid semiconductors]. Moscow: Nauka, 1967, 246 p. (In Russ.)

18. Pashinkin A. S., Mikhailova M. S. Analysis of thermodynamic functions of solid bismuth telluride. *Proceedings of Universities. Electronics*, 2015, vol. 20, no. 2, pp. 198—200. (In Russ.)

19. Caillat T., Carle M., Perrin D., Scherrer H., Scherrer S. Study of the Bi–Sb–Te ternary phase diagram. *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, vol. 53, no. 2, pp. 227—232. DOI: 10.1016/0022-3697(92)90049-J

20. Voronin A. I., Novitskii A. P., Ashim Y. Z., Inerbaev T. M., Tabachkova N. Yu., Bublik V. T., Khovaylo V. V. Exploring the origin of contact destruction in tetradymite-like-based thermoelectric elements. *J. Electronic Materials*, 2019, vol. 48, no. 4, pp. 1932—1938. DOI: 10.1007/s11664-019-07029-5

Acknowledgments. *This work was performed on the computational base of IPMech RAS (topic No. AAAA-A20-120011690136-2) with the support of the RFBR grant No. 18-02-00036.*

Received October 1, 2019

УДК 621.315.592

Вычисление эффективного коэффициента теплопроводности сверхрешетки на основе кинетического уравнения Больцмана с использованием первопринципных расчетов*

© 2019 г. К. К. Абгарян^{1,2,§}, И. С. Колбин¹

¹ *Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление»
Российской академии наук,*

ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Россия

² *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия*

Аннотация. В работе проводится вычисление эффективного коэффициента теплопроводности для бинарной полупроводниковой гетероструктуры на примере сверхрешетки GaAs/AlAs для различных периодов слоев и при различных температурах окружающей среды. На рассматриваемых масштабах использование моделей, основанных на законе Фурье, сильно ограничено, т. к. они не учитывают квантовомеханические свойства материалов, что дает сильное расхождение с экспериментальными данными. С другой стороны, использование методов молекулярной динамики позволяет получить точные решения, но они существенно более требовательны к вычислительным ресурсам и требуют решение нетривиальной задачи подбора потенциала. При рассмотрении наноструктур хорошие результаты показали методы, основанные на решении кинетического уравнения Больцмана для фононов, они позволяют получить достаточно точное решение, при этом обладая меньшей вычислительной сложностью, чем методы молекулярной динамики. Для расчета коэффициента теплопроводности в работе используется модель модального подавления, аппроксимирующая решение кинетического уравнения Больцмана для фононов. Дисперсионные параметры и параметры рассеяния фононов получены из первопринципных расчетов. В работе учитываются двух фононные, связанные с изотопическим беспорядком и барьерные, и трех фононные процессы рассеяния. Для повышения точности вычислений, в работе учитывается неоднородность распределения материалов по слоям сверхрешетки. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными, продемонстрировано хорошее соответствие.

Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, сверхрешетка, полупроводниковая гетероструктура

Введение

В настоящее время, изучение вопросов теплового переноса в полупроводниковых гетероструктурах является одним из приоритетных направлений исследований в микроэлектронике. Это связано с постоянным ростом частотных характеристик элементной базы, что совместно с миниатюризацией электроники влечет за собой увеличение удельной выделяемой тепловой энергии, которую требуется отводить, чтобы поддерживать работоспособность устройств [1—3].

При рассмотрении наноразмерных структур использование известных подходов к моделированию теплопереноса с использованием закона Фурье сильно ограничено, так как при этом не учитываются квантовомеханические свойства материалов в связи с чем полученные результаты зачастую плохо согласуются с экспериментальными данными [2]. Значительно более точные расчеты можно получить с использованием методов молекулярной динами-

ки [4, 5], что, в свою очередь, сопряжено с высокой вычислительной сложностью алгоритмов, а также с нетривиальной задачей подбора параметров потенциалов межатомного взаимодействия [6] для моделирования конкретных структур и процессов.

Определенным компромиссом в смысле вычислительной сложности и учета микроскопических эффектов можно считать моделирование теплопереноса на основе кинетического уравнения Больцмана. Отдельно стоит выделить гибридные подходы, в частности в работе [7] применяется вычислительная схема на основе кинетического уравнения для сравнительно узкой зоны нагрева, где преобладает бал-

Абгарян Каринэ Карленовна^{1,2,§} — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, зав. отделом (1), зав. кафедрой (2), e-mail: kristal83@mail.ru; **Колбин Илья Сергеевич**¹ — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: iskolbin@gmail.com

§ Автор для переписки

* Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на I-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 21—23 октября 2019 г.

листический перенос тепла, и закон Фурье для области диффузного распространения тепла. При этом требуется согласование на границах расчетных зон, что усложняет алгоритм. Однако в рассматриваемой задаче авторам удалось получить существенный прирост скорости, при незначительном уменьшении точности решения.

При моделировании теплопереноса в полупроводниковых гетероструктурах особый интерес представляет кинетическое уравнение Больцмана для фононов, т. к. они являются основными переносчиками тепла в полупроводниках и диэлектриках. При этом одна из проблем при построении вычислительных алгоритмов связана с учетом рассеяния фононов. В общем случае приходится рассматривать сложное интегродифференциальное уравнение. Однако во многих случаях, при решении уравнения Больцмана достаточно учитывать лишь приближения времени релаксации, что существенно упрощает задачу [1, 4].

В такой постановке необходимо решить вопрос, связанный с получением данных по параметрам релаксации. Ранее они рассчитывались полуэмпирически с учетом согласования модельных вычислений с результатами экспериментов. Несмотря на определенные успехи, данный подход весьма трудозатратен, в связи с чем в основном моделировались структуры из простых материалов (как правило, кремний и германий) [8—10]. Значительный прорыв в данном вопросе произошел при комбинировании методов с использованием кинетического уравнения с первопринципными расчетами [1, 11, 12]. При этом требуемые характеристики фононов могут быть получены не из аппроксимации экспериментальных данных, а из первопринципных вычислений, что значительно повышает точность вычислений, открывает возможности эффективного предсказания свойств моделируемых материалов при этом минимизируя различные допущения.

Метод расчета

В работе проводится вычисление эффективного коэффициента теплопроводности бинарной гетероструктуры — сверхрешетки. Для этого используется подход описанный в работе [11]. Расчет ведется в приближении виртуального кристалла [14, 15]. В отсутствии температурного градиента и иных термодинамических сил система находится в тепловом равновесии и распределение фононов подчинено закону Бозе—Эйнштейна:

$$f_0(\omega, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (1)$$

где ω — частота; k_B — постоянная Больцмана; \hbar — редуцированная постоянная Планка; T — темпера-

тура. При наличии теплового градиента распределение фононов отклоняется от равновесного и может быть описано кинетическим уравнением Больцмана для фононов, которое в приближении времени релаксации имеет вид:

$$\frac{f - f_0}{\tau^0} = -\nabla T \mathbf{v} \frac{df_0}{dT}, \quad (2)$$

где f — неизвестная функция распределения фононов; \mathbf{v} — групповые скорости фононов; ∇T — температурный градиент; τ^0 — время релаксации. Время релаксации τ^0 отражает процессы рассеяния фононов. В работе учитываются следующие типы:

1. *Упругое*: рассеяние связанное с изотопическим беспорядком и барьерное рассеяние;

2. *Ангармонические процессы*: трехфононные взаимодействия, абсорбция (2 фонона сливаются в 1) и эмиссия (один фонон распадается на 2).

Стоит отметить, что это не все существующие типы рассеяния, в частности не учитываются электрон-фононные взаимодействия, четырехфононные процессы, рассеяние на границе и т. д., однако их вклад достаточно мал, чтобы им можно было пренебречь [16]. С учетом рассматриваемых типов рассеяния время релаксации может быть выражено как

$$\frac{1}{\tau_\lambda^0} = \frac{1}{\tau_\lambda^+} + \frac{1}{\tau_\lambda^-} + \frac{1}{\tau_\lambda^a} + \frac{1}{\tau_\lambda^b}, \quad (3)$$

где индекс λ включает в себя индекс фононной ветви \mathbf{p} и волновой вектор \mathbf{q} ; τ^+ , τ^- — влияние процессов абсорбции и эмиссии, соответственно; τ^a — вклад от изотопического беспорядка; τ^b — барьерное рассеяние. Расчет времени релаксации от трехфононных процессов проводятся по формулам [16, 17]:

$$\frac{1}{\tau_\lambda^+} = \frac{1}{N} \sum_{\lambda'\lambda''}^+ \frac{\hbar\pi}{4} \frac{f_0' - f_0''}{\omega_\lambda \omega_{\lambda'} \omega_{\lambda''}} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^+|^2 \delta(\omega_\lambda + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}), \quad (4)$$

$$\frac{1}{\tau_\lambda^-} = \frac{1}{N} \frac{1}{2} \sum_{\lambda'\lambda''}^- \frac{\hbar\pi}{4} \frac{f_0' + f_0'' + 1}{\omega_\lambda \omega_{\lambda'} \omega_{\lambda''}} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^-|^2 \delta(\omega_\lambda - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}), \quad (5)$$

где δ — дельта-функция Дирака. Вычисления ведутся для дискретизированной зоны Бриллюэна: однородной решетки \mathbf{q} -точек. Матрица рассеяния V рассчитывается как [18]

$$V_{\lambda\lambda'\lambda''}^\pm = \sum_i \sum_{j,k} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \frac{e_\lambda^\alpha(i) e_{p',\pm\mathbf{q}'}^\beta(j) e_{p'',-\mathbf{q}''}^\gamma(k)}{\sqrt{m_i m_j m_k}}, \quad (6)$$

где i, j, k — атомные индексы; α, β, γ — координаты; m — массы атомов; $\Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ — ангармонические силовые константы; e_λ^α — компонент α собственного вектора моды λ .

Расчет барьерного члена τ^b производится в соответствии с работой [19]. Важно отметить, что влияние барьерного компонента не зависит от послыонного распределения составных веществ в сверхрешетке,

в отличие от τ^a . Расчет времени релаксации τ^a производится по формулам

$$\frac{1}{\tau_\lambda^\alpha} = \frac{1}{N} \frac{\pi \omega_\lambda^2}{2} \sum_i g(i) |e_\lambda^*(i) e_\lambda(i)|^2 \delta(\omega_\lambda - \omega_{\lambda'}), \quad (7)$$

$$g(i) = \frac{(m_1 - m_2)^{N_{\text{periods}}}}{N_{\text{periods}}} \sum_i [X(i)(1 - X(i))], \quad (8)$$

где X — относительная концентрация второго материала в слое. Разрешенные частоты фононов ω и собственные векторы e , могут быть получены из уравнения [18]:

$$\omega^2 e_\lambda^\alpha(j) = - \sum_{k\beta} \frac{1}{\sqrt{m_j m_k}} D_{jk}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_\lambda^\beta(k), \quad (9)$$

где D_{jk} — динамическая матрица, которая для полярных материалов может быть вычислена как [18, 20]

$$D_{jk}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(j))] \times \sum_Q \frac{\Psi_{jk}^{\alpha\beta}(P, Q)}{\sqrt{m_j m_k}} \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}(Q) - \mathbf{R}(P))], \quad (10)$$

$$\Psi_{jk}^{\alpha\beta}(P, Q) = \Phi_{jk}^{\alpha\beta}(P, Q) + \phi_{jk}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}), \quad (11)$$

$$\phi_{jk}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \frac{4\pi e [\mathbf{Z}(i)\mathbf{q}]_\alpha [\mathbf{Z}(k)\mathbf{q}]_\beta}{\Omega \mathbf{q} \epsilon \mathbf{q}}, \quad (12)$$

где Φ_{jk} — гармонические силовые константы; \mathbf{Z} — тензор эффективных зарядов Борна [22]; ϵ — диэлектрический тензор.

Таким образом, из первопринципных расчетов требуется получить: кристаллическую структуру рассматриваемых материалов, гармонические и ангармонические силовые константы, диэлектрический тензор и тензор эффективных зарядов Борна; после чего, используя формулы (3)—(12) можно вычислить время релаксации τ^0 .

Расчет эффективного коэффициента теплопроводности можно произвести с помощью функции модального подавления, дискретная форма которой имеет вид [1]

$$\kappa(L) = \sum_\lambda S_\lambda C_\lambda \|\mathbf{v}_k\| \Lambda_\lambda \cos^2(\theta_\lambda), \quad (13)$$

где θ — угол между групповой скоростью и направлением теплопереноса, функция подавления S для коэффициента эффективной теплопроводности перпендикулярной направлению роста (*cross-plane*) гетероструктуры вычисляется как [11]:

$$S_\lambda = \frac{1}{1 + 2K_\lambda}, \quad (14)$$

где число Кнудсена K для структуры шириной L и длина свободного пробега Λ , могут быть вычислены

$$K_\lambda = \frac{\Lambda_\lambda |\cos \theta_\lambda|}{L}, \quad (15)$$

$$\Lambda_\lambda = \|\mathbf{v}_k\| \tau_\lambda^0, \quad (16)$$

Расчет коэффициента теплопроводности параллельной росту гетероструктуры (*in-plane*) приводится в [1].

Результаты расчетов, обсуждение

В качестве примера приложения описанной техники рассмотрим расчет теплопроводности бинарной гетероструктуры GaAs/AlAs для различных периодов сверхрешетки. В результате первопринципных расчетов получены: расположения атомов, пространственные производные потенциальной энергии 2 и 3-го порядка, диэлектрический тензор и эффективные заряды Борна. Перечисленные параметры получены из открытой библиотеки проекта ALMA (<http://www.almabte.eu/index.php/database/>). Моделирование велось с использованием программного пакета almaBTE [1] для GaAs/AlAs на решетке $24 \times 24 \times 24$ [14]. Результаты расчетов и данные эксперимента [23] для различных периодов сверхрешетки представлены ниже на рис. 1. Для сравнения: при 300 К коэффициент теплопроводности при GaAs равен 56 Вт/(м·К), а AlAs — 90 Вт/(м·К).

Как видно из рис. 1, полученные вычислительные данные достаточно хорошо согласуются с результатами экспериментов [23], что позволяет судить об эффективности подхода. Стоит отметить, что в данном случае моделировались гетероструктуры с идеальными границами, в реальности, в процессе выращивания гетероструктур формируются интерфейсы с достаточно сложной формой, что оказывает эффект на результирующую теплопроводность. Таким образом, в частности, можно объяснить сравнительно низкую точность для образца с периодом 10×10 .

Для увеличения точности расчетов требуется наличие профиля послойного распределения составных веществ в гетероструктуре, в таком случае это может быть учтено в формуле (8). В настоящей работе они выбирались полуэмпирически из описания эксперимента в [23]. Выбранные профили и полученный результат показаны на рис. 2.

Как видно из рис. 2, точность решения значительно увеличилась: если для идеального профиля (см. рис. 2, а) абсолютное среднеквадратичное отклонение от результатов экспериментов составляло 5,2 Вт/(м·К) (относительное 21 %), то для выбранных концентраций (см. рис. 2, б и в) они составили 0,76 Вт/(м·К) (относительное 3 %) и 1,1 Вт/(м·К) (относительное 4 %), соответственно. Более прямой и точный подход заключается в экспериментальном установлении профиля распределения, что продемонстрировано в работе [19] для гетероструктуры InAs/GaAs.

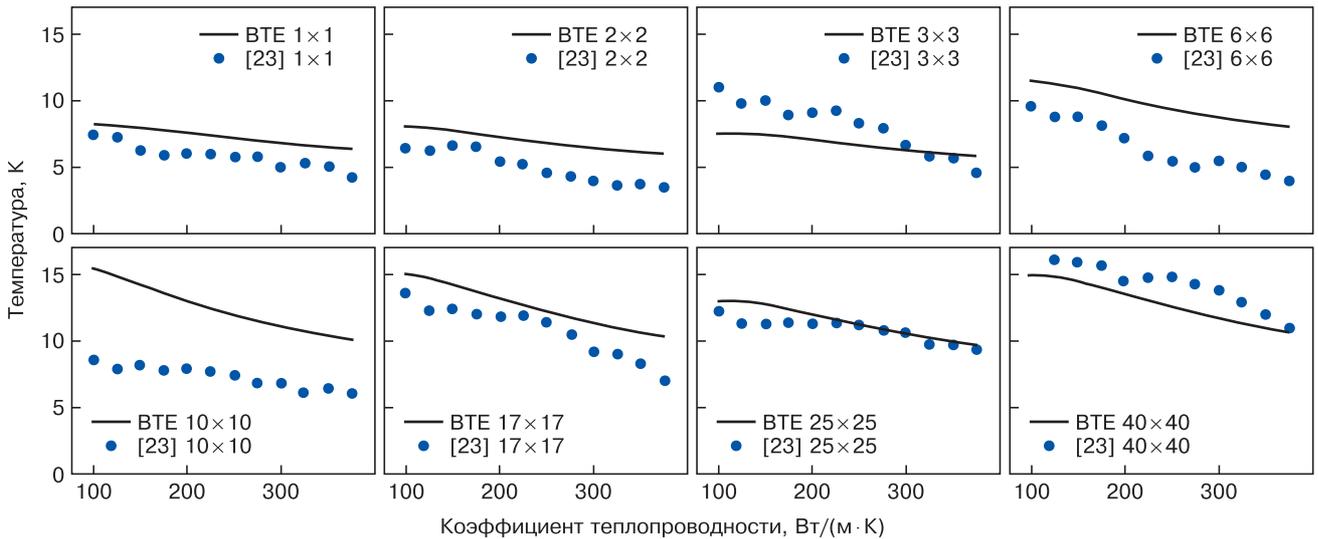


Рис. 1. Сравнение рассчитанного (BTE — Boltzmann Transport Equation) и экспериментально полученного в работе [23] эффективного коэффициента теплопроводности для различных периодов сверхрешетки GaAs/AlAs

Fig. 1. Comparison of the calculated (BTE) and experimentally [23] effective coefficient of thermal conductivity for different periods of the GaAs/AlAs superlattice

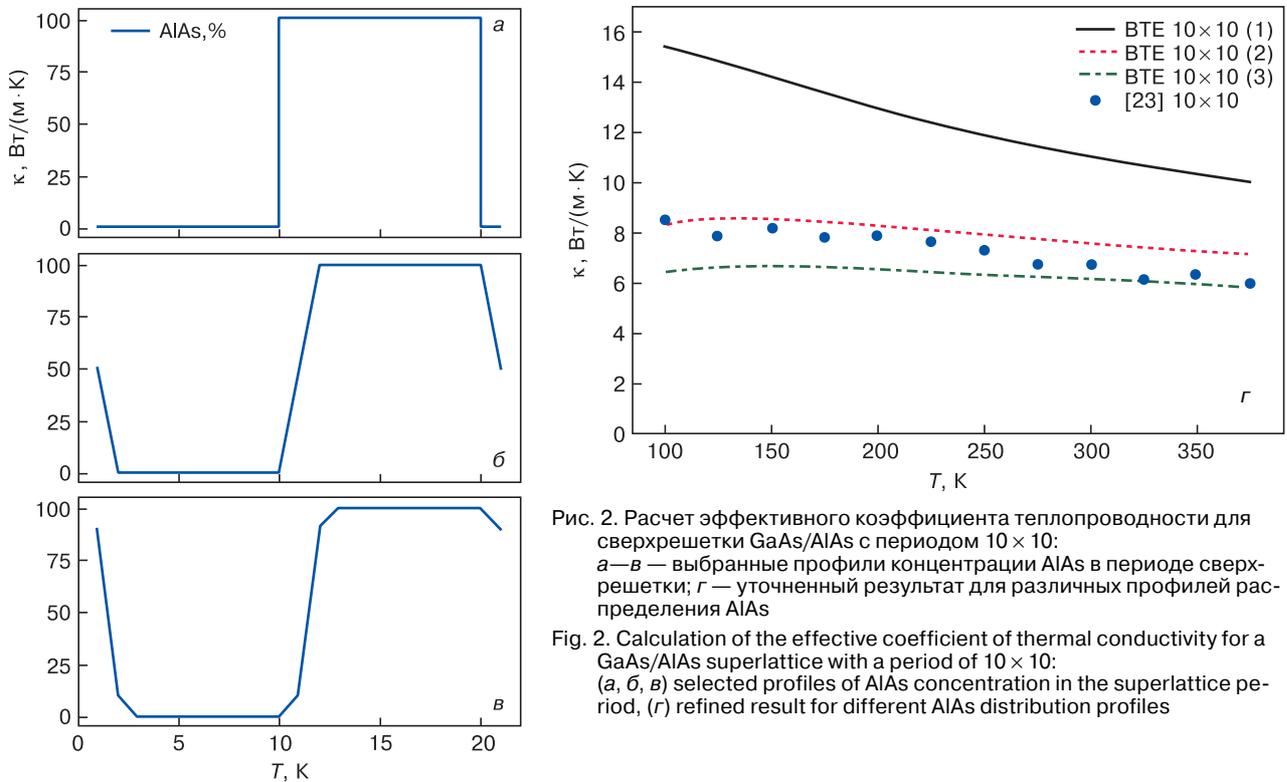


Рис. 2. Расчет эффективного коэффициента теплопроводности для сверхрешетки GaAs/AlAs с периодом 10×10 : а—в — выбранные профили концентрации AlAs в периоде сверхрешетки; г — уточненный результат для различных профилей распределения AlAs

Fig. 2. Calculation of the effective coefficient of thermal conductivity for a GaAs/AlAs superlattice with a period of 10×10 : (a, б, в) selected profiles of AlAs concentration in the superlattice period, (г) refined result for different AlAs distribution profiles

Аппроксимационная нейросетевая модель

Для получения промежуточных значений эффективного коэффициента теплопроводности удобно воспользоваться аппроксимационными моделями. Воспользуемся двумерной моделью, которая на вход получает ширины слоев и температуру, а на выходе выдает приближенное значение коэффициента κ . В частности, можно воспользоваться сетями радиально базисных функций, т. к. они обеспечивают высокую точность при сравнительно небольшом количестве базисов [24, 25], в этом случае прибли-

женное значение эффективного коэффициента теплопроводности можно выразить в виде:

$$\kappa(L, T) = \sum_i^m \omega_i \phi(\epsilon_i, \|r - r_i^0\|), \quad (17)$$

где m — число базисов аппроксимации; ϵ — «ширина» базиса; r — координата, включающая T и L ; r^0 — центр базиса. Перед проведением расчетов целесообразно произвести обезразмеривание, т. к. в противном случае в одном уравнении будут разноразмерные величины T и L . При этом, будем варьировать только весовые коэффициенты, а центры

базисов и «ширины» останутся фиксированными, тогда получаем линейную систему

$$AX = B \tag{18}$$

где матрица A содержит вычисления базисных функций в n контрольных точках:

$$A = \begin{pmatrix} \phi_{1,1} & \phi_{1,2} & \dots & \phi_{1,n} \\ \phi_{2,1} & \phi_{2,2} & \dots & \phi_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m,1} & \phi_{m,2} & \dots & \phi_{m,n} \end{pmatrix}, \tag{19}$$

где для безразмерных L и T :

$$\phi_{i,j} = \phi(\varepsilon, T_i - T_j^0, L_i - T_j^0), \tag{20}$$

вектор X состоит из искоемых значений весовых коэффициентов

$$X = [\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_m]^T, \tag{21}$$

а в векторе B располагаются вычисленные значения эффективной теплопроводности в контрольных точках

$$B = [\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_n]^T. \tag{22}$$

Тогда при минимизации по методу наименьших квадратов получаем

$$X = (A^T A)^{-1} A^T B. \tag{23}$$

Отметим, что при использовании более компактной нейросетевой модели для подбора всех параметров можно применить методы нелинейной оптимизации [27], но это требует выбора начального приближения, а также решения вопроса глобального поиска оптимума. В качестве радиально-базисных функций в работе рассматривались:

$$\phi(\varepsilon, r) = \sqrt{1 + \varepsilon^2 r^2}, \text{ мультиквадрики [26],} \tag{24}$$

Абсолютное среднее квадратичное отклонение аппроксимированного коэффициента теплопроводности
 [Absolute standard deviation of the approximated thermal conductivity coefficient]

Радиально-базисная функция	Сетевая модель						
	2 × 2	3 × 3	4 × 4	5 × 5	6 × 6	7 × 7	8 × 8
MQ	1,4288	1,0264	1,0162	0,9014	0,7189	0,1615	0,0557
IMQ	1,1790	1,0335	1,0117	0,8979	0,7035	0,1527	0,0382
G	1,1500	1,0408	1,0210	0,9207	0,7623	0,1897	0,0041
MQ-N	1,2561	1,0291	1,0133	0,8983	0,7121	0,1585	0,0568
IMQ-N	1,2558	1,0282	1,0126	0,9006	0,7095	0,1555	0,0373
G-N	1,2505	1,0305	1,0249	0,9286	0,7798	0,2008	0,0022

Обозначения: MQ — мультиквадрики, IMQ — обратные мультиквадрики, G — функции Гаусса, с учетом (суффикс — N) и без нормализации. Жирным выделены минимальные значения для фиксированного размера.

$$\phi(\varepsilon, r) = \exp(-\varepsilon^2 r^2), \text{ функции Гаусса,} \tag{25}$$

$$\phi(\varepsilon, r) = \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon^2 r^2}}, \text{ обратные мультиквадрики.} \tag{26}$$

Также были рассмотрены классические и нормализованные [27, 28] радиально-базисные сети

$$\kappa^{\text{norm}}(L, T) = \frac{\sum_i^m \omega_i \phi(\varepsilon_i, \|r - r_i^0\|)}{\sum_i^m \phi(\varepsilon_i, \|r - r_i^0\|)}. \tag{27}$$

В таблице представлены результаты вычислений среднее квадратичного отклонения построенной нейросетевой модели от вычисленных в контрольных точках значений для различного числа и типа базисов. При расчетах центры базисов размещались по сетке с равным шагом в рассматриваемой области L, T . Параметр «ширины» выбран единичный.

Из таблицы видно, что достаточно высокая точность аппроксимации появляется при 49 нейронах в сети (7 × 7), при этом относительная погрешность имеет порядок 1—2 %. Для минимально рассматриваемой сети из 4 нейронов (2 × 2) погрешность на уровне 12—15 % в зависимости от радиально-базисной функции. Отметим, что нормализация сетей с гауссовой функцией для случая 8 × 8 дала двукратное уменьшение погрешности.

Заключение

В работе был проведен расчет эффективного коэффициента теплопроводности многослойной гетероструктуры с использованием функции модального подавления на примере бинарных гетероструктур GaAs/AlAs. Проведено сравнение вычисленных значений с экспериментальными данными, показана хорошая точность метода. Продемонстрировано, что учет послойного распределения материалов гетероструктуры существенно повышает соответствие экспериментальных и вычисленных данных. По результатам расчетов построена аппроксимационная нейросетевая модель на основе радиально-базисных функций, рассмотрено влияние на точность выбора базисных функций, а также числа нейроэлементов и нормализации выхода приближающей модели. Для рассматриваемой задачи хорошая точность достигнута для сети из 49 нейронов.

Библиографический список

1. Carrete J., Vermeersch B., Katre A., van Roekeghem A., Wang T., Madsen G. K. H., Mingo N. *almaBTE: A solver of the space-time dependent Boltzmann transport equation for phonons in structured materials* // Computer Physics Communications. 2017. V. 220. P. 351—362. DOI: 10.1016/j.cpc.2017.06.023

2. Скрябин А. С., Хвесьюк В. И. Теплопроводность наноструктур // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55, Вып. 3. С. 447—471. DOI: 10.7868/S0040364417030127
3. van Roekeghem A., Vermeersch B., Carrete J., Mingo N. Thermal resistance of GaN/AlN graded interfaces // Phys. Rev. Appl. 2019. V. 11, Iss. 3. P. 034036. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.11.034036
4. McGaughy A. J. H., Kaviani M. Phonon transport in molecular dynamics simulations: formulation and thermal conductivity prediction // Advances in Heat Transfer. 2006. V. 39. P. 169—255. DOI: 10.1016/S0065-2717(06)39002-8
5. Zhang Xing-Li, Sun Zhao-Wei. Molecular dynamics simulation on thermal boundary resistance of superlattice structure // J. Aero. Mat. 2011. V. 31, N 4. P. 7—10. DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2011.4.002
6. Абгарян К. К., Евтушенко Ю. Г., Мутигуллин И. В., Уваров С. И. Молекулярно-динамическое моделирование начальных этапов процесса нитридации поверхности Si(111) в атмосфере NH₃ // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 267—272. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-267-272
7. Vallabhaneni A. K., Chen L., Gupta M. P., Kumar S. Solving nongray Boltzmann transport equation in gallium nitride // J. Heat Transfer. 2017. V. 139, Iss. 10. P. 102701. DOI: 10.1115/1.4036616
8. Loy J. M., Murthy J. Y., Singh D. A fast hybrid Fourier-Boltzmann transport equation solver for nongray phonon transport // J. Heat Transfer. 2013. V. 135, Iss. 1. P. 011008. DOI: 10.1115/1.4007654
9. Chung J. D., McGaughy A. J. H., Kaviani M. Role of phonon dispersion in lattice thermal conductivity modeling // J. Heat Transfer. 2004. V. 126, N 3. P. 376—380. DOI: 10.1115/1.1723469
10. Баринов А. А., Чжан К., Бинь Лю, Хвесьюк В. И. Развитие методов расчета теплопроводности тонких пленок // Наука и Образование: Научное Издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2017. № 6. С. 56—71.
11. Vermeersch B., Carrete J., Mingo N. Cross-plane heat conduction in thin films with *ab-initio* phonon dispersions and scattering rates // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108, Iss. 19. P. 193104. DOI: 10.1063/1.4948968
12. Broido D. A., Malorny M., Birner G., Mingo N., Stewart D. A. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91, Iss. 23. P. 231922. DOI: 10.1063/1.2822891
13. Shindé S. L., Srivastava G. P. (Eds.). Length-Scale Dependent Phonon Interactions. New York: Springer, 2014. 296 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-8651-0
14. Bellaiche L., Vanderbilt D. Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, Iss. 12. P. 7877—7882. DOI: 10.1103/physrevb.61.7877
15. Li W., Lindsay L., Broido D. A., Stewart D. A., Mingo N. Thermal conductivity of bulk and nanowire Mg₂Si_xSn_{1-x} alloys from first principles // Phys. Rev. B. 2012. V. 86, Iss. 17. P. 174307. DOI: 10.1103/physrevb.86.174307
16. Li W., Carrete J., Katcho N. A., Mingo N. ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons // Computer Physics Communications. 2014. V. 185, Iss. 6. P. 1747—1758. DOI: 10.1016/j.cpc.2014.02.015
17. Kundu A., Mingo N., Broido D. A., Stewart D. A. Role of light and heavy embedded nanoparticles on the thermal conductivity of SiGe alloys // Phys. Rev. B. 2011. V. 84, Iss. 12. P. 125426. DOI: 10.1103/physrevb.84.125426
18. Ward A., Broido D. A., Stewart D. A., Deinzer G. *Ab initio* theory of the lattice thermal conductivity in diamond // Phys. Rev. B. 2009. V. 80, Iss. 12. P. 125203. DOI: 10.1103/physrevb.80.125203
19. Carrete J., Vermeersch B., Thumfart L., Kakodkar R. R., Trevisi G., Frigeri P., Seravalli L., Feser J. P., Rastelli A., Mingo N. Predictive design and experimental realization of InAs/GaAs superlattices with tailored thermal conductivity // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122, N 7. P. 4054—4062. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11133
20. Wang Y., Shang S.-L., Fang H., Liu Z.-K., Chen L.-Q. First-principles calculations of lattice dynamics and thermal properties of polar solids // Npj Computational Materials. 2016. V. 2, Art. No. 16006. DOI: 10.1038/npjcompumats.2016.6
21. Wang Y., Wang J. J., Wang W. Y., Mei Z. G., Shang S. L., Chen L. Q., Liu Z. K. A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22, N 20. P. 202201. DOI: 10.1088/0953-8984/22/20/202201
22. Spaldin N. A. A beginner's guide to the modern theory of polarization // J. Solid State Chem. 2012. V. 195. P. 2—10. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.05.010
23. Capinski W. S., Maris H. J., Ruf T., Cardona M., Ploog K., Katzer D. S. Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique // Phys. Rev. B. 1999. V. 59, N 12. P. 8105—8113. DOI: 10.1103/physrevb.59.8105
24. Benaim M. On functional approximation with normalized Gaussian units // Neural Computation. 1994. V. 6, Iss. 2. P. 319—333. DOI: 10.1162/neco.1994.6.2.319
25. Haykin S. S. Neural Networks: A Comprehensive Foundation. Prentice-Hal, 1999. 936 p.
26. Hardy R. L. Multiquadric equations of topography and other irregular surfaces // J. Geophysical Research. 1971. V. 76, Iss. 8. P. 1905—1915. DOI: 10.1029/JB076i008p01905
27. Vasilyev A. N., Kolbin I. S., Reviznikov D. L. Meshfree computational algorithms based on normalized radial basis functions // Advances in Neural Networks – ISNN 2016. 13th International Symposium on Neural Networks (St. Petersburg, Russia). Cham (Switzerland): Springer, 2016. P. 583—591. DOI: 10.1007/978-3-319-40663-3_67
28. Bugmann G. Normalized Gaussian radial basis function networks // Neurocomputing. 1998. V. 20, N 1-3. P. 97—110. DOI: 10.1016/S0925-2312(98)00027-7

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 19-08-01191А и 18-29-03100. Для расчетов использовался вычислительный кластер ФИЦ ИУ РАН.

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 190—196. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-190-196

Calculation of the effective thermal conductivity of a superlattice based on the Boltzmann transport equation using first-principle calculations

K. K. Abgaryan^{1,2,§}, I. S. Kolbin¹

¹ Federal Research Centre “Information and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia

² Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe shosse, Moscow, 125993, Russia

Abstract. In this work, we calculate the effective thermal conductivity coefficient for a binary semiconductor heterostructure using the GaAs/AlAs superlattice as an example. Different periods of layers and different ambient temperatures are considered. At the scale under consideration, the use of models based on the Fourier law is very limited, since they do not

take into account the quantum–mechanical properties of materials, which gives a strong discrepancy with experimental data. On the other hand, the use of molecular dynamics methods allows us to obtain accurate solutions, but they are significantly more demanding on computing resources and also require solving a non–trivial problem of potential selection. When considering nanostructures, good results were shown by methods based on the solution of the Boltzmann transport equation for phonons; they allow one to obtain a fairly accurate solution, while having less computational complexity than molecular dynamics methods. To calculate the thermal conductivity coefficient, a modal suppression model is used that approximates the solution of the Boltzmann transport equation for phonons. The dispersion parameters and phonon scattering parameters are obtained from first–principle calculations. The work takes into account 2–phonon (associated with isotopic disorder and barriers) and 3–phonon scattering processes. To increase the accuracy of calculations, the non–digital profile of the distribution of materials among the layers of the superlattice is taken into account. The obtained results are compared with experimental data showing good agreement.

Keywords: thermal conductivity coefficient, superlattice, semiconductor heterostructure

References

- Carrete J., Vermeersch B., Katre A., van Roekeghem A., Wang T., Madsen G. K. H., Mingo N. almaBTE : A solver of the space–time dependent Boltzmann transport equation for phonons in structured materials. *Computer Physics Communications*, 2017, vol. 220, pp. 351–362. DOI: 10.1016/j.cpc.2017.06.023
- Khvesyuk V. I., Skryabin A. S. Heat conduction in nanostructures. *High Temperature*, 2017, vol. 55, no. 3, pp. 434–456. DOI: 10.1134/S0018151X17030129
- van Roekeghem A., Vermeersch B., Carrete J., Mingo N. Thermal resistance of GaN/AlN graded interfaces. *Phys. Rev. Appl.*, 2019, vol. 11, no. 3, p. 034036. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.11.034036
- McGaughey A. J. H., Kaviani M. Phonon transport in molecular dynamics simulations: formulation and thermal conductivity prediction. *Advances in Heat Transfer*, 2006, vol. 39, pp. 169–255. DOI: 10.1016/S0065-2717(06)39002-8
- Zhang Xing–Li, Sun Zhao–Wei. Molecular dynamics simulation on thermal boundary resistance of superlattice structure. *J. Aero. Mat.*, 2011, vol. 31, no. 4, pp. 7–10. DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2011.4.002
- Abgaryan K. K., Evtushenko Yu. G., Mutigullin I. V., Uvarov S. I. Molecular dynamic modeling of the initial stages of Si(111) surface nitridization in NH₃ atmosphere. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2015, vol. 18, no. 4, pp. 267–272. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-267-272
- Vallabhaneni A. K., Chen L., Gupta M. P., Kumar S. Solving nongray Boltzmann transport equation in gallium nitride. *J. Heat Transfer*, 2017, vol. 139, no. 10, p. 102701. DOI: 10.1115/1.4036616
- Loy J. M., Murthy J. Y., Singh D. A fast hybrid Fourier–Boltzmann transport equation solver for nongray phonon transport. *J. Heat Transfer*, 2013, vol. 135, no. 1, p. 011008. DOI: 10.1115/1.4007654
- Chung J. D., McGaughey A. J. H., Kaviani M. Role of phonon dispersion in lattice thermal conductivity modeling. *J. Heat Transfer*, 2004, vol. 126, no. 3, pp. 376–380. DOI: 10.1115/1.1723469
- Barinov A. A., Zhang K., Lu B., Khvesyuk V. I. Development of in–plane thermal conductivity calculation methods in thin films. *Science and Education of Bauman MSTU*. 2017, no. 6, pp. 56–71. (In Russ.)
- Vermeersch B., Carrete J., Mingo N. Cross–plane heat conduction in thin films with *ab–initio* phonon dispersions and scattering rates. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 108, no. 19, p. 193104. DOI: 10.1063/1.4948968
- Broido D. A., Malorny M., Birner G., Mingo N., Stewart D. A. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, no. 23, p. 231922. DOI: 10.1063/1.2822891
- Shindé S. L., Srivastava G. P. (Eds.). Length–Scale Dependent Phonon Interactions. New York: Springer, 2014, 296 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-8651-0
- Bellaiche L., Vanderbilt D. Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 12, pp. 7877–7882. DOI: 10.1103/physrevb.61.7877
- Li W., Lindsay L., Broido D. A., Stewart D. A., Mingo N. Thermal conductivity of bulk and nanowire Mg₂Si_xSn_{1-x} alloys from first principles. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 86, no. 17, p. 174307. DOI: 10.1103/physrevb.86.174307
- Li W., Carrete J., Katcho N. A., Mingo, N. ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons. *Computer Physics Communications*, 2014, vol. 185, no. 6, pp. 1747–1758. DOI: 10.1016/j.cpc.2014.02.015
- Kundu A., Mingo N., Broido D. A., Stewart D. A. Role of light and heavy embedded nanoparticles on the thermal conductivity of SiGe alloys. *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, no. 12, p. 125426. DOI: 10.1103/physrevb.84.125426
- Ward A., Broido D. A., Stewart D. A., Deinzer G. *Ab initio* theory of the lattice thermal conductivity in diamond. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 80, no. 12, p. 125203. DOI: 10.1103/physrevb.80.125203
- Carrete J., Vermeersch B., Thumfart L., Kakodkar R. R., Trevisi G., Frigeri P., Seravalli L., Feser J. P., Rastelli A., Mingo N. Predictive design and experimental realization of InAs/GaAs superlattices with tailored thermal conductivity. *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122, no. 7, pp. 4054–4062. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11133
- Wang Y., Shang S.–L., Fang H., Liu Z.–K., Chen L.–Q. First–principles calculations of lattice dynamics and thermal properties of polar solids. *Npj Computational Materials*, 2016, vol. 2, art. no. 16006. DOI: 10.1038/npjcompumats.2016.6
- Wang Y., Wang J. J., Wang W. Y., Mei Z. G., Shang S. L., Chen L. Q., Liu Z. K. A mixed–space approach to first–principles calculations of phonon frequencies for polar materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2010, vol. 22, no. 20, p. 202201. DOI: 10.1088/0953-8984/22/20/202201
- Spaldin N. A. A beginner’s guide to the modern theory of polarization. *J. Solid State Chem.*, 2012, vol. 195, pp. 2–10. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.05.010
- Capinski W. S., Maris H. J., Ruf T., Cardona M., Ploog K., Katzer D. S. Thermal–conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump–and–probe technique. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, no. 12, pp. 8105–8113. DOI: 10.1103/physrevb.59.8105
- Benaim M. On functional approximation with normalized Gaussian units. *Neural Computation*, 1994, vol. 6, no. 2, pp. 319–333. DOI: 10.1162/neco.1994.6.2.319
- Haykin S. S. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. Prentice–Hall, 1999, 936 p.
- Hardy R. L. Multiquadric equations of topography and other irregular surfaces. *J. Geophysical Res.*, 1971, vol. 76, no. 8, pp. 1905–1915. DOI: 10.1029/JB076i008p01905
- Vasilyev A. N., Kolbin I. S., Reviznikov D. L. Meshfree computational algorithms based on normalized radial basis functions. *Advances in Neural Networks – ISNN 2016. 13th International Symposium on Neural Networks (St. Petersburg, Russia)*. Cham (Switzerland): Springer, 2016, pp. 583–591. DOI: 10.1007/978-3-319-40663-3_67
- Bugmann G. Normalized Gaussian radial basis function networks. *Neurocomputing*, 1998, vol. 20, no. 1–3, pp. 97–110. DOI: 10.1016/S0925-2312(98)00027-7

Acknowledgments. This work was supported by grants from the Russian Foundation for Basic Research Nos. 19–08–01191A and 18–29–03100. For the calculations, we used the computing cluster of the Federal Research Center of the Institute of Management of the Russian Academy of Sciences.

Information about authors:

Karine K. Abgaryan^{1,2,§}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Head of the Department (kristal83@mail.ru); **Ilya S. Kolbin**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (iskolbin@gmail.com)

§ Corresponding author

Received December 26, 2019

УДК 621.315.592

Формирование индивидуальной среды моделирования в гибридном высокопроизводительном вычислительном комплексе*

© 2019 г. К. И. Волович^{1,§}, С. А. Денисов¹, С. И. Мальковский²

¹ *Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление»
Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Россия*

² *Вычислительный центр Дальневосточного отделения Российской академии наук,
ул. Ким Ю Чена, д. 65, Хабаровск, 680000, Россия*

Аннотация. Статья посвящена проблеме решения научных задач в области материаловедения в среде высокопроизводительных вычислительных комплексов. Подходом к решению определенного рода задач в материаловедении является применение технологий математического моделирования, реализуемых специализированными системами моделирования. Наибольшую эффективность системы моделирования проявляют при развертывании в гибридных высокопроизводительных вычислительных комплексах (ГВБК), обладающих высокой производительностью и позволяющих решать задачи за приемлемое время с достаточной точностью. Однако существует ряд ограничений, влияющих на работу научного коллектива с системами моделирования в вычислительной среде ГВБК: необходимость доступа к графическим ускорителям на этапе разработки и отладки алгоритмов в системе моделирования, необходимость применения нескольких систем моделирования с целью получения наиболее оптимального варианта решения, необходимость динамического изменения настроек системы моделирования при решении задач. Решение проблемы вышеуказанных ограничений возлагается на индивидуальную среду моделирования, функционирующую в вычислительной среде ГВБК. Оптимальным решением для создания индивидуальной среды моделирования является технология виртуальной контейнеризации. Предлагается алгоритм формирования индивидуальной среды моделирования в гибридном высокопроизводительном вычислительном комплексе на основе системы виртуальной контейнеризации docker. Индивидуальная среда моделирования создается путем установки в базовый контейнер необходимого программного обеспечения, настройки переменных среды, установки пользовательского ПО и лицензий. Особенностью алгоритма является возможность формирования библиотечного образа из базового контейнера с настроенной индивидуальной средой моделирования. В заключении обозначены направления для проведения дальнейшей исследовательской работы. Представленный в статье алгоритм является независимым от реализации системы управления заданиями и может применяться для любого высокопроизводительного вычислительного комплекса.

Ключевые слова: алгоритм, базовый образ, высокопроизводительный вычислительный комплекс, гибридная архитектура, графический ускоритель, индивидуальная среда моделирования, контейнер

Введение

Общепризнанным подходом к решению целого ряда задач в материаловедении является применение технологий математического моделирования [1, 2]. На сегодняшний день существуют ряд программных систем моделирования (Materials Studio, VASP), в том числе и с открытым кодом (GROMACS, Quantum ESPRESSO). Эти системы моделирования представляют собой среду разработки, которая предоставляет научному коллективу широкий спектр

инструментов для эффективного решения актуальных задач в области материаловедения.

Эффективность применения систем моделирования при решении задач в области материаловедения требует использование высокопроизводительных вычислительных систем [3—5]. В последнее время для решения задач моделирования применяются высокопроизводительные вычислительные комплексы с гибридной архитектурой в составе которых имеются специальные компоненты — ускорители (сопроцессоры) GPU [6—8].

Волович Константин Иосифович^{1,§} — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: KVolovich@frccsc.ru; **Денисов Сергей Анатольевич**¹ — ведущий инженер, e-mail: SDenisov@frccsc.ru; **Мальковский Сергей Иванович**² — научный сотрудник, e-mail: sergey.malkovsky@ccfebras.ru

§ Автор для переписки

* Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на I-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 21—23 октября 2019 г.

В тоже время существует ряд ограничений, влияющих на работу научного коллектива с системами моделирования в вычислительной среде гибридных высокопроизводительных вычислительных комплексов (**ГВВК**) [9, 10].

Во-первых, для создания эффективной модели необходимо, чтобы на этапе ее разработки и тестирования система моделирования имела доступ к графическим ускорителям ГВВК. Создание среды разработки вне вычислительной системы ГВВК является трудной задачей. На практике среда интерактивной разработки системы моделирования интегрируется в вычислительную среду ГВВК.

Во-вторых, научный коллектив в процессе исследований может решать одни и те же задачи на разных системах моделирования с целью получения наиболее оптимального варианта решения. Одновременное наличие нескольких систем моделирования в одной вычислительной среде ГВВК требует разрешение конфликтов, возникающих при их интеграции с операционной системой, управляющей вычислительными ресурсами ГВВК.

В-третьих, работа с системами моделирования при решении задач предполагает динамическое изменение настроек системы моделирования, включая выполнение операций, требующих прав администратора ГВВК, например, установка дополнительного системного программного обеспечения и программных библиотек.

Выполнение такого рода операций, требующих внесения изменений в вычислительную среду ГВВК, возможно только администратором ГВВК по предварительному согласованию (в соответствии с принятой политикой информационной безопасности). Это создает дискретность в исследовательской работе научного коллектива.

Поэтому задача создания для научного коллектива индивидуальной среды моделирования является актуальной. Индивидуальная среда моделирования должна функционировать в вычислительной среде ГВВК и решать проблему ограничений для научного коллектива.

Оптимальным решением для создания полнофункциональных индивидуальных сред моделирования является технология виртуальной контейнеризации [11, 12]. Существует несколько систем контейнеризации. В ГВВК система контейнеризации используется для создания индивидуальных сред небольшого числа пользователей. Для этих целей подходит широко известная система `docker` [13].

Создание индивидуальной среды моделирования

Основными программными компонентами индивидуальной среды моделирования являются:

- базовая операционная система;

- специализированное программное обеспечение, включая драйверы и библиотеки для работы с устройствами вычислительных узлов ГВВК, включая GPU (например, Nvidia CUDA Toolkit) [14];

- интерфейсные библиотеки программных компонентов для обмена данными между процессами при выполнении параллельных вычислений (например, OpenMPI) [15];

- среда разработки и исполнения программ, включая компиляторы;

- система моделирования, включая специализированные программные пакеты для научных исследований [16].

Предлагается следующий алгоритм создания индивидуальной среды моделирования.

На первом шаге определяется необходимый базовый образ контейнера для загрузки его из репозитория. Репозиторий может быть расположен как в самом ГВВК, так и в сети Интернет.

На втором шаге принимается решения о способе формирования контейнера с индивидуальной средой моделирования: пакетном или интерактивном.

Пакетное исполнение является предпочтительным, поскольку это основной режим выполнения заданий, обеспечивающий эффективную загрузку вычислительных ресурсов ГВВК [17].

В случае пакетного исполнения индивидуальная среда моделирования создается путем формирования и запуска на выполнения в вычислительной среде ГВВК пользовательского задания (под пользователем будем понимать, как индивида, так и научный коллектив). Входными данными для задания является базовый контейнер и файл-сценарий, создаваемый пользователем. В файле-сценарии содержится программный код, выполнение которого приводит к загрузке, установке и настройке в базовом контейнере всех программных средств, необходимых пользователю для решения задачи моделирования.

В случае интерактивного исполнения базовый контейнер загружается в вычислительную среду ГВВК и остается активным неопределенно долгое время. При этом пользователь получает интерактивный доступ к базовому контейнеру по протоколу SSH. Внутри контейнера пользователь имеет возможность последовательно производить действия по установке/компиляции, отладки любых программных средств, необходимых пользователю для решения задачи моделирования.

В зависимости от сложности действий пользователя и поведения вычислительной среды контейнера в интерактивном режиме возможно либо зафиксировать последовательность действий пользователя в виде файла-сценария, либо нет.

Если есть возможность зафиксировать последовательность действий пользователя в виде файла-сценария, то далее его можно применять в

пакетном режиме при формировании контейнера с индивидуальной средой моделирования.

Возможен вариант, при котором нельзя зафиксировать последовательность действий пользователя в виде файла–сценария. Это может быть связано со сложностью или невозможностью детально описать действия пользователя, установкой и активацией лицензии на программное средство, не предусматривающей множественную установку и другими причинами.

На третьем шаге принимается решение о создании из контейнера с индивидуальной средой моделирования библиотечного образа и загрузки его в репозиторий ГВБК. Библиотечный образ, не требующий дополнительной настройки, в дальнейшем по примеру базового образа может использоваться пользователем для формирования индивидуальной среды моделирования.

Отметим, что решение о создании библиотечного образа принимается на основе таких факторов как объем устанавливаемых программных средств и время, необходимое для подготовки контейнера с индивидуальной средой моделирования.

Для принятия решения необходимо сопоставлять время подготовки индивидуальной среды моделирования и время выполнения расчетной задачи моделирования. В случае, если время выполнения расчетной задачи значительно превышает время формирования контейнера с индивидуальной средой моделирования и объем данных, передаваемый из репозитория невелик, имеет смысл принять решение каждый раз формировать индивидуальную среду исполнения заново на основании файла–сценария. Если объем передаваемых данных велик или время формирования контейнера с индивидуальной средой моделирования сопоставимо со временем выполнения расчетной задачи, имеет смысл принять решение о сохранении контейнера с индивидуальной средой моделирования как библиотечного образа.

Также предлагаемый алгоритм позволяет вносить в базовый и библиотечный образы дополнительные изменения, путем добавления в файл–сценарий соответствующих блоков программного кода. Таким образом можно создать целую серию динамически формируемых контейнеров с индивидуальной средой моделирования на базе одного образа, незначительно отличающихся составом программного обеспечения для решения похожих задач одной предметной области, но требующих дополнительной настройки среды моделирования.

Необходимо отметить, что проблема передачи большого объема данных из сети Интернет при установке программного обеспечения может быть решена перенесением необходимых данных в локальный репозиторий. В этом случае решение о сохранении или динамическом формировании контейнера будет

приниматься только на основании соотношения времени формирования контейнера с индивидуальной средой моделирования и выполнения расчетной задачи.

Заключение

Представленные в статье решения по созданию индивидуальной среды моделирования апробированы на ГВБК, функционирующим в составе центра коллективного пользования «Высокопроизводительные вычисления и большие данные» ФИЦ ИУ РАН (ЦКП «Информатика») [18, 19].

В состав ГВБК входит:

– IBM Power System AC922: 2 CPU Power 9 2.87 GHz, 20 ядер, 1 Tb ОЗУ, 4 GPU NVidia Tesla V–100 16 Gb RAM — 2 узла

– Huawei G560 V5: 2 CPU Intel Xeon Platinum 2.1 GHz, 24 ядра и 1.5 Tb ОЗУ, 4 и 8 GPU NVidia Tesla V–100 SXM2 32 Gb RAM — 2 узла;

ГВБК использует вычислительные сети InfiniBand EDR 100G, Ethernet 10G и интернет цифровой платформы ФИЦ ИУ РАН, а также корпоративную систему хранения данных, объемом 1 Pb.

На начальном этапе формирования индивидуальной среды моделирования задачи принятия решений не автоматизированы. Решение принимается администратором по согласованию с пользователем. Очевидно, что данные задачи являются автоматизируемыми. Дальнейшая исследовательская работа будет направлена на поиск возможных путей и разработку сценариев по автоматизации задач принятия решений.

Также отметим, что интеграция пакетного способа формирования контейнера с индивидуальной средой моделирования с последующим его запуском на исполнение системой управления заданиями является отдельной прикладной задачей и зависит от конкретной модели системы управления. В ЦКП «Информатика» данная интеграция проведена с использованием системы управления заданиями IBM Spectrum LSF [20]. При этом LSF осуществляет управление ресурсами вычислительной системы, выделяемые для виртуальной среды (графическими ускорителями, оперативной памятью, каталогами разделяемой файловой системы).

В созданный контейнер производится установка необходимого программного обеспечения, настройка переменных среды, установка пользовательского ПО и лицензий, после чего осуществляется запуск приложения, осуществляющего вычисления.

LSF настроена таким образом, чтобы созданный и настроенный контейнер по завершении работы пользовательского приложения был удален. Результаты расчета при этом сохраняются в разделяемой файловой системе и остаются доступными после завершения работы контейнера. Таким об-

разом решается проблема «сборки мусора» и обеспечивается экономия дискового пространства. Это особенно важно с учетом того, что временные данные контейнеров хранятся на локальных дисковых системах вычислительных узлов (из соображений производительности), а их объем является весьма ограниченным ресурсом по сравнению с системой хранения данных.

В случае, когда создание и компоновка контейнера при каждом запуске пользовательского приложения неприемлема, система управления позволяет создать образ настроенного контейнера и поместить его в библиотеку образов. Также средствами системы управления обеспечивается доступность этих образов на всех вычислительных узлах выбранной архитектуры.

Другие системы управления заданиями используют иные подходы, однако в любом случае имеется возможность сформировать задание, подразумевающее создание контейнера из базового образа и передачу в него файла-сценария для настройки с последующим запуском.

Таким образом, представленный алгоритм является независимым от реализации системы управления заданиями и может применяться для любого высокопроизводительного вычислительного комплекса.

Библиографический список

1. Сеченых П. А., Абгарян К. К. Математическое моделирование кристаллической структуры оксидов металлов // В сб.: Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов. Материалы I международной конференции. М., 2019. С. 74—76.
2. Абгарян К. К. Многомасштабное моделирование работы многоуровневых элементов памяти, применяемых для создания нейроморфных сетей // В сб.: Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов. Материалы I международной конференции. М., 2019. С. 53—56.
3. Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности // Под ред.: акад. В. А. Садовниченко, акад. Г. И. Савина, чл.-корр. РАН Вл. В. Воеводина. М.: Изд-во МГУ, 2012. С. 42—49.
4. Горчаков А. Ю., Малкова В. У. Сравнение процессоров Intel Core-i7, Intel Xeon, Intel Xeon Phi и IBM Power 8 на примере задачи восстановления начальных данных // International Journal of Open Information Technologies. 2018. Т. 6, № 4. С. 12—17.
5. Горчаков А. Ю., Посыпкин М. А. Сравнение вариантов многопоточной реализации метода ветвей и границ для ядерных систем // Современные информационные технологии и ИТ-образование. 2018. Т. 14, № 1. С. 138—148. DOI: 10.25559/SITITO.14.201801.138-148
6. Абрамов С. М. Анализ суперкомпьютерных киберинфраструктур ведущих стран мира // Суперкомпьютерные технологии (СКТ-2018). Материалы 5-й Всероссийской научно-технической конференции. Ростов-на-Дону, 2018. С. 11—18.
7. Sobolev S., Antonov A., Shvets P., Nikitenko D., Stefanov K., Voevodin V., Voevodin V. I., Zhumatiy S.: Evaluation of the octotron system on the Lomonosov-2 supercomputer // Conference materials parallel computing technologies. Rostov-on-Don, 2018.
8. Парфенов А. В., Чудинов С. М. Тенденции развития технологии вычислительной техники // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Экономика. Информатика. 2016. Т. 39, № 16. С. 98—106.
9. Телегин П. Н., Шабанов Б. М. Связь моделей программирования и архитектуры параллельных вычислительных систем // Программные продукты и системы. 2007. № 2. С. 5—8.
10. Волович К. И. Некоторые системотехнические вопросы предоставления вычислительных ресурсов для научных исследований в гибридной высокопроизводительной облачной среде // Системы и средства информатики. 2018. Т. 28, № 4. С. 97—108.
11. Zatsarinny A. A., Gorshenin A. K., Kondrashev V. A., Volovich K. I., Denisov S. A. Toward high performance solutions as services of research digital platform // Procedia Computer Science. 2019. V. 150. P. 622—627. DOI: 10.1016/j.procs.2019.02.078
12. Кондрашев В. А., Волович К. И. Управление сервисами цифровой платформы на примере услуги высокопроизводительных вычислений // Материалы Международной научной конференции. Воронеж, 2018.
13. Савин Г. И., Телегин П. Н., Баранов А. В., Шитик А. С. Способы и средства представления пользовательских суперкомпьютерных заданий в виде контейнеров Docker // Труды научно-исследовательского института системных исследований Российской академии наук. 2018. Т. 8, № 6. С. 84—93. DOI: 10.25682/niisi.2018.6.0012
14. Afanasyev I., Voevodin V. The comparison of large-scale graph processing algorithms implementation methods for Intel KNL and NVIDIA GPU // Communications in Computer and Information Science. 2017. Т. 793. С. 80—94. DOI: 10.1007/978-3-319-71255-0_7
15. Горчаков А. Ю. Использование OPENMP для реализации многопоточного метода неравномерных покрытий // Перспективные информационные технологии (ПИТ 2018). Тр. Международной научно-технической конференции. Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2018. С. 613—616.
16. Карцев А., Мальковский С. И., Волович К. И., Сорокин А. А. Исследование производительности и масштабируемости пакета Quantum ESPRESSO при изучении низкоразмерных систем на гибридных вычислительных системах // Материалы I международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов. МММЭК-2019». М.: МАКС Пресс, 2019. С. 18—21.
17. Nikitenko D. A., Voevodin V. I., Teplov A. M., Zhumatiy S. A., Voevodin V. V., Stefanov K. S., Shvets P. A.: Supercomputer application integral characteristics analysis for the whole queued job collection of large-scale hpc systems // Parallel computing technologies (PaVT'2016): proceedings of the international scientific conference. Chelyabinsk, 2016. P. 20—30.
18. Положение о ЦКП «Информатика». URL: <http://www.frcsc.ru/ckp> (дата обращения 02.12.2019).
19. Зацаринный А. А., Абгарян К. К. Факторы, определяющие актуальность создания исследовательской инфраструктуры для синтеза новых материалов в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития России // В сб.: Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов. Материалы I международной конференции. М., 2019. С. 8—11.
20. IBM Spectrum LSF Suites. URL: <https://www.ibm.com/ru-ru/marketplace/hpc-workload-management> (дата обращения: 02.12.2019).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты №№ 18-29-03100, 18-07-00669).

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 197—201.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-197-201

Creating of an individual modeling environment in a hybrid high–performance computing system

K. I. Volovich^{1,§}, S. A. Denisov¹, S. I. Malkovsky²

¹ *Federal Research Centre “Information and Control” of the Russian Academy of Sciences,
44 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia*

² *Computing Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
65 Kim Yu Chen Str., Khabarovsk 680000, Russia*

Abstract. The article is devoted to the problem of solving scientific problems in the field of high–performance computing systems. An approach to solving a certain kind of problems in materials science is the use of mathematical modeling technologies implemented by specialized modeling systems. The greatest efficiency of the modeling system is shown when deployed in hybrid high–performance computing systems (HHPC), which have high performance and allow solving problems in an acceptable time with sufficient accuracy. However, there are a number of limitations that affect the work of the research team with modeling systems in the HHPC computing environment: the need to access graphics accelerators at the stage of development and debugging of algorithms in the modeling system, the need to use several modeling systems in order to obtain the most optimal solution, the need to dynamically change settings modeling systems for solving problems. The solution to the problem of the above limitations is assigned to an individual modeling environment functioning in the HHPC computing environment. The optimal solution for creating an individual modeling environment is the technology of virtual containerization. An algorithm for the formation of an individual modeling environment in a hybrid high–performance computing complex based on the «docker» virtual containerization system is proposed. An individual modeling environment is created by installing the necessary software in the base container, setting environment variables, installing custom software and licenses. A feature of the algorithm is the ability to form a library image from a base container with a customized individual modeling environment. In conclusion, the direction for further research work is indicated. The algorithm presented in the article is independent of the implementation of the job management system and can be used for any high–performance computing system.

Keywords: algorithm, basic image, high–performance computing system, hybrid architecture, graphics accelerator, individual modeling environment, container

References

- Sechenykh P. A., Abgaryan K. K. Mathematical modeling of the crystal structure of metal oxides. In: *Mathematical modeling in materials science of electronic components. Materials of the I international conference.* Moscow, 2019, pp. 74—76. (In Russ.)
- Abgaryan K. K. Multiscale modeling of multilevel memory elements used to create neuromorphic networks. In: *Mathematical modeling in materials science of electronic components. Materials of the I international conference.* Moscow, 2019, pp. 53—56. (In Russ.)
- Supercomputer technology in science, education and industry. Moscow: Izdatel'stvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta, 2012, pp. 42—49. (In Russ.)
- Gorchakov A. Yu., Malkova V. U. Comparison of Intel Core–i7, Intel Xeon, Intel Xeon Phi and IBM Power 8 processors using the example of initial data recovery. *International Journal of Open Information Technologies*, 2018, vol. 6, no. 4, pp. 12—17. (In Russ.)
- Gorchakov A. Yu., Posypkin M. A. Comparison of variants of multithreaded realization of method of branches and borders for multi–core systems. *Modern Information Technology and IT–education*, 2018, vol. 14, no. 1, pp. 138—148. DOI: 10.25559/SITITO.14.201801.138-148
- Abramov S. M. Analysis of supercomputer cyber infrastructures of the leading countries of the world. *Supercomputer technologies (SKT–2018). Materials of the 5th All–Russian Scientific and Technical Conference.* Rostov–on–Don, 2018, pp. 11—18. (In Russ.)
- Sobolev S., Antonov A., Shvets P., Nikitenko D., Stefanov K., Voevodin V., Voevodin V. I., Zhumatiy, S. Evaluation of the octotron system on the Lomonosov–2 supercomputer. *Conference materials parallel computing technologies.* Rostov–on–Don, 2018. (In Russ.)
- Parfenov A. V., Chudinov S. M. Trends in the development of computer technology. *Scientific Bulletin of the Belgorod State University. Series: Economics. Informatics*, 2016, vol. 39, no. 16, pp. 98—106. (In Russ.)
- Telegin P. N., Shabanov B. M. Communication models of programming and architecture of parallel computing systems. *Software products and systems*, 2007, no. 2, pp. 5—8. (In Russ.)
- Volovich K. I. Some system–technical issues of providing computing resources for scientific research in a hybrid high–performance cloud environment. *Systems and means of informatics*, 2018, vol. 28, no. 4, pp. 97—108. (In Russ.)
- Zatsarinny A. A., Gorshenin A. K., Kondrashev V. A., Volovich K. I., Denisov S. A. Toward high performance solutions as services of research digital platform. *Procedia Computer Science*, 2019, vol. 150, pp. 622—627. DOI: 10.1016/j.procs.2019.02.078
- Kondrashev V. A., Volovich K. I. Service management of a digital platform on the example of high–performance computing services. *Materials of the International scientific conference.* Voronezh, 2018. (In Russ.)
- Savin G. I., Telegin P. N., Baranov A. V., Shitik A. S. Methods and means of representing custom supercomputer tasks in the form of Docker containers. *Transactions of the Research Institute for System Research of the Russian Academy of Sciences*, 2018, vol. 8, no. 6, pp. 84—93. (In Russ.). DOI: 10.25682/niisi.2018.6.0012
- Afanasyev I., Voevodin V. The comparison of large–scale graph processing algorithms implementation methods for Intel KNL and NVIDIA GPU. In: *Communications in Computer and Information Science*, 2017, vol. 793, pp. 80—94. DOI: 10.1007/978-3-319-71255-0_7
- Gorchakov A. Yu. Using OPENMP to implement the multi–threaded method of uneven coatings // *Advanced Information Technologies (PIT 2018). Proceedings of the International Scientific and Technical Conference.* Samara: Izdatel'stvo Samarskogo nauchnogo tsentra RAN, 2018. 613—616. (In Russ.)
- Kartsev A., Malkovsky S. I., Volovich K. I., Sorokin A. A. Research of the performance and scalability of the Quantum ESPRESSO package in the study of low–dimensional systems on hybrid computing systems. In: *Proc. of the I Intern. Conf. “Mathematical Modeling in Materials Science of Electronic Components. MMEK–2019”.* Moscow: MAKS–Press, 2019, pp. 18—21. (In Russ.)
- Nikitenko D. A., Voevodin V. I., Teplov A. M., Zhumatiy S. A., Voevodin V. V., Stefanov K. S., Shvets P. A.: Supercomputer application integral characteristics analysis for the whole queued job collection of large–scale hpc systems. *Parallel computing technologies (PaVT'2016): Proceedings of the international scientific conference.* Chelyabinsk, 2016, pp. 20—30.
- Regulations on the of the Center for Shared Use “Informatics”. URL: <http://www.frccsc.ru/ckp> (accessed: 02.12.2019). (In Russ.)
- Zatsarinny A. A., Abgaryan K. K. Factors determining the relevance of creating a research infrastructure for the synthesis of new materials in the framework of the implementation of the priorities of scientific and technological development of Russia. In: *Mathematical modeling in materials science of electronic components. Materials of the I international conference.* Moscow, 2019, pp. 8—11. (In Russ.)
- IBM Spectrum LSF Suites. URL: <https://www.ibm.com/ru-ru/marketplace/hpc-workload-management>

Information about authors:

Konstantin I. Volovich^{1,§}: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (kvolovich@frccsc.ru); **Sergey A. Denisov¹**: Lead Engineer (sdenisov@frccsc.ru); **Sergey I. Malkovsky²**: Researcher (sergey.malkovsky@ccfebras.ru)

§ Corresponding author

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 202—211.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-202-211

УДК 621.315.592:621.315.61

Пленки ALD Al_2O_3 , SiN_x и SiON в качестве пассивирующих покрытий в AlGaIn/GaN HEMT

© 2019 г. К. Л. Енишерлова[§], Э. М. Темпер, Ю. В. Колковский, Б. К. Медведев, С. А. Капилин

АО «НПП «Пульсар»,
Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия

Аннотация. В полевых транзисторах на основе широкозонных нитридных гетероструктур широко используются диэлектрические слои в качестве как одного из основных элементов в активных областях приборов, так и пассивирующих слоев. К диэлектрикам предъявляются жесткие требования по высокой диэлектрической проницаемости, большой ширине запрещенной зоны, сплошности покрытия. Кроме того, пленки должны выдерживать высокие электрические поля и иметь низкую плотность поверхностных состояний на границе диэлектрик/полупроводник. Для этих целей в качестве эффективных покрытий обычно используются низкотемпературные пленки, выращенные с помощью плазмохимического осаждения из газовой фазы, атомно-слоевого осаждения (ALD) и плазменно-стимулированного осаждения. Для гетероструктур AlGaIn/GaN наиболее перспективными и чаще всего используемые являются пленки ALD Al_2O_3 , SiN_x (Si_3N_4), SiON , ALD AlN.

Исследовано влияние пассивирующих покрытий ALD Al_2O_3 , SiN_x и SiON разной толщины на изменение заряда и плотности состояний гетероструктур AlGaIn/GaN. Электрофизические параметры структур оценивались с помощью $C-V$ -характеристик, измеренных на разных частотах, и $I-V$ -характеристик. На основании рассмотренных зонных диаграмм структур при разном управляющем напряжении и оценки элементного состава пленок методом Оже-спектроскопии показано, что причиной образования большого положительного заряда при нанесении пленок ALD Al_2O_3 и SiN_x является возникновение дополнительного пьезоэлектрического заряда в буферном слое AlGaIn. Показано, что использование пленок SiON с концентрацией кислорода в них более 3 % не приводит к формированию дополнительного положительного заряда, но может вызывать флуктуации тока при измерении $I-V$ -характеристик. Рассмотрен возможный механизм транспорта носителей в области пространственного заряда, приводящий к таким флуктуациям.

Ключевые слова: гетероструктура AlGaIn/GaN, пассивирующее покрытие, фиксированный заряд, зонная диаграмма, спонтанная и пьезополяризация, донорно-подобные центры, прыжковая проводимость, поверхностные состояния

Введение

В полевых транзисторах на основе широкозонных нитридных гетероструктур широко используются диэлектрические слои в качестве как одного из основных элементов в активных областях приборов (в частности в MISHFET и HEMT с утопленной конструкцией затвора, MOS-конструкция затвора), так и пассивирующих слоев. К диэлектрикам предъявляются жесткие требования по высокой диэлектрической проницаемости ϵ , большой ширине запрещенной зоны E_G , сплошности покрытия. Кроме того, пленки должны выдерживать высокие электриче-

ские поля и иметь низкую плотность поверхностных состояний на границе диэлектрик/полупроводник. Для этих целей в качестве эффективных покрытий обычно используются низкотемпературные пленки, выращенные с помощью плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), атомно-слоевого

Енишерлова Кира Львовна[§] — доктор техн. наук, начальник лаборатории, e-mail: Enisherlova@pulsarpp.ru; **Темпер Элла Моисеевна** — старший научный сотрудник; **Колковский Юрий Владимирович** — доктор техн. наук, заместитель Генерального директора; **Медведев Борис Константинович** — старший научный сотрудник; **Капилин Семен Андреевич** — инженер.

[§] Автор для переписки

осаждения (ALD) и плазменно-стимулированного осаждения (PEALD). Для гетероструктур AlGaN/GaN наиболее перспективными и чаще всего используемыми являются следующие пленки: ALD Al_2O_3 ($E_G = 6+8$ эВ, $\epsilon = 8+10$), SiN_x (Si_3N_4 , $E_G = 5+6$ эВ, $\epsilon = 7+7,2$), SiON, ALD AlN ($E_G = 6$ эВ, $\epsilon = 8+9$) [1–4]. Несмотря на наличие ряда работ по анализу поверхностных состояний на границе диэлектрик/AlGaN и имеющиеся теоретические расчеты [3–5] в каждом конкретном случае остается ряд нерешенных проблем, связанных с границей раздела изолятор/AlGaN. Проблема усложняется тем, что при рассмотрении таких систем и, например, определении плотности поверхностных состояний на границе изолятор/AlGaN необходимо учитывать присутствие дополнительной границы: AlGaN/GaN, которая дает свой определенный вклад. Кроме того, необходимо учитывать большое количество переменных, которые могут влиять на состояние на границе раздела: толщина пленки изолятора, концентрация алюминия в слое AlGaN, соотношение элементов в диэлектрических пленках. Поэтому целью данной работы были экспериментальные исследования изменения заряда и плотности состояний на границе изолятор/AlGaN при использовании пленок Al_2O_3 , SiN_x и SiON разной толщины для выбора оптимального варианта диэлектрика для AlGaN/GaN/SiC HEMT.

Теоретическая часть

Измерение вольт-фарадных характеристик на данный момент продолжает оставаться наиболее эффективным методом контроля электрофизических особенностей AlGaN/GaN-гетероструктур [6–8] при оценке величины заряда и плотности граничных состояний.

При формировании пассивирующих покрытий с использованием большинства перечисленных выше пленок в системе диэлектрик/AlGaN возникает заряд [3, 5, 9], приводящий к параллельному сдвигу C–V-кривых по оси $x(V)$ в сторону отрицательных

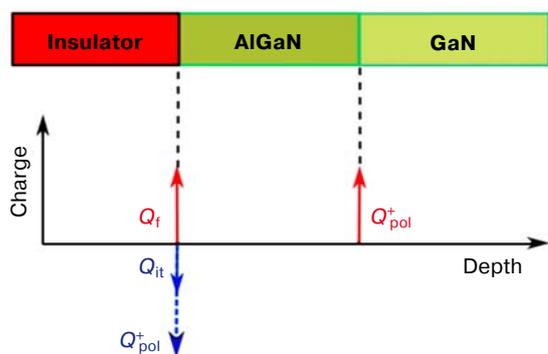


Рис. 1. Распределение зарядов на границах гетероструктуры ALD $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaN}/\text{GaN}$ [2]

Fig. 1. Charge distribution at the boundaries of the ALD $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaN}/\text{GaN}$ heterostructure [2]

или положительных значений и изменению наклона кривых при переходе из обогащения в обеднение. При этом величина сдвига является сложной функцией величины зарядов, имеющих различную природу. Считается, что при нанесении диэлектрических пленок методами PECVD, ALD и PEALD в структурах изолятор/AlGaN/GaN формируются заряды [3]:

- на границе AlGaN/GaN — положительный поляризационный заряд (Q_{pol}^+), возникающий из-за спонтанной поляризации этих двух материалов, а также пьезоэлектрической поляризации в пленке AlGaN;

- на границе изолятор/AlGaN — три вида заряда: Q_f — фиксированный, как правило, положительный заряд, Q_{it} — заряд ловушечных состояний на границе диэлектрик/AlGaN, Q_{pol}^- — отрицательный поляризационный заряд, как результат спонтанной поляризации и пьезо-поляризации слоя AlGaN (рис. 1).

Несмотря на некоторые конкретные данные до конца не ясно, что такое природа фиксированного заряда и почему для большинства пленок заряд положительный. Есть несколько гипотез о том, что является причиной возникновения положительного фиксированного заряда. Некоторые исследователи связывают этот заряд просто с зарядом на границе раздела, утверждая, что этот заряд может формироваться, например, из-за возникновения связей Al–O на границе с изолятором, поскольку кислород всегда присутствует на поверхности гетероструктур [10]. В этом случае фиксированный заряд должен был бы расти с ростом мольного содержания Al, что противоречит экспериментальным данным [8]. Другая гипотеза заключается в том, что фиксированный заряд определяется состояниями на поверхности слоя AlGaN, которые представляют собой ионизированные донорно-подобные ловушечные центры. За эти центры отвечают дефекты, формирующиеся на поверхности AlGaN при росте эпитаксиальных слоев гетероструктур. Третья уточняющая гипотеза состоит в том, что фиксированный заряд связан с большим количеством дефектов, возникающих непосредственно на границе изолятор/AlGaN. При этом в работе [5] конкретизируется, что фиксированный заряд определяется зарядом ионизированных состояний, расположенных между дном зоны проводимости слоя AlGaN и зоной проводимости диэлектрика, что позволяет рассчитать заряд на границе раздела через среднюю плотность состояний. Таким образом, из этих гипотез следует, что фиксированный заряд определяется, по существу, зарядом ионизированных состояний на границе раздела диэлектрик/AlGaN.

В других работах утверждается, что возникновение положительного фиксированного заряда в системах диэлектрик/полупроводник связано с

возникновением упругих напряжений в слое AlGaN при нанесении пленок диэлектрика, приводящих к образованию дополнительного пьезозаряда [11]. Известно, что в слое AlGaN исходных гетероструктур возникает биаксиальное растягивающее напряжение из-за решеточного несоответствия слоев AlGaN и GaN [12]. Наносимые диэлектрические пленки сами могут иметь внутренние напряжения. В частности, в пленках SiN_x внутренние напряжения, по данным работы [12], могут достигать 300 МПа, что тоже может приводить к изменению картины напряжений в активном слое AlGaN. В работе [11] с помощью высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии установлено, что после нанесения слоя SiN_x толщиной 40 нм величина растягивающих напряжений в слое AlGaN возрастает на 15 %, при этом плотность носителей заряда в канале 2DEG возрастает на 9,5 %.

В работе [3] оценивалась величина фиксированного заряда, в частности для барьера Шоттки на структурах $\text{SiN}_x/\text{AlGaN}$ при мольном содержании алюминия 0,26 и толщине барьерного слоя 20 нм. Величина фиксированного заряда, по данным работы [3], составляла $Q_f = (2,76 \pm 2,81) \cdot 10^{-2} \text{ К/м}^2$; с ростом мольного содержания алюминия эта величина уменьшалась.

По данным работы [2], ловушечные состояния в объеме анализируемых диэлектрических пленок практически отсутствуют, а ловушки располагаются очень близко к границе раздела изолятор/полупроводник. Надо также учитывать, что для широкозонных материалов в основном характерны медленные состояния. У широкозонных материалов эффективность эмиссии электронов из состояний на границе раздела в зону проводимости ограничена. Временная постоянная τ для состояний вблизи середины запрещенной зоны, например, для AlGaN при мольном содержании алюминия 0,3 и комнатной температуре составляет $10^{10}—10^{20} \text{ с}$ [2], и возбудить электроны с глубоких уровней простым смещением напряжения достаточно сложно.

Как указывалось выше, наиболее перспективными диэлектрическими материалами для пассивации структур AlGaN/GaN являются пленки ALD Al_2O_3 , SiN_x , S_3N_4 . В частности, в работе [2], анализировались особенности $C—V$ - и $I—V$ -характеристик тестовых диодов на структурах с пленками ALD Al_2O_3 : (Ni/ALD $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaN}/\text{GaN}$). Показано, что граница раздела ALD $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaN}$ имеет высокую плотность состояний. Расчетным путем получены плотности состояний акцепторного типа $D_{it1}(E) = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и донорного типа $D_{it2}(E) = 2,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ на границе раздела. Энергетические уровни донорно-подобных дискретных состояний (скорее всего, азотно-вакансионных комплексов) в запрещенной зоне — $E_D = E_C - 0,37 \text{ эВ}$, а уровни акцепторных состояний (скорее всего, вакансий

галлия [15—17]) — $E_A = E_V + 1,0 \text{ эВ}$. В работе [13] утверждается, что самый большой фиксированный положительный заряд на границе диэлектрик/AlGaN характерен для диэлектриков SiN_x .

Таким образом, несмотря на большой объем экспериментальных материалов, многие вопросы, связанные с рассмотренными выше пассивирующими покрытиями, требуют проведения дальнейших исследований для уточнения:

- какой механизм ответственен за образование и распределение заряда в системе диэлектрик/AlGaN/GaN;
- как особенности процесса формирования диэлектрических пленок могут влиять на электрофизические параметры границы раздела диэлектрик/AlGaN/GaN.

Методика эксперимента

Влияние особенностей формирования пленок диэлектрика на электрические параметры системы диэлектрик/AlGaN/GaN исследовали для гетероструктур AlGaN/GaN, выращенных методом MOCVD на сапфировых подложках с толщиной слоя AlGaN 20 нм и мольным содержанием Al 0,26—0,28. Анализировались пленки, полученные двумя низкотемпературными способами: PECVD и ALD. При использовании метода PECVD исследовались пленки, выращенные при 200—250 °С разного состава. Анализировались пленки Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiN_x , а также SiON.

Пленки Al_2O_3 формировались методом ALD с использованием системы ALD R200 (Picosun). Перед напылением гетероструктуры очищались в растворе HF в течение 5 мин и обрабатывались в ультразвуковой установке в деионизованной воде. В качестве прекурсоров использовались вода и триметилалюминий (ТМА), в качестве газа-носителя — N_2 . Водяной пар и ТМА попеременно инжектировались в реакторную камеру в пульсирующем режиме, формируя слой за слоем пленку Al_2O_3 . Время продувки после импульса ТМА составляло 8 с, а водяного пара — 10 с. Продолжительность импульсов напуска в обоих случаях — 0,1 с. Синтез проводился в реакторе при температуре 240 °С. Скорость роста пленки в этих условиях составляла 11 нм/цикл. По данным работ [2, 14], такие пленки имеют ширину запрещенной зоны 6—7 эВ и сдвиг проводящей и валентной зоны между Al_2O_3 и AlGaN 0,2 эВ.

Остальные пленки формировались с использованием техники PECVD. Осаждение пленок SiN_x проводили в установке Plasmalab System 100 ICP180 фирмы Oxford Instruments Plasma Technology с источником ICP. К источнику ICP был подключен ВЧ-генератор с частотой 13,56 МГц для создания плотной плазмы, другой ВЧ-генератор мог быть подключен к подложкодержателю для независимой регулиров-

ки потенциала смещения на подложке. Мощность ВЧ-смещения держали на минимальном уровне 1,0 Вт, чтобы не повредить поверхность полупроводника из-за ионной бомбардировки. Высокая скорость диссоциации в источнике ICP позволила использовать газ N_2 вместо NH_3 , что дало возможность получить пониженную концентрацию водорода в рабочей камере и, следовательно, в растущей пленке. Подача газов SiH_4 и N_2 в камеру была раздельная: азот входил в камеру сверху источника ICP, а моносилан через распределительное кольцо, чтобы приблизить газ SiH_4 и его реакцию с азотом к подложке. Температура осаждения в исходном режиме осаждения, наиболее часто используемом, составляла 200 °С.

Толщину d и коэффициент преломления n покрытия измеряли с помощью эллипсометра на контрольных кремниевых подложках.

Емкостные измерения проводились на установке Semiconductor Measurement Sistem MDC CSM/Win, $C-V$ -характеристики измерялись на частотах $f = 1$ МГц, 100 кГц и 10 кГц. Измерения проводились с помощью ртутного зонда, при этом площадь измерительного ртутного зонда составляла $0,005$ см², второй контактный зонд имел кольцевую форму и площадь, в 38 раз превышающую площадь измерительного зонда. Параллельно снимались $I-V$ -характеристики при различных скоростях развертки (от 0,1 до 0,9 с). Измерения $C-V$ -характеристик проводились по последовательной (C_s-R_s) схеме замещения.

Методом Оже-спектроскопии определялся элементный состав пленок Si_3N_4 и $SiON$, осажденных на Si пластину-спутник; оценивалось процентное соотношение элементов в пленках.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2—4 показаны полученные $C-V$ -характеристики структур при использовании пленок разной толщины анализируемых изоляторов. Как видно из рис. 2 и 3, при нанесении таких материалов, как ALD Al_2O_3 (коэффициент преломления $n = 1,62-1,65$) и Si_3N_4 ($n = 1,95-2,02$), наблюдаются характерные сдвиги $C-V$ -кривых в сторону отрицательных значений, причем с ростом толщины

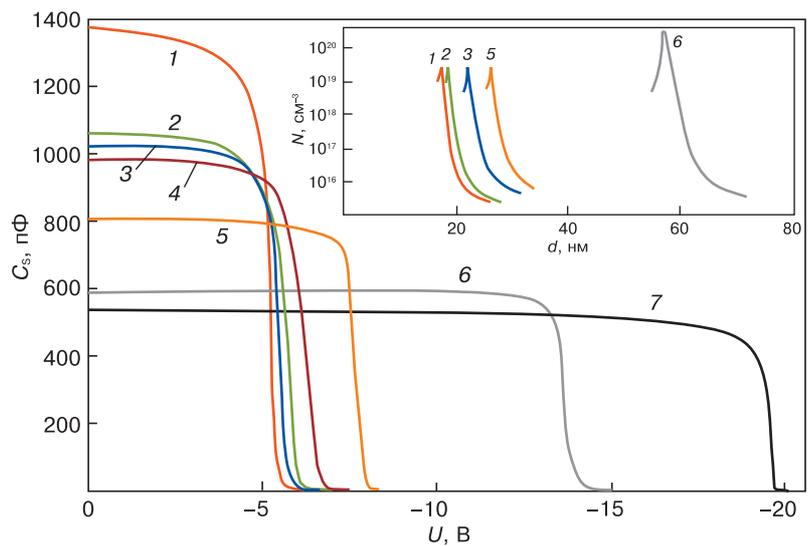


Рис. 2. $C-V$ -характеристики гетероструктур AlGaIn/GaN до пассивации (1) и после нанесения покрытия ALD Al_2O_3 разной толщины от 5 до 43 нм (2—7). Вставка — профили концентрации свободных носителей по глубине при разной толщине пленок

Fig. 2. $C-V$ characteristics of AlGaIn/GaN heterostructures before passivation (1) and after deposition of ALD Al_2O_3 coatings of various thicknesses from 5 to 43 nm (2—7). Inset is depth profiles of free carrier concentration at different film thicknesses

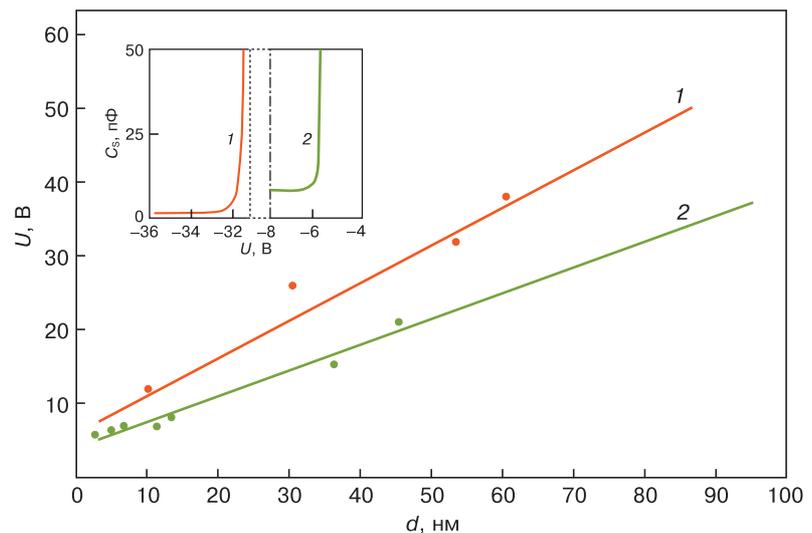


Рис. 3. Зависимости напряжения отсечки ($U_{отс}$) структур диэлектрик/AlGaIn/GaN от толщины пленки диэлектрика: 1 — Si_3N_4 ; 2 — ALD Al_2O_3 . Вставка — участки $C-V$ -характеристик структур диэлектрик/AlGaIn/GaN: 1 — с диэлектриком Si_3N_4 ; 2 — с диэлектриком ALD Al_2O_3

Fig. 3. Dependences of the cut-off voltage ($U_{отс}$) of the dielectric/AlGaIn/GaN structures on the dielectric film thickness: (1) Si_3N_4 , (2) ALD Al_2O_3 . Inset is sections of the $C-V$ characteristics of the dielectric/AlGaIn/GaN structures: (1) with Si_3N_4 dielectric, (2) with ALD Al_2O_3 dielectric

пленки величина сдвига напряжения $U_{отс}$ возрастает. Аналогичный эффект наблюдался и в ряде работ, т. е. увеличение толщины пленки приводило, по мнению авторов этих работ, к росту положительного заряда в системе [2, 3]. В случае пленок ALD Al_2O_3 этот сдвиг происходит параллельно без изменения наклона участка кривых при переходе из состояния обогащения в состояние обеднения (см. рис. 2). При нанесении пленок Si_3N_4 наблюдался тот же эффект с

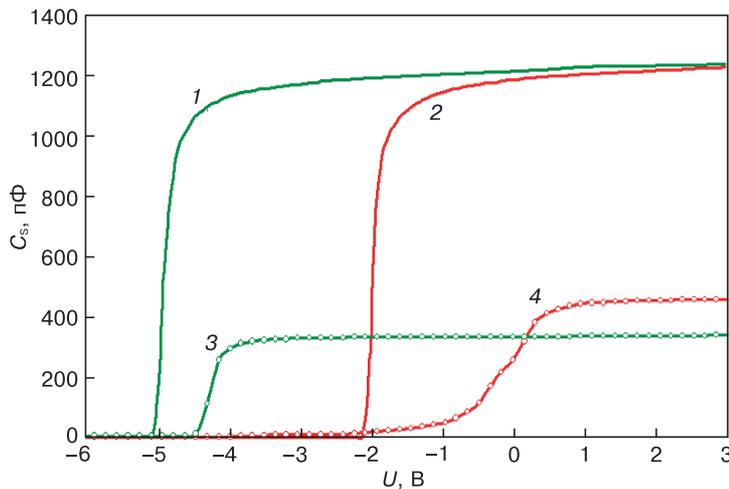


Рис. 4. C – V -характеристики исходных гетероструктур AlGaIn/GaN, с различным напряжением отсечки до (1, 2) и после (3, 4) нанесения пленок SiON разной толщины: 3 — 80 нм; 4 — 40 нм. Частота измерения $f = 10$ кГц

Fig. 4. C – V characteristics of AlGaIn/GaN heterostructures before (1, 2) and after (3, 4) deposition of SiON films of different thicknesses: (3) 80 nm, (4) 40 nm. Measurement frequency $f = 10$ kHz

незначительным изменением наклона участка кривых перехода из состояния обогащения в обеднение с ростом толщины пленки (см. рис. 3, вставка). Однако при изменении состава пленки (с увеличением содержания кислорода в пленках) картина резко изменяется: нанесение пленок, наоборот, приводит к сдвигу кривых в сторону положительных значений (см. рис. 4), или положение напряжения $U_{отс}$ практически не изменяется. Однако при этом наблюдалось резкое изменение угла наклона кривых в области перехода от обогащения к обеднению (см. рис. 4).

Исследование I – V -характеристик гетероструктур с анализируемыми пленками изолятора в сильном обеднении показало, что при нанесении пленок ALD Al_2O_3 и Si_3N_4 характеристики имеют стандартный вид (рис. 5, кривые 1 и 2) с токами утечки $I_{ут} = 10^{-5}$ А при $U = -10$ В. Использование пленок SiON с $n = 1,85 \div 1,88$ практически при тех же толщинах, что и пленки Si_3N_4 , приводило к резкому уменьшению (на несколько порядков) токов утечки ($I_{ут} = 10^{-10}$ А при $U = -10$ В), а также в большинстве случаев — к появлению на кривых характерных флуктуаций тока (рис. 5, кривая 3).

Анализ флуктуаций тока на вольт-амперных характеристиках структур SiON/AlGaIn/GaN показал, что изменение скорости развертки изменяет наблюдаемую картину: наиболее отчетливо и ярко флуктуации наблюдаются при скорости развертки 0,1 с, а уменьшение скорости приводит

к сглаживанию флуктуаций. Сопоставление C – V - и I – V -характеристик свидетельствует о том, что флуктуации наблюдаются при напряжениях, соответствующих C_{max} (рис. 6). Отжиг структур при $T = 700$ °С приводит к уменьшению амплитуды флуктуаций (рис. 6, кривые 4 и 5). Кроме того, отжиг этих структур при $T = 700$ °С в среде азота обуславливает значительный сдвиг C – V -характеристик по оси x в сторону отрицательных значений (от $U = -6$ В до $U > -40$ В) без изменения значения емкости C_{max} .

Проведенный методом Оже-спектроскопии анализ по глубине используемых пленок Si_3N_4 и SiN_x показал, что только

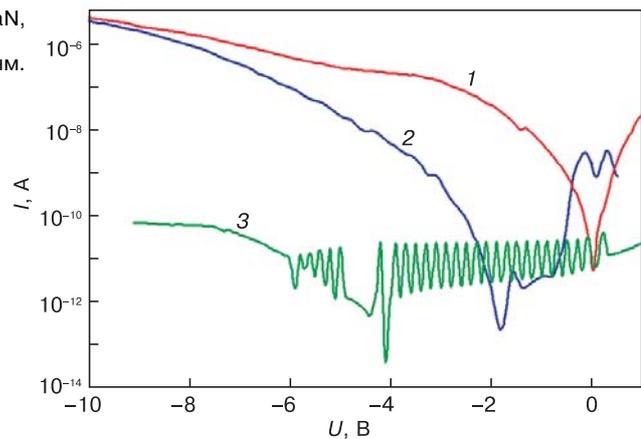


Рис. 5. I – V -характеристики в области обеднения для структур диэлектрик/AlGaIn/GaN: 1 — ALD Al_2O_3 ; 2 — Si_3N_4 ; 3 — SiON

Fig. 5. I – V characteristics in the depletion region for dielectric/AlGaIn/GaN structures: (1) ALD Al_2O_3 , (2) Si_3N_4 , (3) SiON

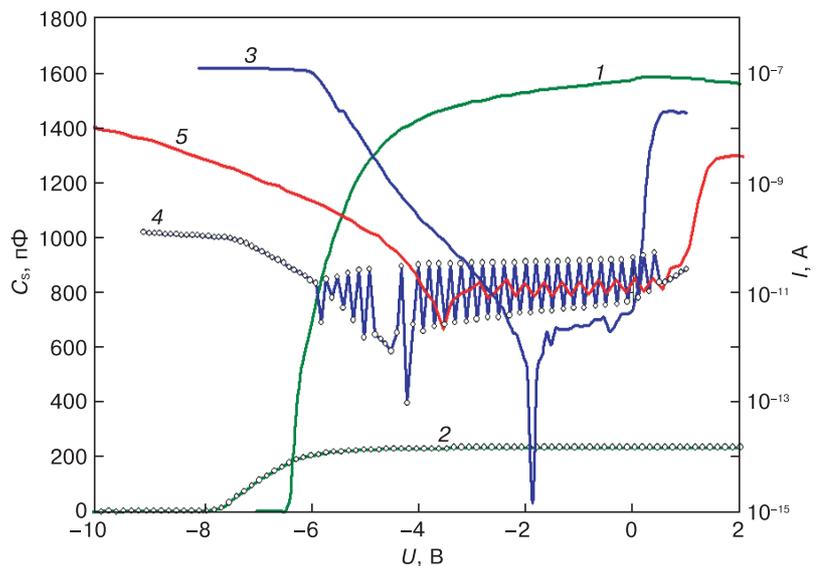


Рис. 6. C – V - (1, 2) и I – V - (3–5) характеристики гетероструктур AlGaIn/GaN с пленкой SiON: 1, 3 — до нанесения пленки SiON; 2, 4 — после нанесения пленки SiON; 5 — после нанесения пленки SiON и отжига при $T = 700$ °С

Fig. 6. (1, 2) C – V and (3–5) I – V characteristics of AlGaIn/GaN heterostructures with SiON film: (1, 3) before applying the SiON film, (2, 4) after deposition of the SiON film, (5) after deposition of a SiON film and annealing at $T = 700$ °С

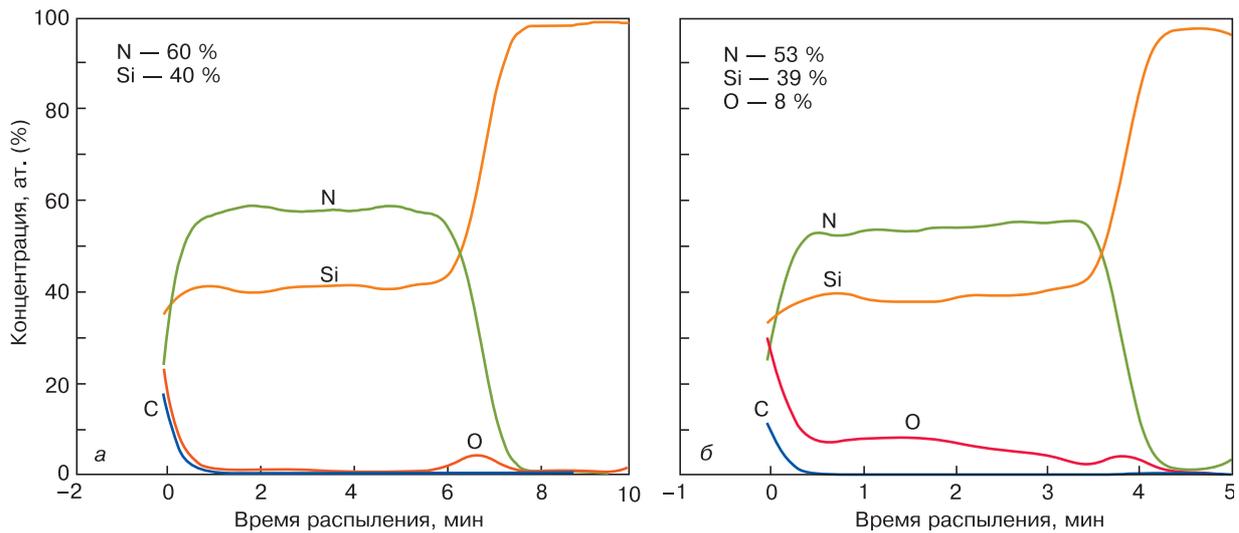


Рис. 7. Распределения концентрации примесей по глубине в структурах диэлектрик/Si, полученные методом Оже-спектроскопии: а — с диэлектриком SiN_x; б — с диэлектриком SiON

Fig. 7. Distributions of impurity concentration in depth in the structures of dielectric/Si, obtained by Auger electron spectroscopy: (a) with SiN_x dielectric, (б) with SiON dielectric

в пленках SiN_x присутствует кислород с изменяющейся концентрацией по глубине от 8 до 3 % (рис. 7), т. е. это пленки SiN_x с повышенным содержанием кислорода (SiON), что подтверждается данными эллипсометрии (коэффициент преломления у этих пленок $n = 1,85 \div 1,88$).

Рассмотрим изменение зонной диаграммы анализируемой структуры при изменении управляющего напряжения (рис. 8). Необходимо сразу отметить, что при этом изменение концентрации электронов происходит главным образом в канале двумерного газа, т. е. на границе AlGaN/GaN. При сдвиге управляющего напряжения в отрицательную сторону глубина ямы на границе AlGaN/GaN и концентрация носителей в канале уменьшаются (рис. 8, а—в). При этом условия эмиссии электронов с ловушечных уровней облегчаются, т. е. с части этих уровней происходит эмиссия электронов. Поскольку временная постоянная состояний вблизи середины запрещенной зоны очень большая при $T_{ком}$ (10^{20} с), то эмиссия электронов с глубоких уровней вблизи середины запрещенной зоны даже при больших отрицательных смещениях маловероятна. Таким образом, при больших отрицательных смещениях может формироваться фиксированный заряд Q_f , который, по-видимому, связан с зарядом медленных состояний.

При сдвиге управляющего напряжения в сторону положительных значений ($U > 0,5$ В) на C—V-характеристиках анализируемых гетероструктур с диэлектриками Si₃N₄ и ALD Al₂O₃ наблюдается гистерезис емкости. Поскольку в этом диапазоне напряжений область пространственного заряда (ОПЗ) резко сокращается, заряд в канале может определяться, главным образом, зарядом на границе диэлектрик/AlGaN (рис. 8, г). Очевидно, на-

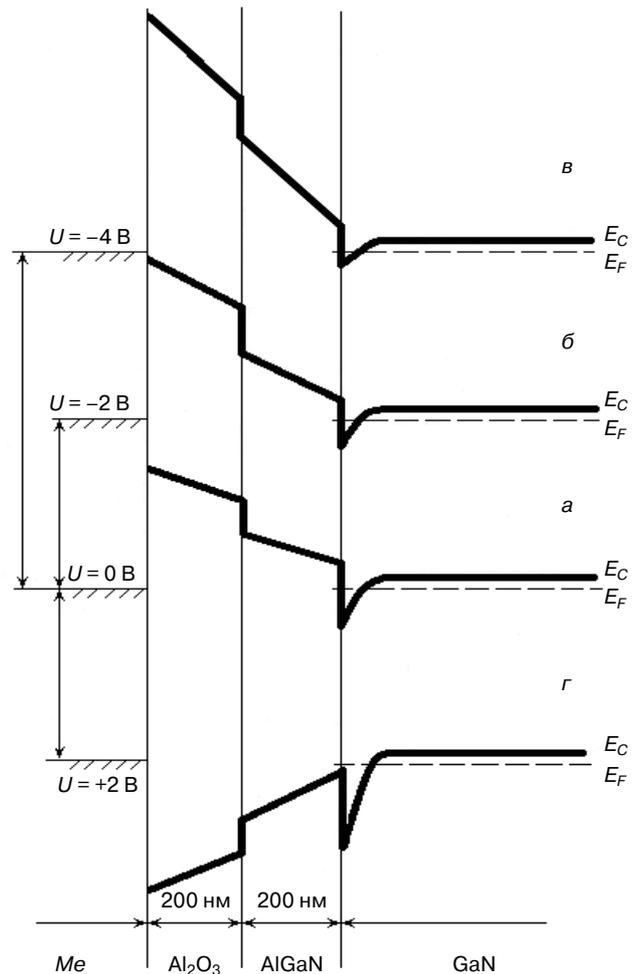


Рис. 8. Зонные диаграммы гетероструктуры ALD Al₂O₃/AlGaN/GaN при разном управляющем напряжении U, В: а — 0; б — -2; в — -4; г — +2

Fig. 8. Band diagrams of the ALD Al₂O₃/AlGaN/GaN heterostructure at different control voltages U, V: (a) 0, (б) -2, (в) -4, (г) +2

блюдающийся на C — V -кривой гистерезис связан с дефектами на границе с диэлектриком и, возможно, в слое AlGaIn. Приведенные рассуждения, вероятно, объясняют результаты, полученные для пленок изолятора ALD Al₂O₃ и Si₃N₄. Однако при использовании пленок SiON картина изменяется: в обеднении наблюдается уменьшение положительного заряда в структуре (см. рис. 4).

Как показано в ряде работ [11, 13], изменение величины фиксированного заряда в системе диэлектрик/AlGaIn/GaN при изменении состава и толщины пленки может быть связано с изменением как упругих напряжений в слое AlGaIn (пьезоэлектрический заряд, $Q_{\text{пол}}^-$), так и состояний на границе диэлектрик/AlGaIn. Как известно, для гетероструктур AlGaIn/GaN область пространственного заряда уже при $U = 0$ практически распространяется до канала двумерного газа.

На C — V -характеристиках о фиксированном заряде можно судить по значению ΔV на участке, где измеряемая емкость $C_{\text{изм}}$ практически не меняется при отрицательном смещении (см. рис. 2). Из экспериментальных данных получено, что при увеличении толщины диэлектрика в случае пленок ALD Al₂O₃ и Si₃N₄ (см. рис. 2 и 3) происходит рост фиксированного заряда. При этом надо учитывать, что с учетом схемы замещения для этого случая можно использовать упрощенную схему с двумя емкостями, включенными последовательно [15], т. е.

$$1/C_{\text{изм}} = 1/C_{\text{исх}} + 1/C_{\text{ок}},$$

а сам фиксированный заряд в первом приближении может быть определен как $Q_f = C_{\text{диэл}}\Delta V$, где ΔV — участок, где $C_{\text{изм}} = \text{const}$ при изменении напряжения измерения. Как видно из рис. 2, с ростом толщины пленки происходит рост как фиксированного заряда, так и концентрации электронов в канале 2DEG (см. рис. 2, вставка). При этом, как видно из рис. 2 и 3 (вставка), нанесение пленок ALD Al₂O₃ и пленок Si₃N₄ указанных толщин не приводит к изменению плотности быстрых состояний — не изменяется угол наклона кривых C — V к оси x . Авторы работы [16] считают, что по наклону C — V -кривых проблематично судить о плотности граничных быстрых состояний, но поскольку речь идет об относительном изменении угла наклона кривых по сравнению с углом наклона C — V -кривых исходных гетероструктур, то, по-видимому, по изменению наклона косвенно можно судить об изменении плотности быстрых состояний вблизи границы AlGaIn/GaN. Что касается пленок SiON, то, как видно из рис. 4, происходит изменение состояний на границе раздела AlGaIn/GaN, о чем свидетельствует изменение наклона C — V -характеристики в области, близкой к сильному обеднению в структурах с SiON-диэлектриком.

Таким образом, из сказанного выше следует:

- характер поведения систем диэлектрик(Si₃N₄)/AlGaIn/GaN при использовании двух различных методов нанесения пленок (использование плазмы (PECVD) или послойное впрыскивание водяного пара в камеру (ALD)) с позиции возникновения фиксированного заряда практически одинаковый, даже несмотря на использование различных прекурсоров в этих двух технологических процессах;

- принципиально другая картина наблюдается при использовании диэлектрика SiON в отличие от пленок Si₃N₄ и ALD Al₂O₃ — отсутствие сдвига C — V -кривых в сторону отрицательных значений. То есть при нанесении пленок SiON положительный фиксированный заряд в системе SiON/AlGaIn/GaN не образуется, однако, увеличивается наклон C — V -кривых в области перехода от обогащения к обеднению.

Из анализа Оже-спектров исследованных структур диэлектрик/AlGaIn/GaN можно предположить, что определяющую роль в формировании заряда в структуре SiON/AlGaIn/GaN играет кислород, которого в пленке SiON более 3 %. Анализ спектров показал, что, скорее всего, на формирование заряда оказывает влияние не кислород на границе раздела SiON/AlGaIn, поскольку его концентрация на границе диэлектрик/AlGaIn/GaN для пленок Si₃N₄ и SiON практически одинакова. Можно предположить, что избыток кислорода в пленке приводит к изменению ее плотности, а это, в свою очередь, обуславливает уменьшение напряжений в слое AlGaIn, т. е. уменьшение пьезозаряда в системе диэлектрик/полупроводник. Влияние кислорода на плотность решетки Si₃N₄ наблюдалась авторами работы [17] при исследовании керамики Si₃N₄. Показано, что присутствие кислорода приводит к «размягчению» решетки Si₃N₄. Кроме того, увеличение угла наклона C — V -кривых на участке перехода в область сильного обеднения для пленок SiON свидетельствует о большей плотности быстрых состояний в структуре SiON/AlGaIn/GaN по сравнению со структурами Si₃N₄/AlGaIn/GaN и ALD-Al₂O₃/AlGaIn/GaN.

Избыток кислорода должен приводить к возникновению большего количества достаточно крепких связей Al—O [2]. Однако разница в образовании фиксированного заряда при использовании пленок ALD-Al₂O₃ и SiON при практически одинаковом распределении кислорода на границе этих пленок с барьерным слоем, можно сказать, не связана с образованием кислородных связей на границе раздела в этих двух диэлектрических пленках.

Согласно результатам анализа Оже-спектров, пик O₂ на границе диэлектрик/AlGaIn у образцов с пленками ALD-Al₂O₃ и SiON практически одинаковый, а содержание O₂ в объеме самой пленки SiON резко увеличивается. На наш взгляд, это косвенное подтверждение того, что основной причиной возникновения большого положительного заряда

в системе диэлектрик/AlGaN/GaN в случае использования пленок ALD-Al₂O₃ и Si₃N₄, скорее всего, является изменение свойств самого диэлектрика, например его плотности. Повышенное содержание кислорода может, как показано в работе [17], приводить к некоторому «размягчению» диэлектрика и, как следствие, к уменьшению упругих напряжений в нижележащем слое AlGaN. Поэтому результаты Оже-спектроскопии, на наш взгляд, могут считаться неким косвенным подтверждением роли упругих напряжений, а следовательно, и пьезоэффекта в изменении электрических свойств структур диэлектрик/AlGaN/GaN (отсутствие сдвига по оси x). Определенный интерес представляют наблюдаемые при снятии I – V -характеристик на образцах SiON/AlGaN/GaN флуктуации тока в области напряжений при переходе из обогащения в обеднение, в частности, на рис. 5 в диапазоне напряжений от 0 до –7 В. При анализе механизма транспорта тока в области обратного смещения, когда электроны «поджаты» к каналу 2DEG, одним из возможных механизмов протекания тока на этом участке может быть прыжковая проводимость.

Наиболее значимым для нитридов является ток генерации–рекомбинации (g – r), который обусловлен захватом и высвобождением свободных носителей заряда ловушками (центрами дефектов). Если центры локализованы в верхней области запрещенной зоны, они захватывают электроны, переходящие или покидающие зону проводимости. Если центры располагаются в нижней половине запрещенной зоны, они захватывают и выбрасывают дырки у края валентной зоны. Электрон может быть захвачен ловушкой в том случае, если ловушка пуста, он также может перейти обратно в зону проводимости. Подобные процессы происходят с дырками и с ловушками, захватывающими дырки.

Одним из возможных механизмов, который играет значительную роль в формировании вольт-амперной характеристики (**ВАХ**) при обратном напряжении смещения для AlGaN/GaN, является прыжковая проводимость [18]. Ток возникает из-за переходов (прыжков) носителей заряда через ловушки, локализованные в обедненном слое. Причиной данного процесса является взаимодействие фононов и локализованных электронов, волновые функции которых частично перекрываются на пустой ловушке.

Транспорт с участием ловушек в ОПЗ можно рассматривать на основе модели дисперсионного транспорта [19]: электроны на границе нейтральной области с ОПЗ совершают туннельный переход в ближайшую ловушку, а более удаленных достигают путем прыжкового движения по ловушкам. Вблизи края ОПЗ, где $0 < E_t < 0,15$ эВ, присутствует область с высокой локальной прыжковой проводимостью $1 > \sigma_{\text{hop}} > 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При приложении малого переменного напряжения круговой частоты $\omega < 1/\tau_M$ область у края ОПЗ (вблизи $x = w$), где $\omega \tau < 1$ и носители успевают следовать за осциллирующим напряжением, вносит вклад в измеряемую дифференциальную активную проводимость $G_{ac}(\omega)$. Так как по мере удаления от края ОПЗ скорость перескоков из состояний E_t меньше скорости перескоков в эти состояния, возникают осцилляции прыжкового тока, по фазе опережающие напряжение. Но одновременно, благодаря осцилляциям квазиуровня Ферми и заполнению захватывающих центров инжектированными в ОПЗ электронами, инерционно осциллирует и проводимость через ОПЗ, что вызывает осцилляции прыжкового тока, по фазе отстающие от напряжения [20]. Такой механизм транспорта носителей в ОПЗ наблюдается при плотности глубоких центров, полученной при измерениях методом релаксационной емкостной спектроскопии (DLTS), 10^{13} – 10^{14} см^{-3} .

Согласно работе [20], максимальный ток прыжковой проводимости может возникать при электрических полях $E_a < 5 \cdot 10^5 \text{ В/см}$, как и в наших экспериментах, а величины таких токов составляют 10^{-12} – 10^{-13} А , что близко к наблюдаемым экспериментальным данным.

Заключение

Рассмотрены особенности формирования фиксированного заряда на границе раздела диэлектрик/AlGaN/GaN при использовании пленок SiN_x, ALD-Al₂O₃, SiON. Показано, что в отличие от пленок SiN_x и ALD-Al₂O₃ при использовании SiON (концентрация кислорода $\geq 3\%$) в системе диэлектрик/AlGaN/GaN формируется отрицательный фиксированный заряд. Использование пленок SiON дает возможность получать фиксированный заряд, близкий по величине к заряду до осаждения пленки.

На основании экспериментальных результатов сделано предположение, что основной причиной возникновения положительного заряда в структурах с пленками SiN_x и ALD-Al₂O₃ являются упругие напряжения в буферном слое AlGaN.

При использовании пленок SiON, как правило, наблюдаются флуктуации тока на обратной ветви I – V -характеристик, что может быть причиной возникновения шумов приборов, сформированных на таких структурах. Рассмотрен возможный механизм транспорта носителей в области ОПЗ, приводящий к таким флуктуациям.

Показано, что возможен механизм транспорта носителей, основанный на модели дисперсионного транспорта электронов.

Библиографический список

1. Chevtchenko S. A., Reshchikov M. A., Fan Q., Ni X., Moon Y. T., Baski A. A., Morkoç H. Study of SiN_x and SiO₂ passivation of GaN surfaces // J. Appl. Phys. 2007. V. 101, N 11. P. 2740324. DOI: 10.1063/1.2740324

2. Mizue C., Hori Y., Miczek M., Hashizume T. Capacitance–voltage characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ structures and state density distribution at $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ Interface // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. V. 50, N 2R. P. 021001. DOI: 10.1143/JJAP.50.021001
3. Matys M., Stoklas R., Blaho M., Adamowicz B. Origin of positive fixed charge at insulator/ AlGaIn interfaces and its control by AlGaIn composition // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 110, N 24. P. 243505. DOI: 10.1063/1.4986482
4. Geng K., Chen D., Zhou Q., Wang H. $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ MIS–HEMT with PECVD SiN_x , SiON , SiO_2 as gate dielectric and passivation layer // *Electronics*. 2018. V. 7, N 12. p. 416. DOI: 10.3390/electronics7120416
5. Matys M., Adamowicz B., Domanowska A., Michalewicz A., Stoklas R., Akazawa M., Yatabe Z., Hashizume T. On the origin of interface states at oxide/III–nitride heterojunction interfaces // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120, Iss. 22. P. 225305. DOI: 10.1063/1.4971409
6. Shengyin Xie, Jiayun Yin, Sen Zhang, Bo Liu, Wei Zhou, Zhihong Feng. Trap behaviors in AlGaIn – GaIn heterostructures by C–V characterization // *Solid–State Electronics*. 2009. V. 53, Iss. 11. P. 1183–1185. DOI: 10.1016/j.sse.2009.08.006
7. Зубков В. И. Диагностика гетероструктур с квантовыми ямами $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ методом вольт–фарадных характеристик: разрывы зон, уровни квантования, волновые функции // *Физика и техника полупроводников*. 2007. Т. 41, № 3. С. 331–337. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/6276>
8. Miczek M., Mizue C., Hashizume T., Adamowicz B. Effects of interface states and temperature on the C–V behavior of metal/insulator/ $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ heterostructure capacitors // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103, Iss. 10. P. 104510. DOI: 10.1063/1.2924334
9. Arulkumaran S., Egawa T., Ishikawa H., Jimbo T. Characterization of different $-\text{Al}$ -content $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaIn}$ heterostructures and high–electron–mobility transistors on sapphire // *J. Vacuum Science & Technology B*. 2003. V. 21, Iss. 2. P. 888–894. DOI: 10.1116/1.1556398
10. Hashizume T., Hasegawa H. Effects of nitrogen deficiency on electronic properties of AlGaIn surfaces subjected to thermal and plasma processes // *Applied Surface Science*. 2004. V. 234, Iss. 1–4. P. 387–394. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.05.091
11. Dinara S. M., Jana S. K., Ghosh S., Mukhopadhyay P., Kumar R., Chakraborty A., Bhattacharya S., Biswas D. Enhancement of two dimensional electron gas concentrations due to Si_3N_4 passivation on $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{GaIn}$ heterostructure: strain and interface capacitance analysis // *AIP Advances*. 2015. V. 5, Iss. 4. P. 047136. DOI: 10.1063/1.4919098
12. Sameer J. J. Surface and mechanical stress effects in $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ high electron mobility transistors: Thesis: Ph. D. Massachusetts Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, 2017. 161 p. URL: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/111325>
13. Mosca R., Gombia E., Passaseo A., Tasco V., Peroni M., Romanini P. DLTS characterization of silicon nitride passivated $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ heterostructures // *Superlattices and Microstructures*. 2004. V. 36, Iss. 4–6. P. 425–433. DOI: 10.1016/j.spmi.2004.09.006
14. Hori Y., Mizue C., Hashizume T. Process conditions for improvement of electrical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-GaIn}$ structures prepared by atomic layer deposition // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010. V. 49, N 8R. P. 080201. DOI: 10.1143/JJAP.49.080201
15. Hashizume T., Alekseev E., Pavlidis D., Boutros K. S., Redwing J. Capacitance–voltage characterization of AlN/GaIn metal–insulator–semiconductor structures grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88, Iss. 4. P. 1983–1986. DOI: 10.1063/1.1303722
16. Eller B. S., Yang J., Nemanich R. J. Electronic surface and dielectric interface states on GaIn and AlGaIn // *J. Vacuum Science & Technology A*. 2013. V. 31, Iss. 5. P. 050807. DOI: 10.1116/1.4807904
17. Dusza J., Steen M. Microhardness load/size effect in individual grains of a gas pressure sintered silicon nitride // *J. Amer. Ceramic Society*. 1998. V. 81, N 11. P. 3022–3024.
18. Яковлева Н. И., Никонов А. В., Болтарь К. О., Седнев М. В. Анализ механизмов темновых токов матриц ультрафиолетовых фотодиодов на основе гетероструктур AlGaIn // *Успехи прикладной физики*. 2018. Т. 6, № 1. С. 44–55.
19. Monroe D. Hopping exponential band tails // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54, Iss. 2. P. 146–149. DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.146
20. Бочкарева Н. И., Вороненков В. В., Горбунов Р. И., Вирко М. В., Коготков В. С., Леонидов А. А., Воронцов–Вельяминов П. Н., Шеремет И. А., Шретер Ю. Г. Прыжковая проводимость и диэлектрическая релаксация в барьерах Шоттки на основе GaIn // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51, № 9. С. 1235–1242. DOI: 10.21883/FTP.2017.09.44888.8528

Статья поступила в редакцию 5 января 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 202–211. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-202-211

ALD Al_2O_3 , SiN_x , and SiON films as passivating coatings in $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ HEMT

K. L. Enisherlova^{1,§}, E. M. Temper¹, Yu. V. Kolkovsky¹, B. K. Medvedev¹, S. A. Kapilin¹

¹ JSC “S&PE “Pulsar”,

27 Okružhnoy proezd, Moscow 105187, Russia

Abstract. The effect of passivating ALD Al_2O_3 , SiN_x and SiON coatings of different thicknesses on the change in the charge and density of states of $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ heterostructures are studied. The electrophysical parameters of the structures were evaluated using C–V characteristics measured at different frequencies and I–V characteristics. Based on the considered zone diagrams of structures with different control voltages and the evaluation of the elemental composition of the films by Auger spectroscopy, it was shown that the cause of the formation of a large positive charge upon deposition of ALD Al_2O_3 and SiN_x films is the appearance of an additional piezoelectric charge in the AlGaIn buffer layer. It is shown that the use of SiON films with an oxygen concentration of more than 3 % does not lead to the formation of an additional positive charge, but can cause current fluctuations when measuring I–V characteristics. A possible mechanism of carrier transport in the SCR region, leading to such fluctuations, is considered.

Information about authors:

Kira L. Enisherlova^{1,§}: Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory (Enisherlova@pulsarnpp.ru); **Ella M. Temper**¹: Senior Researcher; **Yuri V. Kolkovsky**¹: Dr. Sci. (Eng.), Deputy General Director; **Boris K. Medvedev**¹: Senior Researcher; **Semen A. Kapilin**¹: Engineer

§ Corresponding author

Keywords: AlGa_n/Ga_n heterostructure, passivating coating, fixed charge, band diagram, spontaneous and piezoelectric polarization, donor-like centers, hopping conductivity, surface states

References

- Chevtchenko S. A., Reshchikov M. A., Fan Q., Ni X., Moon Y. T., Baski A. A., Morkoç H. Study of SiN_x and SiO₂ passivation of GaN surfaces. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, no. 11, pp. 2740324. DOI: 10.1063/1.2740324
- Mizue C., Hori Y., Miczek M., Hashizume T. Capacitance–voltage characteristics of Al₂O₃/AlGa_n/Ga_n structures and state density distribution at Al₂O₃/AlGa_n interface. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 50, no. 2R, p. 021001. DOI: 10.1143/JJAP.50.021001
- Matys M., Stoklas R., Blaho M., Adamowicz B. Origin of positive fixed charge at insulator/AlGa_n interfaces and its control by AlGa_n composition. *J. Appl. Phys.*, 2017, vol. 110, no. 24, p. 243505. DOI: 10.1063/1.4986482
- Geng K., Hori Y., Zhou Q., Wang H. AlGa_n/Ga_n MIS–HEMT with PECVD SiN_x, SiON, SiO₂ as gate dielectric and passivation layer. *Electronics*, 2018, vol. 7, no. 12, p. 416. DOI: 10.3390/electronics7120416
- Matys M., Adamowicz B., Domanowska A., Michalewicz A., Stoklas R., Akazawa M., Yatabe Z., Hashizume T. On the origin of interface states at oxide/III–nitride heterojunction interfaces. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 120, no. 22, p. 225305. DOI: 10.1063/1.4971409
- Shengyin Xie, Jiayun Yin, Sen Zhang, Bo Liu, Wei Zhou, Zhihong Feng. Trap behaviors in AlGa_n–Ga_n heterostructures by C–V characterization. *Solid–State Electronics*, 2009, vol. 53, no. 11, p. 1183–1185. DOI: 10.1016/j.sse.2009.08.006
- Zubkov V. I. Characterization of In_xGa_{1–x}As/GaAs quantum–well heterostructures by C–V measurements: band offsets, quantum–confinement levels, and wave functions. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 3, pp. 320–326. DOI: 10.1134/S1063782607030153
- Miczek M., Mizue C., Hashizume T., Adamowicz B. Effects of interface states and temperature on the C–V behavior of metal/insulator/AlGa_n/Ga_n heterostructure capacitors. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, no. 10, p. 104510. DOI: 10.1063/1.2924334
- Arulkumaran S., Egawa T., Ishikawa H., Jimbo T. Characterization of different –Al–content Al_xGa_{1–x}N/Ga_n heterostructures and high–electron–mobility transistors on sapphire. *J. Vacuum Science & Technology B*, 2003, vol. 21, no. 2, p. 888–894. DOI: 10.1116/1.1556398
- Hashizume T., Hasegawa H. Effects of nitrogen deficiency on electronic properties of AlGa_n surfaces subjected to thermal and plasma processes. *Applied Surface Science*, 2004, vol. 234, no. 1–4, pp. 387–394. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.05.091
- Dinara S. M., Jana S. Kr., Ghosh S., Mukhopadhyay P., Kumar R., Chakraborty A., Bhattacharya S., Biswas D. Enhancement of two dimensional electron gas concentrations due to Si₃N₄ passivation on Al_{0.3}Ga_{0.7}N/Ga_n heterostructure: strain and interface capacitance analysis. *AIP Advances*, 2015, vol. 5, no. 4, p. 047136. DOI: 10.1063/1.4919098
- Sameer J. J. Surface and mechanical stress effects in Al–Ga_n/Ga_n high electron mobility transistors: Thesis: Ph. D. Massachusetts Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, 2017, 161 p. URL: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/111325>
- Mosca R., Gombia E., Passaseo A., Tasco V., Peroni M., Romanini P. DLTS characterization of silicon nitride passivated AlGa_n/Ga_n heterostructures. *Superlattices and Microstructures*, 2004, vol. 36, no. 4–6, pp. 425–433. DOI: 10.1016/j.spmi.2004.09.006
- Hori Y., Mizue C., Hashizume T. Process conditions for improvement of electrical properties of Al₂O₃/n–Ga_n structures prepared by atomic layer deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 49, no. 8R, p. 080201. DOI: 10.1143/JJAP.49.080201
- Hashizume T., Alekseev E., Pavlidis D., Boutros K. S., Redwing J. Capacitance–voltage characterization of AlN/Ga_n metal–insulator–semiconductor structures grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 88, no. 4, p. 1983–1986. DOI: 10.1063/1.1303722
- Eller B. S., Yang J., Nemanich R. J. Electronic surface and dielectric interface states on GaN and AlGa_n. *J. Vacuum Science & Technology A*, 2013, vol. 31, no. 5, p. 050807. DOI: 10.1116/1.4807904
- Dusza J., Steen M. Microhardness load/size effect in individual grains of a gas pressure sintered silicon nitride. *J. Amer. Ceramic Society*, 1998, vol. 81, no. 11, pp. 3022–3024.
- Iakovleva N. I., Nikonov A. V., Boltar K. O., Sednev M. V. Analysis of current–voltage characteristics in UV AlGa_n heterostructure FPAS. *Uspekhi Prikladnoi Fiziki*, 2018, vol. 6, no. 1, pp. 44–55. (In Russ.)
- Monroe D. Hopping exponential band tails. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, vol. 54, no. 2, pp. 146–149. DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.146
- Bochkareva N. I., Voronkov V. V., Gorbunov R. I., Shreter Y. G., Virko M. V., Kogotkov V. S., Leonidov A. A., Vorontsov–Velyaminov P. N., Sheremet I. A. Hopping conductivity and dielectric relaxation in Schottky barriers on GaN. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 9, pp. 1186–1193. DOI: 10.1134/S1063782617090068

Received January 5, 2020

* * *

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 212—218.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-212-218

УДК 621.315

Новое поколение нанокompозитных материалов на основе углерода и титана для использования в суперконденсаторных накопителях энергии

© 2019 г. В. В. Слепцов¹, Л. В. Кожитов², А. О. Дителева¹, Д. Ю. Кукушкин^{1,§}, А. А. Нагаев²

¹ *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

Аннотация. Рассмотрены перспективные нанокompозитные материалы на основе углерода и титана. Показано, что особый интерес представляет использование высокопористой матрицы. Материалы на основе таких матриц имеют минимальные весовые и высокие прочностные характеристики. Также в работе охарактеризованы композиты на основе пористых углеродных волокон с оксидами металлов. Направления получения композитов условно можно разделить на три вида: матричный способ, покрытие готовых наночастиц инертной оболочкой, образование наночастиц и матриц в одном процессе. Покрытие наночастиц инертной оболочкой позволяет предотвратить их окисление и сохранить необходимые магнитные свойства. При использовании таких методов как ИК–пиролиз, дуговое испарение образуются сторонние метал–углеродные фазы, которые загрязняют получаемый материал. Чтобы этого избежать, используют восстановители, например водород при закоксовывании наночастиц в токе метановой плазмы восстанавливает частицы металла из его золь–геля и не дает им вступить в реакцию с углеродом. Но при таком способе трудно контролировать размер частиц. Использование же готовой матрицы позволяет контролировать размер наночастиц. Однако, в таком методе используются высокие температуры, а иногда и водород, что усложняет процесс получения. Основной проблемой в области нанокompозитов является поиск более технологичных, простых, дешевых и экологичных методов получения нанокompозитов с высокими эксплуатационными характеристиками. Разработанная технология формирования порового пространства исходной углеродной матрицы не имеет вышеперечисленных недостатков. Данная технология имеет простое, дешевое, экологически чистое оформление, в процессе получения нанокompозитов не применяются высокие температуры и не образуются сторонние метал–углеродные фазы. Полученные нанокompозитные материалы были использованы в качестве электродов сверхъёмких конденсаторных структур. При исследовании емкостных и электрических характеристик образцов было выявлено, что формирование металла на пористой углеродной матрице позволяет существенно уменьшить внутреннее сопротивление ячейки и увеличить удельную энергоёмкость.

Ключевые слова: нанокompозитные материалы, метал–углеродные нанокompозиты, сверхпористые материалы на основе углерода, наноструктурированные углеродные материалы, сверхъёмкие конденсаторные структуры, накопители энергии, электродные материалы

Введение

Весь окружающий нас мир представляет собой продукт взаимодействия энергии (материалы, кинетическая и потенциальная энергия и т. д.) с пространством. Причем природные технологии максимально эффективно используют пространство.

Слепцов Владимир Владимирович¹ — доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, e-mail: 08fraktal@inbox.ru; **Кожитов Лев Васильевич**² — доктор техн. наук, профессор, e-mail: kozitov@misis.ru; **Дителева Анна Олеговна**¹ — ассистент, e-mail: anna.diteleva@mail.ru; **Кукушкин Дмитрий Юрьевич**^{1,§} — канд. техн. наук, ассистент, e-mail: Skyline34@nxt.ru; **Нагаев Артем Алексеевич**² — студент, e-mail: temnagaew@yandex.ru

§ Автор для переписки

Например, доля пространства в атоме на девять порядков больше, чем энергия, которая, в основном, сосредоточена в ядре. Гравитационный радиус Земли составляет 0,44 см, а реальный радиус Земли имеет $3 \cdot 10^8$ м. Эти примеры однозначно свидетельствуют о том, что природа очень эффективно использует пространство для формирования окружающего нас материального мира. В последнее время активно стали развиваться технологии получения композитных, нанокompозитных и высокопористых материалов, в которых удастся значительно (в разы, а иногда и на порядки) снизить материалоемкость и получить рекордные характеристики по прочности, пластичности, усталостным характеристикам, коррозионной стойкости, теплопроводности и целому ряду других параметров [1]. Данные технологии представляют из себя интеграцию традиционных материалов (титан и углерод) в виде высокопористой матрицы, в которой до 95 % объема составляют пустоты (поровое пространство) и только 5 % — это собственно углерод, титан, металлы и их сплавы. Сочетание этих материалов с комбинируемой технологией формирования порового пространства исходной матрицы позволяет создавать новые продукты, остро востребованные в формирующемся новом мировом технологическом укладе.

Направления получения композитов условно можно разделить на три вида: матричный способ, покрытие готовых наночастиц инертной оболочкой, образование наночастиц и матриц в одном процессе. Покрытие наночастиц инертной оболочкой позволяет предотвратить их окисление и сохранить необходимые магнитные свойства. При использовании таких методов как ИК-пиролиз, дуговое испарение образуются сторонние метал-углеродные фазы, которые загрязняют получаемый материал. Чтобы этого избежать, используют восстановители, например водород при закоксовывании наночастиц в токе метановой плазмы восстанавливает частицы металла из его золь-геля и не дает им вступить

в реакцию с углеродом. Но при таком способе трудно контролировать размер частиц. Использование же готовой матрицы позволяет контролировать размер наночастиц. Однако, в таком методе используются высокие температуры, а иногда и водород, что усложняет процесс получения [2].

Получение оксидов и гидроксидов переходных металлов на поверхности углеродных, металлических и других проводящих подложек является актуальной задачей в области получения новых материалов для электрохимических источников тока [3—6].

При формировании гидроксидов никеля или кобальта на высокопроводящих подложках из пеникобальта [7, 8] удалось получить высокие емкостные характеристики 3152 Ф/г за счет низких потерь на внутреннем сопротивлении.

В работе [9] методом химического осаждения был получен тонкослойный неорганический сорбент TiO_2 на матрице из активированного угля с помощью гидролиза солей титана в присутствии мочевины и комплексообразующего агента. Так же осаждение оксида титана на поверхность катода из углеродного материала проводили электрохимическим способом [10]. При образовании покрытия на основе гидроксида титана (осажденного химическим и электрохимическим способами) происходит формирование иерархической структуры размеров агрегатов растущей фазы из сферических частиц размером 10—15 нм. При химическом осаждении образуется сплошное покрытие в виде слипающихся частиц (рис. 1, а и б), а при электрохимическом — формируется равномерная пленка (рис. 1, в).

В композитах, полученных химическим осаждением, происходит увеличение удельной емкости по сравнению с активированным углем от 47,2 до 63,1 Ф/г при оптимальном содержании TiO_2 14,3 %. В композитах, в которых углеродное волокно модифицировано электрохимическим способом, наблюдается возрастание емкости по сравнению с мате-

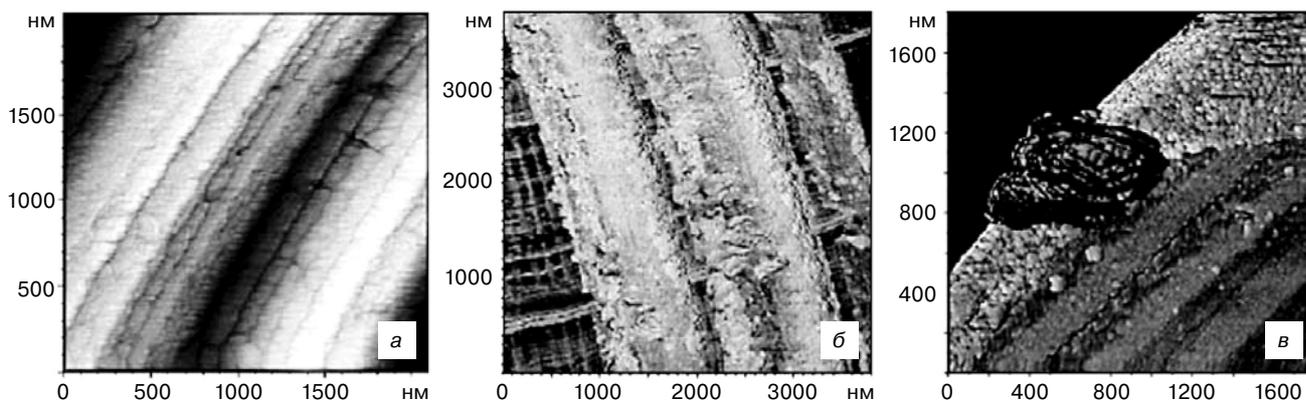


Рис. 1. АСМ-изображение углеродного волокна: исходное (а), модифицированное гидроксидом титана путем химического осаждения (б) и электрохимическим способом (в) [9]

Fig. 1. AFM image of carbon fiber: (a) initial, (б) modified with titanium hydroxide by chemical deposition (в) and electrochemical method [9]

риалом, полученным химическим способом (80,0 и 58,4 Ф/г соответственно) при содержании TiO_2 около 12 % [11, 12].

Наиболее перспективным материалом для электродов высокоэнергетических устройств является оксид марганца вследствие его низкой стоимости. Однако в силу того что он обладает низкой проводимостью, для изготовления композитных электродов вносят проводящие добавки, например углеродные нанотрубки как альтернативу проводящей саже [13].

В работе [14] оксид марганца наносили на пористое активированное углеродистое волокно (АУВ) химическим и электрохимическим способом. На рис. 2 показано ЭСМ-изображение поверхности модифицированного углеродного волокна оксидом марганца. Величины емкости и параметры заряжения электродных материалов представлены в таблице.

Интерес к гидроксидам никеля связан с использованием их в качестве катодных материалов в щелочных перезаряжаемых батареях и суперконденсаторах. Весьма эффективным материалом, который может быть использован в композитах с оксидом никеля, является углеродное волокно, так как оно обладает высокоразвитой поверхностью и может служить как подложка, в том числе при электроосаждении. Оксид никеля на поверхность углеродного волокна осаждали золь-гель-методом.

Величины емкости и параметры заряжения электродных материалов [Values of capacitance and charging parameters of electrode materials] [14]

Образец	C, Ф/г	R, Ом	τ , с
АУВ (исх.)	53,0	60,1	413,5
АУВ Mn (хим.)	53,1	80,0	5016,0
АУВ Mn (эл-хим.)	53,3	11,77	613,1

Примечание. R — омическое сопротивление электролита в порах, τ — характеристическое время заряжения двойного электрического слоя.

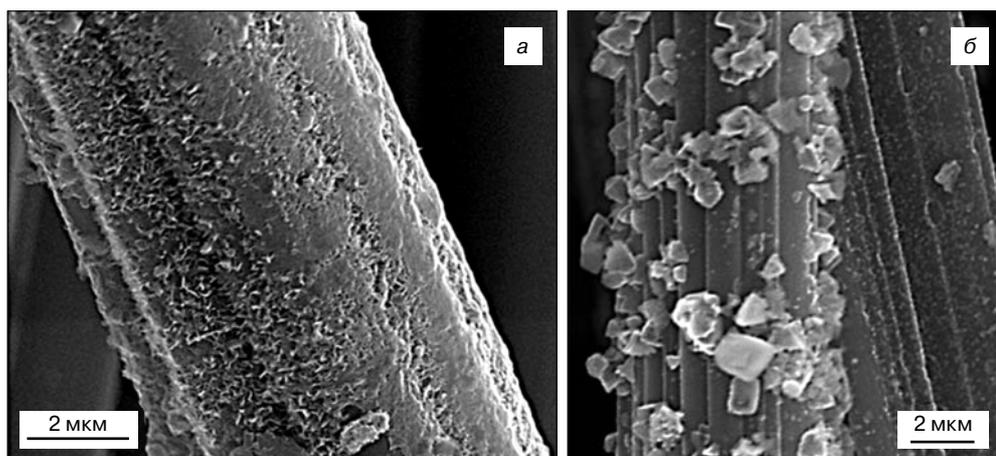


Рис. 2. ЭСМ-изображение поверхности модифицированных УВМ: а — химическим осаждением АУВ-Mn; б — электрохимическим АУВ-Mn [14]

Fig. 2. EFM image of the surface of modified carbon fibers: (a) chemical deposition ACF-Mn, (b) electrochemical ACF-Mn [14]



Рис. 3. АСМ-изображение разных участков поверхности АУВ, модифицированных гидроксидом никеля [15]

Figure: 3. AFM image of different areas of the ACF surface modified with nickel hydroxide [15]

На рис. 3 видно, что частицы модификатора — гидроксида никеля располагаются на поверхности активированного углеродного волокна в виде сфер достаточно правильной формы, однородных по размерам (~30—50 нм) и складываются в группы частиц цилиндрической формы [15].

Основной проблемой в области нанокompозитов является поиск более технологичных, простых, дешевых и экологичных методов получения нанокompозитов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Поэтому целью нашей работы было разработать технологию формирования порового пространства исходной углеродной матрицы, которая не имеет вышеперечисленных недостатков.

Комбинируемая технология формирования нанокompозитных материалов на основе углерода и титана

Был разработан технологический комплекс обработки поверхности материалов наночастицами металлов, включая обработку порового пространства

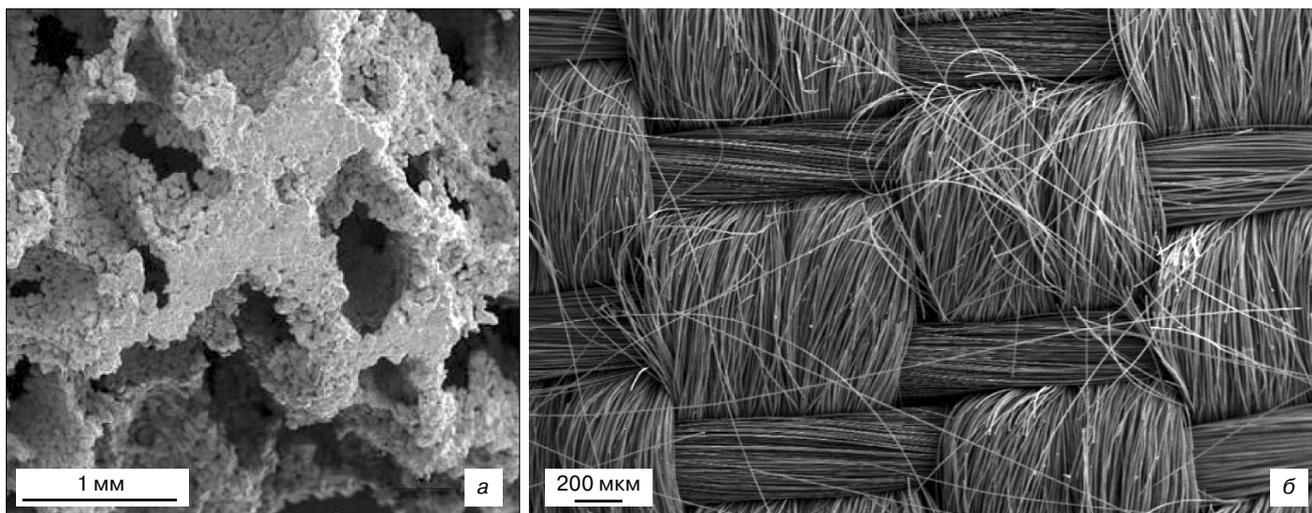


Рис. 4. Исходная матрица на основе титана (а) [16] и на основе углерода (б)
 Fig. 4. Initial matrix based on titanium (a) [16] and based on carbon (б)

материалов с высокой удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) с целью придания ей заданных электрофизических характеристик.

Основой данной технологии является исходная матрица, имеющая высокую удельную поверхность (до $2500\text{—}3000 \text{ м}^2/\text{г}$), поровое пространство которой формируется в зависимости от решаемой задачи. Предлагается использовать в качестве матрицы пористые материалы на основе титана и углерода. Выбор в качестве исходной матрицы углерода и титана определяется тем, что конструкционные материалы на их основе имеют минимальные весовые характеристики (плотность углерода $1,8\text{—}3,53 \text{ г}/\text{см}^3$, а титана $4,5 \text{ г}/\text{см}^3$) и высокие прочностные характеристики.

Ячеистые или пористые структуры на основе титана Ti и его сплавов (Ti–6Al–4V), представленные на рис. 4, а [16], часто называемые пенометаллами, представляют собой материалы, состоящие как минимум из двух фаз: твердой металлической матрицы в виде открытой ячеистой структуры с размером пор 50 мкм и пористостью 70% и фазы, заполняющей поровое пространство. На рис. 4, б представлен снимок углеродного материала со сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40. Изображенный углеродный материал в виде ткани имеет рекордные механические характеристики, развитую пористую структуру и обеспечивает высокую экономичность за счет применения рулонных технологий.

Каждый из этих материалов имеет большое количество плюсов, но и, соответствующие, минусы, которые при создании комбинированной технологии, сводятся к минимуму. Основной недостаток электродов из углеродных материалов — высокое сопротивление, которое может быть частично компенсировано нанесением металлизации на углеродные электроды. В настоящее время освоены технологии металлизации, такие как: напыление вакуумное;

гальваническое осаждение; химическое осаждение; газоразрядные реакции из металлоорганических соединений. По нашему мнению, в данных условиях рационально использование вакуумного осаждения пленок Ti в атмосфере N_2 . При этом, на осаждаемой поверхности выращивается пленка, имеющая столбчатую структуру с сильно развитой поверхностью [17], представленная на рис. 5. Снимки (рис. 5) получены при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40.

Вторая, существенно более сложная технологическая задача — нанесение слоя металла на каждую ниточку, которая решается за счет интеграции вакуумных технологий металлизации (рис. 5, а) с электроимпульсными технологиями формирования наночастиц в жидкой среде. Как известно, частицы нанометрового размера обладают рядом уникальных свойств. Они несут положительный заряд, а их электрофизические и физико-химические свойства определяются размерами наночастиц [18]. Поэтому основной задачей являлось получение частиц металла с заданным размерным диапазоном (обычно $2\text{—}10 \text{ нм}$) и последующее позиционирование их в поровое пространство методом электрофореза (рис. 5, б) [19]. При этом на осаждаемой поверхности выращивается пленка, имеющая столбчатую структуру с сильно развитой поверхностью (рис. 6). Эта обработка обеспечивает принципиальную возможность формирования покрытия на всей поверхности высокопористого материала, что снижает электрическое сопротивление и стабилизирует параметры электродного материала [20].

Данная комбинированная технология имеет простое, дешевое, экологически чистое оформление, в процессе получения нанокompозитов не применяются высокие температуры и не образуются сторонние металл-углеродные фазы.

Полученные нанокompозитные материалы были использованы в качестве электродов сверхъёмких

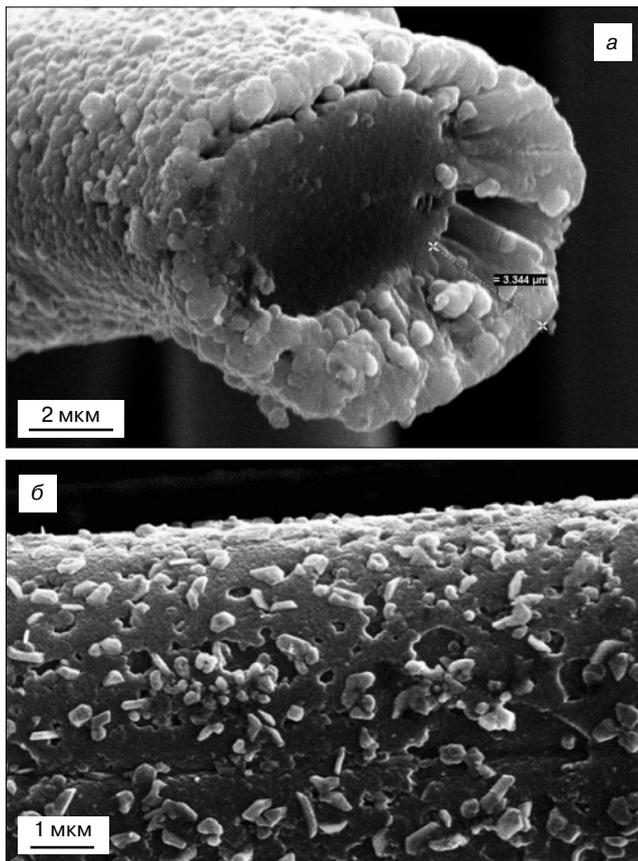


Рис. 5. Комбинированная технология формирования нанокompозитных материалов на основе углерода:
а — нить углеродного волокна, покрытая слоем титана;
б — модифицированная наночастицами серебра нить углеродного волокна

Fig. 5. Combined technology for the formation of carbon-based nanocomposite materials:
(a) carbon fiber thread covered with a titanium layer,
(b) carbon fiber thread modified with silver nanoparticles

конденсаторных структур. При исследовании емкостных и электрических характеристик образцов было выявлено, что формирование металла на пористой углеродной матрице позволяет уменьшить внутреннее сопротивление ячейки на 40 % и увеличить удельную энергоемкость в 4,5 раза.

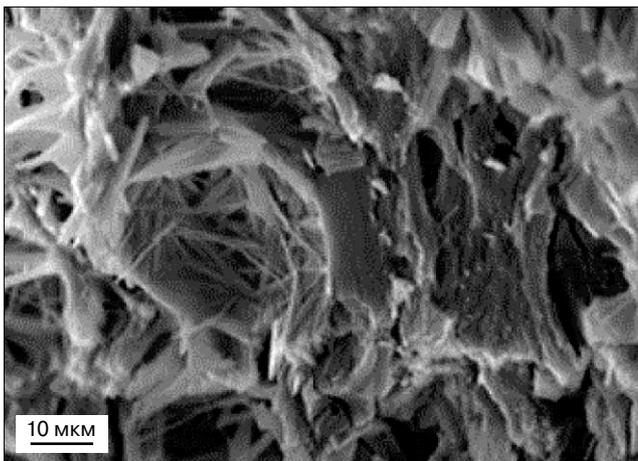


Рис. 6. Слой полититаната калия (ПТК), выращенный на титане [23]

Fig. 6. Layer of potassium polytitanate grown on titanium [23]

Таким же образом, использование в комбинированной технологии полититаната калия, имеющего низкую проводимость по постоянному току и высокую ионную проводимость, обеспечивают применение этих материалов для создания суперконденсаторных структур (СКС), конструкционных материалов с высокой поглощающей способностью СВЧ излучения за счет аномально высокой величины диэлектрической проницаемости (больше 10^7) (рис. 6) [21—23].

При формировании свойств поровой поверхности исходной матрицы за счет наполнения ее различными по своей природе активными материалами, позволяет создавать новое поколение энергонасыщенных материалов с рекордными характеристиками:

- очень низкое значение коэффициента трения в различных парах трения с металлами и керамическими материалами (0,01—0,05 в различных парах трения);
- высокие прочностные свойства (модуль упругости 270—290 МПа) при низкой твердости (3—4 по шкале Мооса);
- высокая термостойкость (от 1100 до 1600 °С для различных модификаций);
- высокая стойкость к тепловому удару (изделия из ПТК выдерживают более 30 теплосмен в интервале 25—1300 °С с сохранением своих механических свойств);
- очень высокая химическая стойкость к действию концентрированных щелочных растворов и расплавов щелочей;
- низкая теплопроводность (0,03—0,04 Вт/(м·К) при 23 °С);
- очень высокое значение коэффициента отражения теплового излучения (93—97 % при толщине 0,3 мм).

Заключение

Таким образом, описанные материалы обладают необходимым спектром свойств, которые позволяют создавать на их основе нанокompозитные материалы с уникальными характеристиками. Разработка нового поколения многофункциональных, энергонасыщенных, нанокompозитных конструкционных материалов на основе углерода и титана является перспективной и актуальной в области энергетики, транспорта, приборостроения и машиностроения.

Библиографический список

1. Пелевин Ф. В. Технология изготовления пористых материалов // Вестник ассоциации вузов туризма и сервиса. 2007. Т. 1, № 3. С. 46—51.
2. Воропай А. Н. Получение наноструктурированных композитов на основе высокопористых углеродных матриц, наполненных Ni или Ni(OH)₂, определение факторов, влияющих на их физико-химические свойства: автореф. дисс. канд. хим. наук. Кемерово, 2014. 23 с.

3. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology // *J. Power Sources*. 2000. V. 91, Iss. 1. P. 37—50. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00485-7
4. Simon P., Gogotsi Yu. Materials for electrochemical capacitors // *Nature materials*. 2008. V. 7. P. 845—854. DOI: 10.1038/nmat2297
5. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45, Iss. 15–16. P. 2483—2498. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6
6. Балышков А. Ионисторы // *Электронные компоненты*. 2005. № 11/12. С. 91—97.
7. Zhou W.-J., Xu M.-W., Zhao D.-D., Xu C.-L., Li H.-L. Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for supercapacitors // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. V. 117, Iss. 1–2. P. 55—60. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.06.004
8. Wutao Wei, Liwei Mi, Yang Gao, Zhi Zheng, Weihua Chen, Xinxin Guan. Partial ion-exchange of nickel-sulfide-derived electrodes for high performance supercapacitors // *Chem. Mater*. 2014. V. 26, Iss. 11. P. 3418—3426. DOI: 10.1021/cm5006482
9. Пат. 2026732 (РФ). Способ получения сорбента для выделения белков / В. А. Василевский, В. А. Авраменко, Л. А. Земскова, Т. А. Сокольницкая, 1995.
10. Пат. 2075170 (РФ). Способ получения тонкослойных неорганических сорбентов / Л. А. Земскова, Е. Л. Якимович, В. А. Авраменко, В. В. Железнов, В. Ю. Глущенко, 1997.
11. Liang H., Chen F., Li R., Wang L., Deng Z. Electrochemical study of activated carbon-semiconducting oxide composites as electrode materials of double-layer capacitors // *Electrochimica Acta*. 2004. V. 49, Iss. 21. P. 3463—3467. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.016
12. Шевелева И. В., Земскова Л. А., Войт А. В., Железнов С. В., Курьявый В. Г. Взаимосвязь электрохимических и структурных свойств модифицированных углеродных волокон // *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80, № 5. С. 761—766.
13. New carbon based materials for electrochemical energy storage systems: batteries, supercapacitors and fuel cells / Eds. by I. V. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, V. Z. Barsukov. Dordrecht: (Netherlands), 2006. P. 33—41. DOI: 10.1007/1-4020-4812-2
14. Земскова Л. А., Шевелева И. В., Баринов Н. Н., Кайдалова Т. А., Войт А. В., Железнов С. В. Оксидно-марганцевые углеродные волокнистые материалы // *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81, № 7. С. 1109—1114.
15. Земскова Л. А. Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы // *Вестник ДВО РАН*. 2009. № 2. С. 39—52.
16. Jakubowicz J., Adamek G., Dewidar M. Titanium foam made with saccharose as a space holder // *J. Porous. Mater*. 2013. V. 20. P. 1137—1141. DOI: 10.1007/s10934-013-9696-0
17. Ву Д. Х., Слепцов В. В. Разработка технологии получения электродных материалов // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2015. № 11–2. С. 22—29. DOI: 10.18454/IRJ.2015.42.095
18. Слепцов В. В. Физико-химические основы наноматериалов и нанотехнологий. Москва: МАТИ-РГТУ им. К. Э. Циолковского, 2015. 196 с.
19. Нестеров В. А., Кукушкин Д. Ю., Козлов А. П. Исследование процесса металлизации пористых материалов осаждением нанокластеров металлов на поверхность методом электрофореза // *Сборник тезисов докладов XLIV Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения-2018»*. М.: МАИ, 2018. С. 281.
20. Слепцов В. В., Савкин А. В., Кукушкин Д. Ю., Дителева А. О. Исследование процесса осаждения нанокластеров металлов на поверхность пористых материалов методом электрофореза // *Вестник машиностроения*. 2018. № 9. С. 45—47.
21. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Телегина О. С., Ковнев А. В., Орозалиев Э. Э., Слепцов В. В. Импедансная спектроскопия полимерного композита на основе базового полититаната калия // *Электрохимическая энергетика*. 2014. Т. 14, № 3. С. 141—148.
22. Гороховский А. В., Палагин А. И., Панова Л. Г., Устинова Т. П., Бурмистров И. Н., Аристов Д. В. Производство субмикронаноразмерных полититанатов калия и композиционных материалов на их основе // *Нанотехника*. 2009. № 3. С. 38—44.
23. Гороховский А. В., Панова Л. Г., Бурмистров И. Н., Устинова Т. П., Лёвкина Н. Л. Полититанаты калия с волокнистой и чешуйчатой структурой: синтез и применение // *Международный форум по нано-технологии: Сб. докладов научно-технологических секций: в 2 т.* М.: Роснано, 2008. Т. 1. С. 168—169.

Статья поступила в редакцию 14 декабря 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 212—218. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-212-218

A new generation of nanocomposite materials based on carbon and titanium for use in supercapacitor energy storage devices

V. V. Sleptsov¹, L. V. Kozitov², A. O. Diteleva¹, D. Yu. Kukushkin^{1,§}, A. A. Nagaev²

¹ *Moscow Aviation Institute (National Research University),
4 Volokolamskoe shosse, Moscow 125993, Russia*

² *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

Abstract. In this paper, promising nanocomposite materials based on carbon and titanium are considered. It is shown that the use of a highly porous matrix is of particular interest. Materials based on such matrices have minimal weight and high strength characteristics. The paper also describes composites based on porous carbon fibers with metal oxides. The directions for producing composites can be divided into three types: matrix method, coating of finished nanoparticles with an inert shell, and the formation of nanoparticles and matrices in one process. The coating of nanoparticles with an inert shell prevents their oxidation and preserves the necessary magnetic properties. When using methods such as IR pyrolysis,

Information about authors:

Vladimir V. Sleptsov¹: Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department (08fraktal@inbox.ru); **Lev V. Kozitov**²: Dr. Sci. (Eng.), Professor, (kozitov@misis.ru); **Anna O. Diteleva**¹: Assistant (anna.diteleva@mail.ru); **Dmitry Yu. Kukushkin**^{1,§}: Cand. Sci. (Eng.), Assistant (Skyline34@nxt.ru); **Artem A. Nagaev**²: Student (temnagaev@yandex.ru)

§ Corresponding author

arc evaporation forms third-party metal-carbon phases that pollute the resulting material. To avoid this, reducing agents are used, for example, hydrogen when coking nanoparticles in a methane plasma current restores metal particles from its Sol-gel and prevents them from reacting with carbon. But with this method, it is difficult to control the particle size. Using a ready-made matrix allows you to control the size of nanoparticles. However, this method uses high temperatures, and sometimes hydrogen, which complicates the production process. The main problem in the field of nanocomposites is the search for more technological, simple, cheap and environmentally friendly methods for obtaining nanocomposites with high performance characteristics. The developed technology for forming the pore space of the initial carbon matrix does not have the above disadvantages. This technology has a simple, cheap, environmentally friendly design. high temperatures are not used in the process of producing nanocomposites and third-party metal-carbon phases are not formed. The resulting nanocomposite materials were used as electrodes for ultra-high-volume capacitor structures. When studying the capacitance and electrical characteristics of samples, it was found that the formation of metal on a porous carbon matrix can significantly reduce the internal resistance of the cell and increase the specific energy consumption.

Keywords: nanocomposite materials, metal-carbon nanocomposites, superporous carbon-based materials, nanostructured carbon materials, ultra-large capacitor structures, energy storage, electrode materials

References

1. Pelevin F. V. Technology for manufacturing porous materials. *Bulletin of the Association of tourism and service universities*, 2007, vol. 1, no. 3, pp. 46—51. (In Russ.)
2. Voropai A. N. *Poluchenie nanostrukturirovannykh kompozitov na osnove vysokoporistykh ugleodnykh matrits, napolnennykh Ni ili Ni(OH)₂, opredelenie faktorov, vliyayushchikh na ikh fiziko-khimicheskie svoystva* [Obtaining nanostructured composites based on highly porous carbon matrices filled with Ni or Ni(OH)₂, determination of factors affecting their physicochemical properties.] Summary of Diss. Cand. Sci. Chem. Kemerovo, 2014, 23 p. (In Russ.)
3. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, no. 1, pp. 37—50. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00485-7
4. Simon P., Gogotsi Yu. Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, 2008, vol. 7, pp. 845—854. DOI: 10.1038/nmat2297
5. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, no. 15—16, pp. 2483—2498. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6
6. Balyshkov A. Ionistors. *Elektronnye komponenty*, 2005, no. 11/12, pp. 91—97. (In Russ.)
7. Zhou W.-J., Xu M.-W., Zhao D.-D., Xu C.-L., Li H.-L. Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, vol. 117, no. 1—2, pp. 55—60. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.06.004
8. Wutao Wei, Liwei Mi, Yang Gao, Zhi Zheng, Weihua Chen, Xinxin Guan. Partial ion-exchange of nickel-sulfide-derived electrodes for high performance supercapacitors. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 11, pp. 3418—3426. DOI: 10.1021/cm5006482
9. Patent 2026732 (RF). *Sposob polucheniya sorbenta dlya vydeleniya belkov* [A method of producing a sorbent for the isolation of proteins]. V. A. Vasilevskii, V. A. Avramenko, L. A. Zemskova, T. A. Sokol'nitskaya, 1995. (In Russ.)
10. Patent 2075170 (RF). *Sposob polucheniya tonkosloinykh neorganicheskikh sorbentov* [A method of obtaining thin-layer inorganic sorbents]. L. A. Zemskova, E. L. Yakimovich, V. A. Avramenko, V. V. Zhelezov, V. Yu. Glushchenko, 1997. (In Russ.)
11. Liang H., Chen F., Li R., Wang L., Deng Z. Electrochemical study of activated carbon-semiconducting oxide composites as electrode materials of double-layer capacitors // *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, no. 21, pp. 3463—3467. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.016
12. Sheveleva I. V., Zemskova L. A., Voit A. V., Zhelezov S. V., Kuryavyy V. G. Relationship between electrochemical and structural properties of modified carbon fibers. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2007, vol. 80, no. 5, pp. 740—745. DOI: 10.1134/S1070427207050102
13. New carbon based materials for electrochemical energy storage systems: batteries, supercapacitors and fuel cells. Eds. by I. V. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, V. Z. Barsukov. Dordrecht: (Netherlands), 2006, pp. 33—41. DOI: 10.1007/1-4020-4812-2
14. Zemskova L. A., Sheveleva I. V., Barinov N. N., Kaidalova T. A., Voit A. V., Zhelezov S. V. Manganese oxide carbon fibrous materials. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2008, vol. 81, no. 7, pp. 1187—1192. DOI: 10.1134/S1070427208070124
15. Zemskova L. A. Modified carbon fibers: sorbents, electrode materials, catalysts. *Vestnik of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences*, 2009, no. 2, pp. 39—52. (In Russ.)
16. Jakubowicz J., Adamek G., Dewidar M. Titanium foam made with saccharose as a space holder. *J. Porous. Mater.*, 2013, vol. 20, pp. 1137—1141. DOI: 10.1007/s10934-013-9696-0
17. Vu D. H., Sleptsov V. V. Development of technology for electrode materials. *International Research Journal*, 2015, no. 11, pt 2, pp. 22—29. (In Russ.). DOI: 10.18454/IRJ.2015.42.095
18. Sleptsov V. V. *Fiziko-khimicheskie osnovy nanomaterialov i nanotekhnologii* [Physico-chemical fundamentals of nanomaterials and nanotechnology]. Moscow: MATI-RGTU im. K. E. Tsiolkovskogo, 2015, 196 p. (In Russ.)
19. Nesterov V. A., Kukushkin D. Yu., Kozlov A. P. Investigation of the metallization of porous materials by deposition of metal nanoclusters onto the surface by electrophoresis. *Sbornik tezisev dokladov XLIV Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii "Gagarinskije chteniya-2018" = Abstracts of the XLIV International Youth Scientific Conference "Gagarin Readings-2018"*. Moscow: MAI, 2018, p. 281. (In Russ.)
20. Sleptsov V. V., Savkin A. V., Kukushkin D. Yu., Ditleva A. O. Research of the deposition process of metal nanoclusters on the surface of porous materials by the electrophoresis method. *Vestnik mashinostroeniya*, 2018, no. 9, pp. 45—47. (In Russ.)
21. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Telagina O. S., Kovnev A. V., Orozaliev E. E., Sleptsov V. V. Impedance spectroscopy of polymer composites based on base potassium polytitanate. *Elektrokhimicheskaya Energetika = Electrochemical Energetics*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 141—148. (In Russ.)
22. Gorokhovskiy A. V., Palagin A. I., Panova L. G., Ustinova T. P., Burmistrov I. N., Aristov D. V. Manufacturing submicro-nanoscale potassium polytitanates and composite materials based on them. *Nanotekhnika*, 2009, no. 3, pp. 38—44. (In Russ.)
23. Gorokhovskiy A. V., Panova L. G., Burmistrov I. N., Ustinova T. P., Levkina N. L. Potassium polytitanates with a fibrous and scaly structure: synthesis and application. *International forum on nano-technology: collection of reports of scientific and technological sections*. Moscow: Rosnano, 2008, vol. 1, pp. 168—169. (In Russ.)

Received December 14, 2019

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 219—227.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-219-227

УДК 621.315.5; 669.2:669.715

Теплоемкость и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного галлием

© 2019 г. И. Н. Ганиев^{1,§}, Ф. А. Алиев², Х. О. Одиназода³, А. М. Сафаров¹, Дж. Х. Джайлоев¹

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

² *Дангаринский государственный университет,
ул. Маркази, д. 25, Дангара, 735320, Таджикистан*

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

Аннотация. Алюминий — металл, сфера применения которого постоянно расширяется. В настоящее время алюминий и его сплавы в ряде областей успешно вытесняют традиционно применяемые металлы и сплавы. Широкое использование алюминия и его сплавов обусловлено в первую очередь такими его свойствами, как малая плотность, высокая коррозионная стойкость и электропроводность, а также возможность нанесения защитных и декоративных покрытий. Все это в сочетании с тем, что запасы алюминия в земной коре велики, а его стоимость относительно невысока и в течение многих лет практически не меняется, постоянно расширяет область его применения. Одним из перспективных направлений использования алюминия является электротехническая промышленность. Так, проводниковый алюминиевый сплав типа E–AlMgSi (алдрей) отличается высокой прочностью и хорошей пластичностью. Этот сплав при соответствующей термической обработке приобретает высокую электропроводность. Изготовленные из него провода используются почти исключительно для воздушных линий электропередач. В работе представлены результаты исследования температурной зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций алюминиевого сплава E–AlMgSi (алдрей) с галлием. Исследования проведены в режиме «охлаждения». Показано, что с ростом температуры теплоемкость и термодинамические функции сплава E–AlMgSi (алдрей) с галлием увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки галлия до 1 % (мас.) уменьшают теплоемкость, энтальпию и энтропию исходного сплава и увеличивают величину энергии Гиббса.

Ключевые слова: алюминий, сплав E–AlMgSi (алдрей), галлий, теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, режим «охлаждения», энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

Введение

Алюминий и его сплавы широко применяют в электротехнике в качестве проводникового и конструкционного материала. Как проводниковый материал алюминий характеризуется высокой электро- и теплопроводностью (после меди макси-

мальный уровень среди всех технически применяемых металлов). Алюминий также отличается малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, а также высокой стойкостью против воздействия химических веществ.

Другим преимуществом алюминия является то, что его отличает нейтральное поведение по от-

Ганиев Изатулло Наврузович^{1,§} — академик АН Республики Таджикистан, доктор хим. наук, профессор кафедры «Технология химических производств», e-mail: ganiev48@mail.ru; **Алиев Фирдавс Алиевич**² — ассистент кафедры «Сельского строительства, гидротехника и геологии», e-mail: firdavs.aliev.2016@mail.ru; **Одиназода Хайдар Одина**³ — чл.-кор. АН Республики Таджикистан, доктор техн. наук, профессор, ректор Таджикского технического университета им. М.С. Осими, e-mail: haydar.odinazoda@mail.ru; **Сафаров Ахрор Мирзоевич**¹ — доктор хим. наук, профессор, директор Института химии В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, e-mail: safarov-am@mail.ru; **Джайлоев Джамшед Хусейнович**¹ — старший научный сотрудник, e-mail: husenzod85@mail.ru

§ Автор для переписки

ношению к изоляционным материалам, например к маслам, лакам и термопластам, в том числе при повышенных температурах. Алюминий отличается от других металлов малой магнитной восприимчивостью, а также образованием неэлектропроводного, легко устранимого порошкообразного продукта (Al_2O_3) в электрической дуге [1—3].

Использование алюминия и его сплавов в качестве материала для коммутационных аппаратов, матч линии электропередач, корпусов электродвигателей и выключателей и т.д. регламентируется особыми предписаниями или общими правилами конструирования.

Экономическая целесообразность применения алюминия в качестве проводникового материала объясняется благоприятным соотношением его стоимости и стоимости меди. Кроме того, следует учесть и тот факт, что стоимость алюминия в течение многих лет практически не меняется [4—6].

При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, например обмоточного провода и т. д., могут возникнуть определенные сложности из-за их недостаточной прочности и малого числа перегибов до разрушения.

Одним из путей увеличения прочности алюминиевых проводов является легирование алюминиевых сплавов. Легирующие элементы должны обеспечить рост прочности при достаточно высокой электропроводности. Как правило, примеси повышают прочность алюминия и в то же время понижают его электропроводность. Можно, конечно, выбрать примеси, которые, повышая механические свойства алюминия, мало снижают его проводимость, и ввести их с целью увеличения прочности алюминия.

В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала [4—6].

Наибольший эффект дает добавка в алюминий кремния. Однако прочность этого сплава в наклепанном состоянии недостаточно высока. Удачное сочетание высокой механической прочности и высокой электропроводности получают, применяя тройные и более сложные по составу алюминиевые сплавы, одновременно содержащие кремний, магний, железа и др. элементы. Подвергая их специальной термической обработке можно достичь желаемого результата. Такие сплавы носят название «алдрей» [1—3].

Известный сплав алдрей представляет собой алюминий, содержащий примеси: 0,3—0,5% Mg, 0,4—0,7 % Si, 0,2—0,3 % Fe. Обязательными примесями, обуславливающими свойства алдрея, являются магний и кремний, отношение содержания

которых должно соответствовать формуле соединения Mg_2Si , образующегося в сплаве и являющегося упрочнителем, сообщаящим ему высокие механические свойства. Однако в практических условиях надо учитывать постоянное присутствие в сплаве железа, которое представляет пока неизбежную, но часто вредную примесь во всяком техническом алюминии, образуя соединение, содержащее кремний ($\text{Al}_6\text{Fe}_2\text{Si}_3$). Поэтому, чтобы обеспечить полностью образование соединения Mg_2Si , в сплав надо вводить некоторый избыток кремния (0,4—0,5 %) против теоретически необходимого количества [1—3].

Упрочняющее действие соединения Mg_2Si основано на том, что растворимость его в твердом алюминии с понижением температуры падает. Так, максимальная растворимость Mg_2Si в алюминии при 595 °C равна 1,85 %, а при 200 °C — только 0,2 %. Поэтому, если нагретый выше 500 °C сплав типа алдрея, в котором при этой температуре весь Mg_2Si находится в твердом растворе, быстро охладить (закалить), то получится пересыщенный раствор Mg_2Si в алюминии [1—3].

При длительном лежании избыток Mg_2Si выделяется из твердого раствора в виде тонкодисперсной структурной составляющей, которая и обуславливает увеличение механической прочности сплава (дисперсионное твердение). Такое вылеживание сплава называется естественным старением. Эффект старения можно ускорить и усилить, применяя незначительный подогрев сплава (до 150—200 °C), т. е. искусственное старение. При старении примесь Mg_2Si выходит из твердого раствора, что вызывает повышение электропроводности сплава [1—3].

Схема термической обработки проволоки из сплавов типа алдрея состоит в том, что катаную или прессованную заготовку закалывают в воде при 510—550 °C, затем протягивают и подвергают искусственному старению при 140—180 °C [1—3].

Прочность на разрыв у алдрея вдвое выше, чем у алюминия. При одинаковой проводимости это обеспечивает прочность проводов, из алдрея, в 1,5 раза большую, чем прочность медных проводов при вдвое меньшем весе. Вследствие этого размеры пролетов воздушных линий могут быть увеличены. Большая твердость алдрея уменьшает риск повреждения проводов при монтаже, как это имеет место при алюминии или сталеалюминии.

В связи с тем, что линии электропередачи из алюминия и его сплавов эксплуатируются в открытой атмосфере, вопросы повышения коррозионной стойкости сплавов также актуальны.

Цель работы — исследование влияния добавок галлия на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей) химического состава 0,5 % (мас.) Si и 0,5 % (мас.) Mg.

Образцы и методы исследования

Синтез сплавов проводили в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 750—800 °С. В качестве шихты при получении сплава E–AlMgSi использовали алюминий марки А6, который дополнительно легировали расчетным количеством кремния и магния. При легировании алюминия кремнием учитывали имеющийся в составе первичного алюминия металлический кремний (0,1 % (мас.)). Магний, завернутый в алюминиевую фольгу, вводили в расплав алюминия с помощью колокольчика. Металлический галлий также вводили в расплав в завернутом в алюминиевую фольгу виде. Химический анализ полученных сплавов на содержание кремния и магния проводили в Центральной заводской лаборатории ГУП «Таджикская алюминиевая компания». Состав сплавов также контролировали взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении массы сплавов более чем на 1—2 % (отн.) синтез сплавов проводили заново. Далее из расплава удаляли шлак и проводили литье образцов в графитовую изложницу для исследования теплофизических свойств. Образцы цилиндрической формы имели диаметр 16 мм и длину 30 мм.

Для определения скорости охлаждения проводили построение кривых охлаждения образцов. Кривые охлаждения представляли собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его на воздухе [7—15].

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому — это процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, которая состоит из огромного числа частиц. Таким образом, это — релаксационный процесс, который можно описать во времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде, т. е. телу с бесконечно большой теплоемкостью. Поэтому температуру окружающей

среды можно считать постоянной (T_0). Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$, где ΔT — разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 — разность температур нагретого тела и окружающей среды при $\tau = 0$; τ_1 — постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в e раз.

Измерение теплоемкости проводили на установке, схема которой представлено на рис. 1. Электропечь 3 смонтирована на стойке 6, по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец 4 и эталон 5, которые тоже могут перемещаться, представляют собой цилиндры длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к многоканальному цифровому термометру Digital Multimeter DI9208L 7. Электропечь 3 запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) 1, после установки нужной температуры с помощью терморегулятора 2. По показаниям многоканального цифрового термометра 7 фиксируется значение начальной температуры. Образец 4 и эталон 5 выдвигаются из электропечи (3) и нагреваются до нужной температуры; температуру контролируют по показанию многоканального цифрового термометра 7 на компьютере 8. Образец 4 и эталон 5 одновременно выдвигаются из электропечи 3, и с этого момента фиксируется температура. Показания многоканального цифрового термометра Digital Multimeter DI9208L 7 записываются на компьютер 8 через каждые 5, 10 и 20 с, до охлаждения температуры образца и эталона.

Для измерения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял прямо фиксировать результаты измерений на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла 0,1 °С. Временной интервал фиксации температуры — 1 с. Относительная

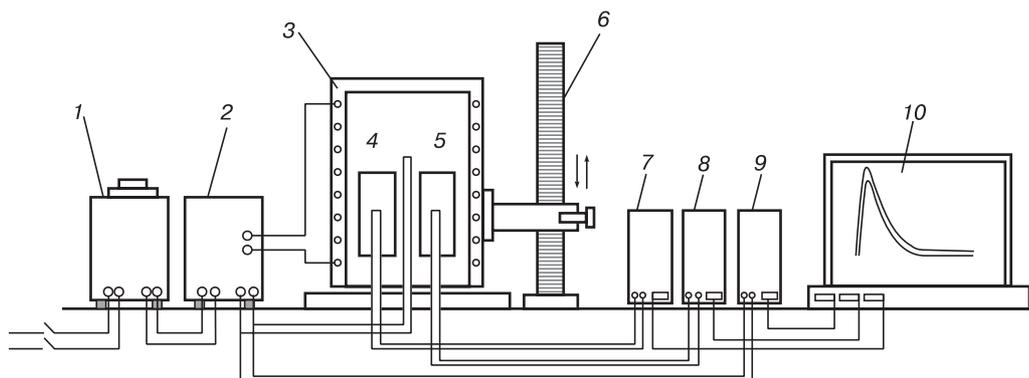


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1 — автотрансформатор; 2 — терморегулятор; 3 — электропечь; 4 — образец; 5 — эталон; 6 — стойка электропечи; 7 — многоканальный цифровой термометр; 8 — регистрирующий прибор (компьютер)

Fig. 1. Solid body «cooling» mode heat capacity measurement unit: (1) automatic transformer, (2) thermocontroller, (3) electric furnace, (4) sample, (5) standard, (6) electric furnace platform, (7) multichannel digital thermometer and (8) recording device (PC)

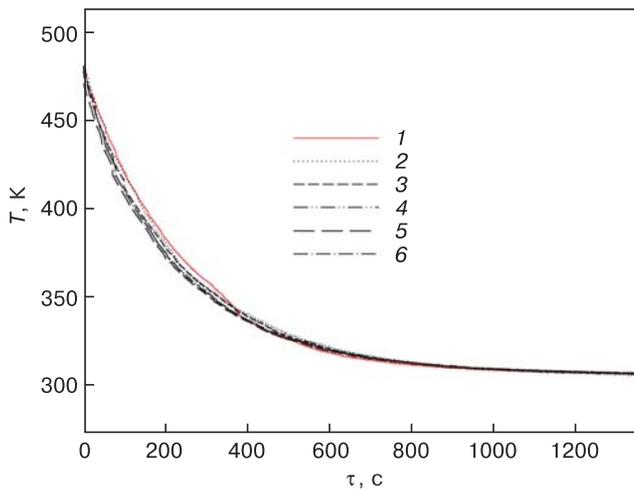


Рис. 2. График зависимости температуры от времени охлаждения для эталона (Al марки А5N) (1) и образцов из сплава E-AlMgSi (алдрей) с различным содержанием галлия (2–6), % (мас.): 2 — 0; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,5; 6 — 1,0

Fig. 2. Temperature as a function of cooling time for (1) standard (aluminum Grade A5N) and (2–6) E-AlMgSi (Aldrey) alloy samples with different gallium contents, wt.%. (2) 0, (3) 0.05, (4) 0.1, (5) 0.5 and (6) 1.0

ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400 °С — ±1 %. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4–6 % в зависимости от температуры.

Обработку результатов измерений проводили с помощью программы MS Excel. Графики строили в программе Sigma Plot. Значение коэффициента корреляции составляло $R_{кор} > 0,999$, что подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов (рис. 2) описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \tag{1}$$

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

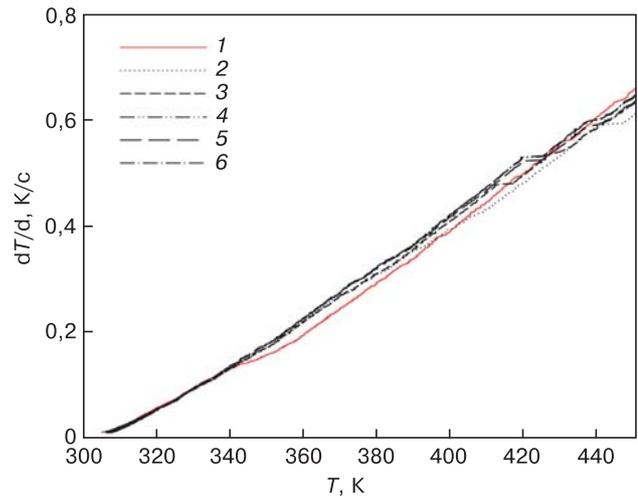


Рис. 3. Температурные зависимости скорости охлаждения для эталона (Al марки А5N) (1) и образцов из сплава E-AlMgSi (алдрей) с различным содержанием галлия (2–6), % (мас.): 2 — 0; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,5; 6 — 1,0

Fig. 3. Temperature dependences of cooling rate for (1) standard (aluminum Grade A5N) and (2–6) E-AlMgSi (Aldrey) alloy samples with different gallium contents, wt.%. (2) 0, (3) 0.05, (4) 0.1, (5) 0.5 and (6) 1.0

Дифференцируя уравнение (1) по τ получаем уравнение для скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \tag{2}$$

По уравнению (2) были вычислены скорости охлаждения образцов из сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного галлием, которые приставлены на рис. 3. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (2) для исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Далее по рассчитанным значениям скорости охлаждения сплавов по уравнению (3) была вычислена удельная теплоемкость сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного галлием, и эталона (Al марки А5N):

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \tag{3}$$

Таблица 1

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнение (2) для сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного галлием [The values of the coefficients a, b, p, k, ab, pk in equation (2) for the gallium-doped alloy E-AlMgSi (Aldrey)]

Содержание галлия в сплаве E-AlMgSi (алдрей), % (мас.)	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$ab \cdot 10^{-1}, K/c$	$pk \cdot 10^{-3}, K/c$
0	165,61	4,46	314,72	2,27	7,38	7,14
0,05	172,18	4,55	314,99	2,20	7,83	6,92
0,1	159,14	4,71	314,85	2,02	7,49	6,35
0,5	153,82	4,64	313,99	1,81	7,13	5,67
1,0	159,234	4,73	315,17	2,10	7,54	6,62
Эталон (Al марки А5N)	494,26	5,01	319,92	2,57	0,25	8,23

где $m_1 = \rho_1 V_1$ — масса эталона; $m_2 = \rho_2 V_2$ — масса исследуемого образца; $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ — скорости

охлаждения образцов из сплавов и эталона при данной температуре.

Проводя полиномиальную регрессию, было получено уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного галлием:

$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Коэффициенты a, b, c, d в уравнении (4) приведены в табл. 2.

Результаты расчета теплоемкости сплавов по формуле (3) для разных значений температуры представлены в табл. 3. Теплоемкость сплавов с ростом концентрации галлия в сплаве E–AlMgSi (алдрей) и температуры увеличивается. Используя значения удельной теплоемкости сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного галлием, и экспериментально полученные значения скорости охлаждения, вычислили температурную зависимость коэффициента

теплоотдачи сплава E–AlMgSi (алдрей) по уравнению

$$a = \frac{C_P^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) S}, \quad (5)$$

где T, T_0 — температура образца и окружающей среды соответственно; S, m — площадь поверхности и масса образца. Температурные зависимости коэффициента теплоотдачи для сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного галлием, представлены на рис. 4.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии H , энтропии S и энергии Гиббса G были использованы интегралы от удельной теплоемкости (см. уравнение (4)):

$$\begin{aligned} [H^0(T) - H^0(T_0)] &= a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \\ &+ \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} [S^0(T) - S^0(T_0)] &= \\ &= a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \end{aligned} \quad (7)$$

Таблица 2

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (4) для образцов из сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного галлием и эталона (Al марки A5N) [The values of the coefficients a, b, c, d in equation (4) for samples of the alloy E–AlMgSi (Aldrey) doped with gallium and the standard (Al grade A5N)]

Содержание галлия в сплаве E–AlMgSi (алдрей), % (мас.)	a , Дж/(кг · К)	b , Дж/(кг · К ²)	c , Дж/(кг · К ³)	d , Дж/(кг · К ⁴)	R , %
0	-10394,96	84,30	0,21	1,71	0,9925
0,05	-10394,96	82,90	-0,20	1,66	0,9899
0,1	-13788,22	106,85	-0,26	2,11	0,9950
0,5	-19463,50	152,21	-0,38	3,15	0,9980
1,0	-10147,32	78,49	-0,19	1,51	0,9989
Эталон (Al марки A5N)	645,88	0,36	0	0	1,0

R — коэффициент корреляции.

Таблица 3

Температурная зависимость удельной теплоемкости (кДж/(кг · К)) сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного галлием и эталона (Al марки A5N) [Temperature dependence of the specific heat capacity (kJ/kg · K) of an E–AlMgSi alloy (Aldrey) doped with gallium and a standard (A5N grade Al)]

Содержание галлия в сплаве E–AlMgSi (алдрей), % (мас.)	$C_{P_0}^0$, кДж/(кг · К)					
	300 К	325 К	350 К	375 К	400 К	450 К
0	751,00	855,36	907,62	923,83	920,00	916,37
0,05	678,55	794,12	858,13	886,15	893,72	909,80
0,1	574,54	731,23	820,21	861,25	874,13	894,55
0,5	531,77	712,59	802,69	831,60	828,86	846,53
1,0	531,62	658,39	733,81	772,05	787,26	805,20
Эталон (Al марки A5N)	854,62	877,90	901,55	925,45	949,48	997,46

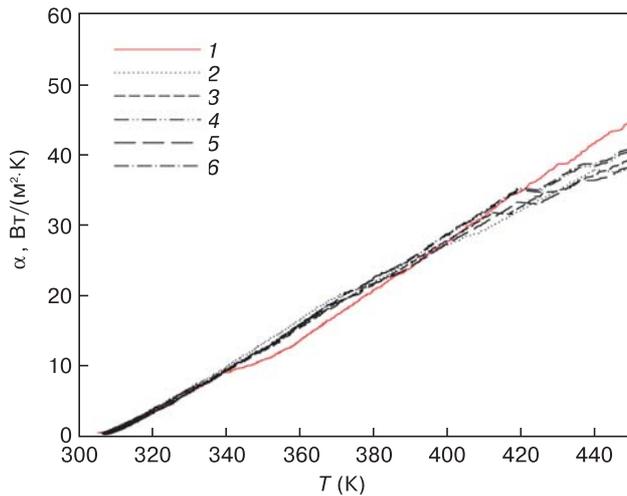


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности для эталона (Al марки А5N) (1) и образцов из сплава E–AlMgSi (алдрей) с различным содержанием галлия (2–6), % (мас.): 2 – 0; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,5; 6 – 1,0

Fig. 4. Temperature dependences of heat conductivity coefficient for (1) standard (aluminum Grade A5N) and (2–6) E–AlMgSi (Aldrey) alloy samples with different gallium contents, wt.%: (2) 0, (3) 0.05, (4) 0.1, (5) 0.5 and (6) 1.0

$$\begin{aligned} [G^0(T) - G^0(T_0)] &= \\ &= [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \end{aligned} \quad (8)$$

где $T_0 = 298,15$ К.

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (6)–(8) с шагом 25 К представлены в табл. 4.

Увеличение теплоемкости, энтальпии и энтропии сплава E–AlMgSi (алдрей) при легировании его галлием можно объяснить ростом степени гетерогенности структуры сплавов [16–18]. Как видно из рис. 5, г и д, в микроструктуре сплава E–AlMgSi (алдрей), содержащего 0,5 и 1,0 % (мас.) галлия, не наблюдаются первичные выделения фазы Mg_2Si . В исходном сплаве (рис. 5, а) и малолегированных галлием сплавах (рис. 5, б и в) выделения фазы Mg_2Si кристаллизуются в игольчатом виде на фоне твердого раствора алюминия.

Таблица 4

Температурные зависимости изменений термодинамических функций сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного галлием и эталона (Al марки А5N)

[Temperature dependence of the change in the thermodynamic functions of the E–AlMgSi alloy (Aldrey) doped with gallium and the standard (A5N grade Al)]

Содержание галлия в сплаве E–AlMgSi (алдрей), % (мас.)	Термодинамические функции					
	300 К	325 К	350 К	375 К	400 К	450 К
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0	1,3799	21,5847	43,7138	66,6654	89,7383	135,4471
0,05	1,2451	19,7762	40,5196	62,3809	84,6546	129,5626
0,1	1,1125	18,4786	38,9238	60,9993	83,7508	129,9372
0,5	0,9674	16,7417	35,8409	56,3663	77,1572	118,5852
1,0	0,9726	15,9695	33,4642	52,3503	71,8750	111,5986
Эталон (Al марки А5N)	1,5795	23,2351	45,4777	68,3149	91,7514	140,4266
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К) для сплавов						
0	0,0046	0,0692	0,1348	0,1982	0,2577	0,3654
0,05	0,0042	0,0634	0,1248	0,1852	0,2427	0,3484
0,1	0,0037	0,0592	0,1198	0,1807	0,2394	0,3482
0,5	0,0033	0,0536	0,1102	0,1669	0,2205	0,3181
1,0	0,0033	0,0512	0,1030	0,1551	0,2055	0,2991
Эталон (Al марки А5N)	0,0053	0,0746	0,1405	0,2035	0,2640	0,3786
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0	–0,0043	–0,9209	–3,4739	–7,6429	–13,3499	–28,9837
0,05	–0,0038	–0,8394	–3,1931	–7,0741	–12,4299	–27,2549
0,1	–0,0034	–0,7732	–3,0065	–6,7655	–12,0232	–26,7576
0,5	–0,0031	–0,6922	–2,7354	–6,2028	–11,0526	–24,5595
1,0	–0,0030	–0,6705	–2,5947	–5,8237	–10,3367	–22,9901
Эталон (Al марки А5N)	–0,0049	–1,0111	–3,7068	–8,0133	–13,8629	–29,9625

* $T_0 = 298,15$ К.

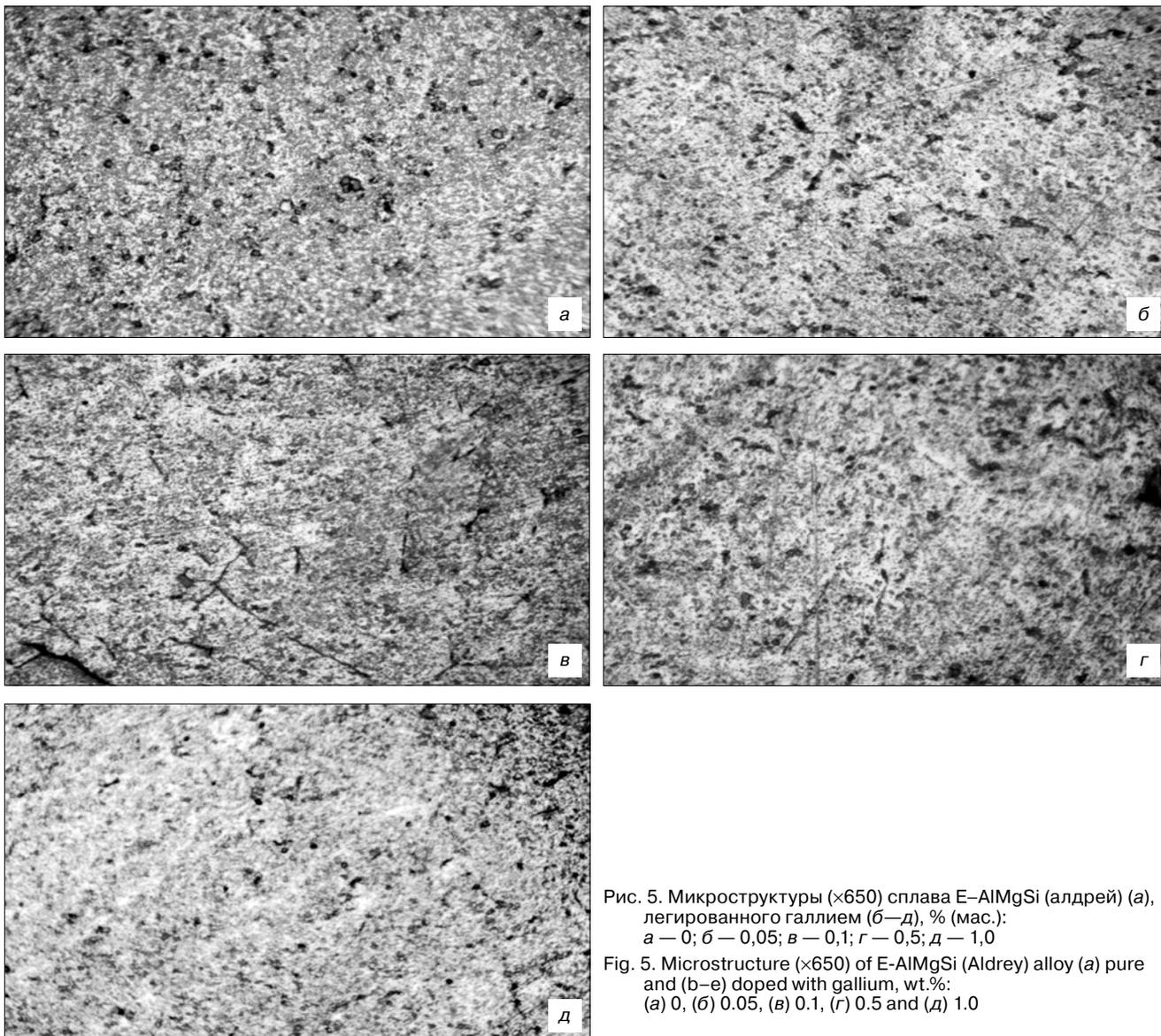


Рис. 5. Микроструктуры ($\times 650$) сплава E-AlMgSi (алдрей) (а), легированного галлием (б–д), % (мас.): а – 0; б – 0,05; в – 0,1; г – 0,5; д – 1,0
 Fig. 5. Microstructure ($\times 650$) of E-AlMgSi (Aldrey) alloy (a) pure and (b–e) doped with gallium, wt.%: (a) 0, (б) 0.05, (в) 0.1, (г) 0.5 and (д) 1.0

Заклучение

В режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлена теплоемкость сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного галлием. С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Добавки галлия в изученном концентрационном интервале (0,05–1,0 % (мас.)), уменьшают теплоемкость, энтальпию и энтропию исходного сплава E-AlMgSi (алдрей), а энергия Гиббса при этом увеличивается. Рост теплоемкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии сплавов от концентрации галлия в сплаве связан с его модифицирующим влиянием на структуру твердого раствора α -Al и тем самым с увеличением степени гетерогенности структуры многокомпонентных сплавов.

Библиографический список

1. Усов В. В., Займовский А. С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике. В 2-х томах. Т. 2. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1957. 184 с.
2. Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение / Отв. ред. Л. Х. Райтбарга. М.: Металлургия, 1979. 679 с.
3. Алиева С. Г., Альтман М. Б., Амбарцумян С. М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы : справочник / Отв. ред. Ф. И. Квасов, И. Н. Фридляндера. М.: Металлургия, 1984. 528 с.
4. Белецкий В. М., Кривов Г. А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение) / Под ред. И. Н. Фридляндера. Киев: КОМИТЕХ, 2005. 365 с.
5. 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
6. Луц А. Р., Суслина А. А. Алюминий и его сплавы. Самара: Самарск. гос. тех. ун-т, 2013. 81 с.
7. Ниезов Х. Х., Ганиев И. Н., Бердиев А. Э. Сплавы обособистого алюминия с редкоземельными металлами : монография. Душанбе: ООО «Сармад компания», 2017. 146 с.
8. Бердиев А. Э., Ганиев И. Н., Ниезов Х. Х., Обидов Ф. У., Исмоилов Р. А. Влияние иттрия на анодное поведение сплава АК1М2 // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 224—227. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227
9. Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Nizomov Z., Obidov F. U., Ibragimov N. F. Temperature dependence of the specific heat and thermo-

dynamic functions of alloys of the Pb–Ca system // High Temperature. 2014. V. 52, Iss. 1. P. 138—140. DOI: 10.1134/s0018151x1401009x

10. Ганиев И. Н., Муллоева Н. М., Низомов З. А., Махмадуллоев Х. А. Теплофизические 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

11. Иброхимов Н. Ф., Ганиев И. Н., Низомов З., Ганиева Н. И., Иброхимов С. Ж. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг2 // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117, № 1. С. 53—57. DOI: 10.7868/S001532301601006X

12. Ганиев И. Н., Якубов У. Ш., Сангов М. М., Сафаров А. Г. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестник Казанского технологического университета. 2018. Т. 21, № 8. С. 11—15.

13. 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

14. 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.

15. Ганиев И. Н., Отаджонов С. Э., Иброхимов Н. Ф., Махмудов М. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 35—42. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-35-42

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

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

18. Каргаполова Т. Б., Ганиев И. Н., Махмадуллоев Х. А., Хакдодов М. М. Барий новый модификатор силуминов // Литейное производство. 2000. № 10. С. 9—10.

Статья поступила в редакцию 15 августа 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 219—227. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-219-227

Heat capacity and thermodynamic functions of aluminum conductive alloy E–AlMgSi (Aldrey) doped with gallium

I. N. Ganiev^{1,§}, F. A. Aliev², H. O. Odinzoda³, A. M. Safarov¹, J. H. Jayloev¹

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

² Dangarinsk State University, 25 Markazi Str., Dangara 735320, Tajikistan

³ Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi, 10 Radjabovs Str., Dushanbe 734042, Tajikistan

Abstract. Aluminum — a metal whose scope of application is constantly expanding. At present, aluminum and its alloys in a number of areas successfully displace traditionally used metals and alloys. The widespread use of aluminum and its alloys is due to its properties, among which, first of all, low density, satisfactory corrosion resistance and electrical conductivity, ability to apply protective and decorative coatings should be mentioned. All this, combined with the large reserves of aluminum in the earth's crust, makes the production and consumption of aluminum very promising. One of the promising areas for the use of aluminum is the electrical industry. Conductive aluminum alloys type E–AlMgSi (Aldrey) are representatives of this group of alloys.

One of the promising areas for the use of aluminum is the electrical industry. Conducting aluminum alloys of the E–AlMgSi type (Aldrey) are representatives of this group of alloys. The paper presents the results of a study of the temperature dependence of heat capacity, heat transfer coefficient, and thermodynamic functions of an aluminum alloy E–AlMgSi (Aldrey) with gallium. Research conducted in the “cooling” mode. It is shown that the temperature capacity and thermodynamic functions of the E–AlMgSi alloy (Aldrey) with gallium increase, while the Gibbs energy decreases. Gallium additives up to 1 wt.% Reduce the heat capacity, enthalpy, and entropy of the initial alloy and increase the Gibbs energy.

Keywords: aluminum alloy E–AlMgSi (Aldrey), gallium, heat capacity, heat transfer coefficient, “cooling” mode, enthalpy, entropy, Gibbs energy

Information about authors:

Izatullo N. Ganiev^{1,§}: Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department Technology of Chemical Production (ganiev48@mail.ru); **Firdavs A. Aliev**²: Assistant of the Department of Rural Construction, Hydrotechnics and Geology (firdavs.aliev.2016@mail.ru); **Haydar O. Odinzoda**³: Corresponding Member Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Rector of the Tajik Technical University named after M.S. Osimi (haydar.odinzoda@mail.ru); **Ahror M. Safarov**¹: Dr. Sci. (Chem.), Professor, Director of the Institute of Chemistry V.I. Nikitina, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan (safarov-am@mail.ru); **Jamshed H. Jayloev**¹: Senior Researcher (huseinzod85@mail.ru)

§ Corresponding author

References

1. Usov V. V., Zaimovsky A. S. *Provodnikovye, reostatnye i kontaktnye materialy. Materialy i splavy v elektrotekhnike* [Conductor, rheostat and contact materials. Materials and alloys in electrical engineering]. Vol. 2. Moscow; Leningrad: Gosenergoizdat, 1957, 184 p. (In Russ.)
2. *Alyuminievye splavy: svoystva, obrabotka, primeneniye* [Aluminum alloys: properties, processing, application]. Moscow: Metallurgy, 1979, 679 p. (In Russ.)
3. Alieva S. G., Altman M. B., Ambartsumyan S. M. et al. *Pro-myshlennyye alyuminievye splavy: Spravochnik* [Industrial aluminum alloys: Handbook]. Moscow: Metallurgy, 1984, 528 p. (In Russ.)
4. Beleskiy V. M., Krivov G. A. *Alyuminievye splavy (Sostav, svoystva, tekhnologiya, primeneniye)* [Aluminum alloys (Composition, properties, technology, application)]. Kiev: KOMITEKh, 2005, 365 p. (In Russ.)
5. 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, no. 9—11, pp. 1941—1949. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2007.01.010
6. Luts A. R., Suslina A. A. *Alyuminii i ego splavy* [Aluminum and its alloys]. Samara: Samara State Technical University, 2013, 81 p. (In Russ.)
7. Niezov Kh. Kh., Ganiev I. N., Berdiev A. E. *Splavy osobochistogo alyuminiya s redkozemel'nymi metallami* [Alloys high purity aluminium with rare-earth metals]. Dushanbe: Sarmad kompaniya, 2017, 146 p. (In Russ.)
8. 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
9. 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
10. Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Nizomov Z. A., Makhmaduloev H. A. Heatphysical 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
11. Ibrokhimov N. F., Ganiev I. N., Nizomov Z., Ganieva N. I., Ibrokhimov S. Zh. 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
12. 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.)
13. 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
14. 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 Tadjikistan = Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, 2011, vol. 54, no. 1, pp. 53—59. (In Russ.)
15. Ganiev I. N., Otajonov S. E., Ibrohimov N. F., Mahmudov M. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions AK1M2 alloy, doped strontium. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2018, vol. 21, no. 1, pp. 35—42. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-35-42
16. Maltsev M. V. *Modifikatory struktury metallov i splavov* [Modifiers of the structure of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1964, 238 p. (In Russ.)
17. 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.)
18. Kargapolova T. B., Makhmaduloev H. A., Ganiev I. N., Khakhdodov M. M. Barium: a new inoculant for silumins. *Liteinoe proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*, 2001, no. 10, pp. 6—9. (In Russ.)

Received August 15, 2019

УДК 539.1.71.002

Детектор на «теплой жидкости» для измерения дозных профилей от ионизирующих излучений

© 2019 г. В. В. Сиксин[§]

*Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Россия*

Аннотация. Актуальным является применение «теплой жидкости» тетраметилсилана (ТМС) в ионизационных камерах для измерения дозных профилей в водных фантомах для подготовки ускорителя к сеансу протонной терапии. Одно из перспективных направлений лучевой терапии — протонная терапия. Для повышения конформности процедуры важно точно знать дозные распределения от энерговыведения протонного пучка в водном фантоме перед проведением сеанса протонной терапии. Повысить точность дозного распределения помогает внедренный на ускорителе «Прометеус» детектор телевизионного типа (ДТеТ), измеряющий профили пика Брэгга по глубине пучка в водном фантоме. Предлагается совместное использование многоканальной «пиксельной» ионизационной камеры на теплой жидкости — калибраторе измерителя дозного поля (КИДП), который будет применяться на ускорителе «Прометеус» при режиме работы методом активного сканирования «карандашным» протонным пучком. Применение совместной работы КИДП и ДТеТ, предназначено для моделирования облучения «мишени» в водном фантоме сканирующим «карандашным» протонным пучком для контроля перед сеансом лучевой терапии.

Данная приставка к ДТеТ позволит повысить качество подведения терапевтического пучка, благодаря точному знанию поглощенной дозы подводимой сканирующим пучком к каждому вокселю облучаемой мишени, и поэтому формируемое поле распределения высокой дозы будет соответствовать облучаемому объему у пациента и повысит конформность облучения. Дополнительная приставка к ДТеТ сконструирована на кремнийорганической «теплой жидкости» и представляет собой высокоточную ионизационную камеру с координатной чувствительностью по ширине водного фантома. Полностью отработанная технология получения «теплой жидкости» ТМС, позволяет создать «пиксельную камеру» КИДП работающую совместно с ДТеТ. Рассматриваемая приставка к детектору ДТеТ, КИДП может использоваться независимо от ДТеТ и с большой точностью измерять в водном фантоме дозные профили пика Брэгга, как по глубине так и по ширине. Также КИДП может применяться для измерения выходов вторичных «мгновенных» нейтронов и гамма-квантов вылетающих из водного фантома ортогонально направлению протонного пучка.

Ключевые слова: электроотрицательные примеси, «теплые жидкости», выход свободных электронов, тетраметилсилан, жидкостные ионизационные камеры, пик Брэгга, детектор телевизионного типа

Введение

Статья посвящена одному из актуальных современных материалов применяемых в электронной технике — так называемым «теплыми жидкостям». Тетраметилсилан (ТМС) [1—7], применяется при создании высокоточной координатно-чувствительной камеры для измерения дозного профиля в водном фантоме. ТМС в жидком состоянии при комнатных температурах ниже 26,65 °С, является неполярным диэлектриком и технология его очистки — ключевой фактор создания высокоточных определителей дозного поля. Обычно в лучевой те-

рапии для измерения дозных профилей в водных фантомах используют плоскостные воздушные камеры [8]. Так как плотность активного вещества ионизационных камер на воздухе приблизительно в 300 раз меньше плотности «теплых жидкостей» — эффективность регистрации основных носителей заряда и разрешение по определению дозы для воздушных камер будет в сотни раз меньше чем для дозиметров на теплых жидкостях. Применение ТМС позволит создать самые компактные и высокоэффективные камеры на «теплой жидкости», не требующие применения особо дорогих зарядочувствительных усилителей. Описываемую камеру на ТМС можно применять как для измерения профиля пика Брэгга в водном фантоме, так и для измерения вторичных нейтронов и гамма-квантов рождающихся в водном фантоме от пучка про-

Сиксин Виктор Валентинович[§] — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: antktech@yandex.ru

[§] Автор для переписки

тонов проходящих от ускорителя через фантом. Также конструктивная особенность камеры снижает до минимума ионизационные потери и фон от самой камеры. Это достигается конструктивной особенностью катода и анода. Камера является координатно-чувствительной по ширине пучка: по координате x и y перпендикулярной направлению оси пучка оси z .

Из ТМС можно изготавливать высокоэффективные детекторы излучений определяющие сорта частиц и детекторы смешанных излучений [9]. В нашем случае, применяя одну или несколько таких многоканальных камер на ТМС, расположенных в водном фантоме, и, ортогонально водному фантому, рядом с ним, можно изучать выходы вторичных нейтронов и гамма-квантов и получать важную информацию для проведения сеанса лучевой терапии, а также изучению вторичного фона возникающего в фантоме.

ТМС (также как и благородные газы типа аргона Ar и ксенона Xe), является активным веществом для создания больших по объему детекторов — калориметров для изучения слабозаимодействующих частиц. В последнее время очень актуальна протонная терапия, но она будет конформна только при точном подведении дозы к мишени, что данная многоканальная камера на ТМС и позволит осуществить. Точность определения дозного распределения и время затрачиваемое на эти измерения являются основным показателем качества применяемых дозиметров. ТМС как активная среда для таких детекторов идеальный материал [3, 6]. В статье рассматривается создание на ТМС координатно-чувствительного детектора под названием калибратор измеритель дозного поля (КИДП) — измерителя пика Брэгга в водном фантоме как по глубине, так и по ширине.

Возможность применения ТМС для создания таких детекторов обосновывается их самым большим выходом свободных носителей заряда и временем жизни электронов среди «теплых жидкостей». Для наполнения детектора КИДП особо чистой ТМС, использовалась технология описанная в работе [10]. Надо объяснить, что описываемая координатно-чувствительная камера на ТМС — КИДП, которая может использоваться в любых экспериментах, в данной статье описывается в совместном при- менении с детектором телевизионного типа (ДТеТ) описанного в работах [11, 12]. ДТеТ точно определяет дозный профиль в водном фантоме по глубине (по координате z вдоль оси пучка). КИДП работая вместе с ДТеТ, одновременно позволяет детектору ДТеТ быстро (в режиме on-line) выдавать

результат по дозному распределению по глубине z ширине по оси x и y .

Цель работы — создание приставки к детектору телевизионного типа — детектора КИДП — многоканальной камеры на ТМС и рассмотрению возможности его совместного применения на терапевтических ускорителях, а также рассмотрение возможности самостоятельного применения системы КИДП для калибровки ускорителя и протонного пучка перед проведением сеанса протонной терапии. Например для проверки метрологической обстановки в районе водного фантома. Это касается измерения вторичного фона исходящего от водного фантома — вторичных нейтронов и гамма-квантов — количество этого фона является проверкой конформности проведения сеанса лучевой терапии для данного конкретного ускорителя.

Способы тестирования очищенной «теплой жидкости» ТМС

Изучение вольт амперных характеристик основных диэлектрических жидкостей было исследовано в работе [9].

«Теплые жидкости» характеризуются следующими параметрами [9]: T — температура кипения, °C; ϵ — относительная диэлектрическая константа; μ — подвижность свободных носителей заряда, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; G_{fi} — выход пар свободных электронов; d — плотность жидкости, $\text{г}/\text{см}^3$.

В таблице приведено сравнение параметров наиболее применяемых «теплых жидкостей» с высокой степенью очистки.

Электронные свойства «теплых жидкостей» используемых в ионизационных камерах

[Electronic properties of «warm liquids» used in ionization chambers]

Жидкость	$T, ^\circ\text{C}$	ϵ	$\mu, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	G_{fi}	$d, \text{г}/\text{см}^3$
Изооктан	99,24	1,936	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,33	0,69
Тетраметилпентан	140,3	2,05	$29 \cdot 10^{-4}$	0,42	0,72
Тетраметилсилан	26,65	1,84	$105 \cdot 10^{-4}$	0,74	0,65
Тетраметилгерманий	44,0	2,01	$90 \cdot 10^{-4}$	0,63	1,006

У ТМС больше выход свободных электронов (чем у остальных «теплых жидкостей»), поэтому применяя его нет необходимости в использовании особо дорогих электрометрических усилителей.

Основные способы тестирования применяемые для оценки качества очищенной «теплой жидкости» — измерение выхода свободных электронов G_{if} и снятие ВАХ. Наличие плато по напряжению у ВАХ указывает на то, что жидкость достаточно чистая, а линейный рост ВАХ указывает на обратное.

Выход электронов на каждые 100 эВ энергии, потерянной на ионизацию, вычислялся по формуле:

$$G_{if} = \frac{Q \cdot 10^{10}}{Ddv}, \quad (1)$$

где D — доза, поглощенная в рабочем объеме, мР/имп; d — плотность тетраметилсилана, г/см³; v — рабочий объем ячейки, см³.

Выход электронов G_{if} является одной из основных физических величин, используемых при проектировании ионизационных камер на «теплых жидкостях». Эта формула использовалась при расчете конструкции камеры КИДП.

Установка для наполнения КИДП ТМС

Система очистки ТМС создавались на основе работ [2—5, 10]. Пятый этап очистки жидкости описанный в работе [10] позволяет предварительно перед наполнением камер ТМС проводить дополнительную очистку и тестирование очищенного ТМС. Принципиальная схема пятой стадии из работы [10] показана на рис. 1. В пятой стадии измерительная ячейка совмещена с объемом 4, в котором сверхчистый до степени 24—50 ppb ТМС может храниться перед наполнением из него физических приборов — ионизационных камер и калориметров.

Приставка к ДТет — калибратор измеритель дозного поля

Предлагаемая многоканальная ионизационная камера на «теплой жидкости» ТМС предназначена для применения в практической дозиметрии при определении поглощенной дозы от радиотерапевтического пучка протонов в тканеэквивалентном фантоме, а также для применения в ядерной физике при регистрации вторичных рассеянных нейтронов и гамма-квантов с высокой чувствительностью к определению рассеянных частиц.

В настоящее время известны аналогичные многоканальные ионизационные камеры [13—15]. Они предназначены в первую очередь для мониторингования и определения профиля высокоинтенсивного протонного пучка на линейном ускорителе протонов Института ядерных исследований РАН, где интенсивность пучка в сотни раз превышает интенсивность терапевтического ускорителя «Прометеус» (интенсивность пучка не превышает 10⁹ протонов за импульс ускорителя). Поэтому в ионизационной камере,

описанной в работе [15], применяются такие высокие требования к изготовлению сверхтонких анода и катода из пленки толщиной несколько микрометров. При интенсивностях 10⁹ протонов за импульс на ускорителях с «карандашным» протонным пучком фон вторичных нейтронов и гамма-квантов в сотни раз меньше и нет необходимости изготавливать такие сверхтонкие анод и катод. Но самое главное отличие предлагаемой ионизационной камеры — применение в качестве активного вещества вместо воздуха — очищенной «теплой жидкости» ТМС.

Перечислим преимущества новой многоканальной камеры на ТМС — КИДП, перед камерой из работы [15]:

- приблизительно в 300 раз более высокая чувствительность камеры и пропорционально этому образованию большего числа свободных носителей заряда — это приводит к упрощению электронного тракта для съема информации, что в свою очередь приводит к возможности значительно уменьшить габариты КИДП для практического применения в водном фантоме;

- в десятки раз более высокая абсолютная точность определения поглощенной дозы в водном фантоме;

- возможность различать сорта частиц — протоны, нейтроны и гамма-кванты для случая использования КИДП для определения выхода вторичных частиц вылетающих из водного фантома.

Далее в статье будет рассмотрено одно из применений КИДП, применение как приставки работающей совместно с известным детектором теле-

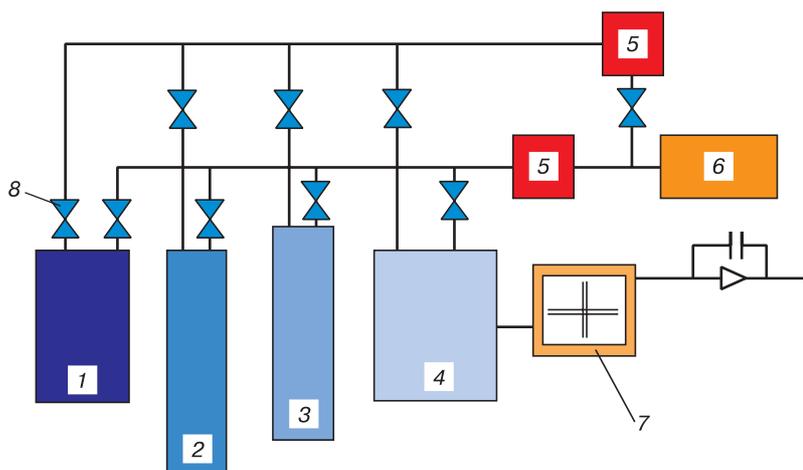


Рис. 1. Принципиальная схема установки по тонкой очистке и наполнению камер — пятая стадия:

1 — переносной объем исходного продукта после четвертой стадии; 2 — колонна с молекулярным ситом 1 нм; 3 — колонна с молекулярным ситом 0,4 нм; 4 — объем для приема конечного сверхчистого до степени 24—50 ppb ТМС для хранения; 5 — азотная ловушка; 6 — вакуумный турбомолекулярный насос; 7 — измерительная ячейка; 8 — вентили

Fig. 1. Schematic diagram of the installation for fine cleaning and filling chambers, fifth stage:

(1) portable volume of the initial product after the fourth stage; (2) column with a molecular sieve of 1 nm; (3) column with a molecular sieve of 0.4 nm; (4) volume for receiving the final ultrapure to a degree of 24—50 ppb TMS for storage; (5) nitrogen trap; (6) vacuum turbomolecular pump; (7) measuring cell; (8) valves

визионного типа ДТеТ [11, 12]. КИДП определяет поглощенную дозу выделяющуюся в данном вокселе фантома за один импульс ускорителя. КИДП постоянно работает совместно с ДТеТи выдает все дозные распределения включая и «дозные профили» по ширине энерговыделения в водном фантоме.

Применения микродозиметров для определения дозного профиля пика Брэгга известно, например, из работ [3, 7].

Известен способ измерения энерговыделения от ионизирующих излучений, в котором измерение энерговыделения от ионизирующих излучений осуществляют прямым измерением длины пробега частиц по пику Брэгга для определения поглощенной дозы из расчетного соотношения пробег—энергия при визуализации свечения области энерговыделения матричным телевизионным ПЗС—фотоприемником с оптикой сопряжения, используя режимы объединения пикселей и сложения телевизионных кадров [16].

Наиболее близким является телевизионный детектор ионизирующих излучений [17], содержащий светозащитный кожух с входным окном из материала, непроницаемого для света, но пропускающего упомянутый пучок ионизирующего излучения, внутри которого установлены телевизионная камера на ПЗС—матрице, снабженная оптической линзовой системой и выполненная с возможностью объединения сигналов от группы пикселей упомянутой ПЗС—матрицы и суммирования кадров до выходного каскада ПЗС—матрицы, и тканеэквивалентный фантом, предназначенный для приема пучка ионизирующего излучения, обращенный своей продольной осью на входное окно, при этом объектив оптической системы обращен на тканеэквивалентный фантом перпендикулярно его продольной оси.

Недостатком известного детектора является отсутствие возможности восстанавливать дозное распределение в пике Брэгга по ширине — по координатам x и y . Мишень пациента имеет свои размеры. При облучении онкологических больных методом конформной протонной лучевой терапии важно знать точную ширину пучка в районе облучаемой мишени у пациента. Пучок терапевтического ускорителя, имеющий свою ширину — в районе мишени, может выйти за пределы обозначенного контура и задеть здоровые ткани пациента. Для этого КИДП работая совместно с ДТеТ, корректирует ДТеТ и передает в его вычислитель точное значение поглощенной дозы (ПД) за один импульс ускорителя.

Известен также измеритель пика Брэгга по глубине в водном фантоме фирмы РЕАКFINDER (PTW, Германия) [8], который представляет собой водную колонку, в которой с помощью прецизионных датчиков движения перемещается плоскопараллельная воздушная ионизационная камера. Чувствительная

область этой камеры около 3 мм по глубине и заявляемая точность прибора по глубине достигается, только за счет очень сложного алгоритма — расчетного метода.

К недостаткам этого прибора относятся высокие финансовые затраты на приобретение и обслуживание, а также отсутствие возможности измерять распределение пика Брэгга по ширине (осям x и y). На получение результата прибор затрачивает около 10 мин времени, и не работает при глубинах в водном фантоме более 350 мм.

Задача разработки многоканальной камеры КИДП состоит в повышении точности в определении дозы за минимальное время для калибровки ускорителя перед сеансами лучевой терапии по глубине и ширине пика Брэгга.

Основной результат предлагаемой совместной работы КИДП и детектора ДТеТ заключается в повышении точности измерения дозы по глубине и ширине пика Брэгга за минимальное время. Детектор телевизионного типа ДТеТ с подключенным к нему устройством калибровки КИДП позволяет определять дозу по глубине до 400 мм с точностью по глубине менее 100 мкм.

Указанный технический результат достигается в применении телевизионного детектора ионизирующих излучений — ДТеТ, содержащего светозащитный кожух с входным фланцем, в котором установлены тканеэквивалентный фантом и телевизионная камера на ПЗС—матрице с оптической линзовой системой, объектив которой обращен на тканеэквивалентный фантом, при этом к тканеэквивалентному фантому дополнительно подключено устройство КИДП, состоящее из ионизационной камеры, заполненной кремнийорганической «теплой жидкостью». Устройство КИДП всегда располагается перед детектором ДТеТ — соосно оси пучка.

Требования МАГАТЭ по точности для измеряемой координаты по глубине составляют 1 мм [18]. Точность ДТеТ по определению дозы будет на порядок выше, чем у аналога, так как точность дозиметров (эффективность регистрации камер на «теплых жидкостях») в 10—100 раз выше, чем у воздушных камер типа Т34080. Применяя информацию, записанную КИДП в память вычислителя при калибровке, ДТеТ за несколько импульсов ускорителя (один импульс 300 мс и интервал 2 с) будет выдавать дозный профиль пика Брэгга по глубине и ширине на пульт (или персональный компьютер) ДТеТ.

Для реализации совместной работы ДТеТ и его приставки КИДП предлагается ДТеТ, представленный на рис. 2.

Телевизионный детектор ДТеТ ионизирующих излучений размещен внутри светозащитного кожуха 5 и содержит телевизионную камеру 6 на ПЗС—матрице. Телевизионная камера 6, выполнена

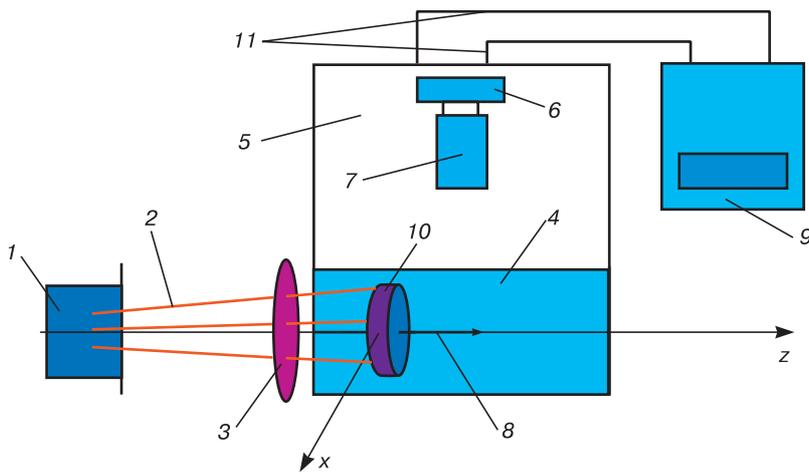


Рис. 2. Схема совместной работы ДТет и его приставки КИДП:
1 — сканирующие магниты; 2 — направление пучка протонов на данный воксель в мишени 10; 3 — многопиксельная камера КИДП установленная перед детектором ДТет 5; 4 — водный фантом (далее по тексту)

Fig. 2. Collaboration scheme of a television-type detector and its calibrator meter of the dose field: (1) scanning magnets; (2) direction of the proton beam to a given voxel in target 10; (3) multipixel camera calibrator meter of the dose field installed in front of the television-type detector 5; (4) water phantom (see further in the text)

с возможностью объединения сигналов от группы пикселей ПЗС-матрицы (биннинг) и суммирования кадров (накопление) до выходного каскада камеры 6. Объектив оптической системы 7 обращен на водный фантом 4 перпендикулярно его продольной оси. Фантом 4 установлен внутри светозащитного кожуха 5, и обращен своей продольной осью на входной фланец выполненный из материала непроницаемого для света, но пропускающего пучок 2 ионизирующего излучения, испускаемого источником ионизирующего излучения. К входному фланцу посредством резьбового соединения подсоединено устройство калибровки КИДП 3. Телевизионный детектор может содержать вычислительное средство 9, к которому соединительными кабелями 11 подключен выход телевизионной камеры 6. В качестве такого вычислительного средства может быть использован, например, персональный компьютер, либо специализированное устройство (пульт), выполненное на контроллере. Вычислительное средство 9 может быть запрограммировано для расчета геометрических размеров светящейся области 8 в тканеэквивалентном фантоме, возникающей при его облучении пучком 2 ионизирующего излучения и воспринимаемой телевизионной камерой 3. Светящаяся область 8 простирается от входа пучка 2 ионизирующего излучения в тканеэквивалентный фантом 4 до пика Брэгга, за которым следует резкий спад интенсивности свечения. Вычислительное средство 9 рассчитывает по измеренной координате глубины пика Брэгга поглощенную дозу, а также на основе записанной в него через КИДП «карты дозы», выдает результат дозных профилей по ширине пика Брэгга.

КИДП — устройство, представляющее собой матрицу пикселей прецизионных микродозиметров на «теплой жидкости» закрепленную перед входным фланцем ДТет соосно оси пучка — оси z . Пиксельная камера чувствительная по координатам x и y состоит из ионизационной камеры с одним чувствительным объемом, которая заполнена «теплой жидкостью». Анод камеры, разделенный на пиксели (пады), позволяет измерять число частиц и дозу пучка проходящего через данный пиксель за каждый импульс ускорителя. При процедуре калибровки ДТет с помощью КИДП по заданной программе сканируют все воксели мишени в фантоме и весь объем мишени по глубине и ширине. Все дозные профили для каждого фиксированного значения по глубине записываются вычислителем 9. Такую процедуру проводят для набора

применяемых энергий ускорителя от минимальной до максимальной.

Технический результат работы детектора ДТет с приставкой КИДП заключается в том, что при сканировании каждого вокселя, ДТет точно определяет координату глубины пика Брэгга, а КИДП — ПД и число протонов прошедших через воксель за импульс. На рис. 3 приведен принцип совместной работы ДТет и КИДП.

Ионизационная многоканальная камера КИДП 3, каждым своим пикселем (падом) 4, определяет количество протонов прошедших за один импульс и дозу в абсолютных единицах и запускает детектор ДТет, который высветит в каком вокселе водного фантома остановился пучок протонов (пик Брэгга на высоте d_{80} дистальной части). На рис. 3 поясняется принцип совместной работы двух детекторов ДТет и КИДП. Из рис. 3 видно, что сканирующие магниты 1 разводят по заданной программе пучок 2 за каждый импульс по нужным вокселям в мишени 6.

Конструкция камеры КИДП

Детектор КИДП — это большая ионизационная камера с чувствительными «пикселями» (падами) размером $6,9 \times 6,9 \text{ мм}^2$ и чувствительной областью — $140 \times 140 \text{ мм}^2$. КИДП располагается соосно перед ДТет на расстоянии около 60 см от выхода пучка в процедурную комнату, сразу за сканирующими магнитами, и полностью перекрывает рабочую область на входе фантома по ширине. Схема совместной работы детектора ДТет и КИДП представлена на рис. 2. КИДП за один импульс ускорителя измеряет дозу сканирующего пучка, направленного на

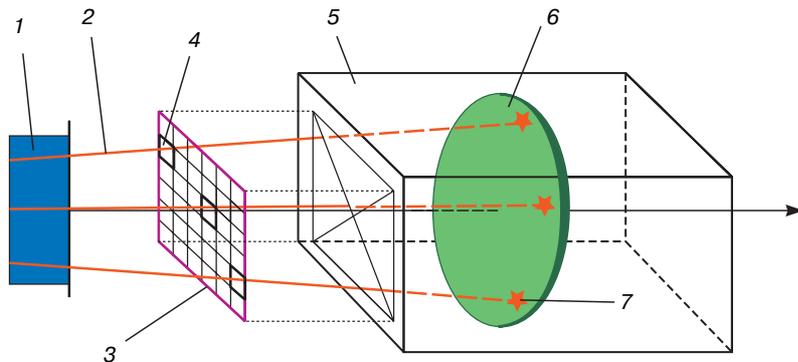


Рис. 3. Принцип работы детектора КИДП совместно с детектором ДТет: 1 — сканирующие магниты; 2 — направление пучка за один импульс ускорителя на данный воксель, где останавливается пучок и детектор ДТет определяет его глубину; 3 — многопиксельная камера КИДП; 4 — пиксель матрицы КИДП, через которую прошел пучок и который определяет поток и ПД; 5 — водный фантом детектора ДТет; 6 — область мишени которую сканируют по заданной программе сканирующие магниты 1; 7 — точка остановки пучка в данном вокселе, где выделилась энергия пика Брэгга

Fig. 3. The principle of operation of the calibrator meter of the dose field together with the television-type detector: (1) scanning magnets; (2) direction of the beam for one accelerator pulse to the given voxel, where the beam stops and the television-type detector determines its depth; (3) multipixel camera calibrator meter of the dose field; (4) pixel of the calibrator meter of the dose field matrix through which the beam passed and which determines the flux and absorbed dose; (5) water phantom of the television-type detector; (6) target area which is scanned according to a given program by the scanning magnets 1; (7) point where the beam stops in this voxel, where the Bragg peak energy was released

определенный воксель в мишени 10, находящейся в водном фантоме 4, который за этот один импульс определит глубину ($Z_{ДТЕТ}$). Далее сканирующий пучок 2 будет облучать другой воксель и синхронно КИДП определит дозу, а ДТет глубину $Z_{ДТЕТ}$ для данного вокселя.

Наполнение камеры КИДП «теплой жидкостью», было проведено после контроля на установке (см. рис. 1), так называемый «пятый способ очистки». Степень очистки при заполнении ТМС должна быть не хуже 50 ppb. Для заполнения изооктаном можно использовать очищенный на заводе изооктан до степени 99,9 % и проводить заполнение камеры на установке (см. рис. 1) не подвергая изооктан дополнительной очистке. Сигнал — количество заряда собранное при равных условиях для изооктана будет примерно в 4 раз меньше чем для ТМС.

Схематически камера КИДП устроена следующим образом. В корпусе — из нержавеющей трубы с фланцами с двух сторон закреплен на расстоянии 2—5 мм катод и анод. Анод состоит из тонкой плоскопараллельной пластины толщиной около 0,7 мм представляющей специальный состав высокопрочной керамики.

На анодный электрод нанесены изолированные друг от друга палладиевые пиксели обращенные металлической частью к катоду. Катод выполнен из полиамидной пленки покрытой сплошным слоем палладия. Толщина полиамидной пленки катода составляет 20 мкм. Расстояние (d) между катодом и

анодом можно регулировать в пределах от 2 до 5 мм. Расстояние d подбирается так, чтобы оптимизировать отношение сигнала к шуму. Рабочее значение напряженности электрического поля между электродами составляет около 5 кВ/см. Толщина нанесенного слоя палладия на пленку катода и многоканального анода составляет 0,6 мкм. Сначала на полиамидную пленку и керамику наносится основа — слой меди толщиной 0,2 мкм. По внешнему периметру анода на пленку наносилось охранное кольцо (заземление) для выравнивания электрического поля между анодом и катодом.

Керамическая пластина анодного электрода с нанесенными изолированными друг от друга палладиевыми пикселями внутри активной части детектора имеет токовыводящие дорожки, с каждого пикселя подсоединенные с внутренней части корпуса (активной части) к специальному — особочистому разъему («ОСЧВ-разъем»). Через этот «ОСЧВ-разъем», расположенный на небольшом расстоянии от матрицы

с пикселями — анода, сигналы с пикселей выводятся на внешнюю сторону корпуса КИДП и поступают на электронику считывания (ЭС). На внешней поверхности корпуса камеры КИДП нанесены охлаждающие кольца для поддержания заданной температуры «теплой жидкости» внутри активной области детектора .

Один из вариантов ЭС КИДП представлен на рис. 4.

Ионизационная камера КИДП заполнена очищенной «теплой жидкостью» например, тетраметилсиланом, содержит катод 13 и анод 12. Катод подключают к источнику высокого напряжения. Пространство между анодом и катодом заполнено «теплой жидкостью» 14. Плоскости анода и катода перпендикулярны оси пучка z . Анодная плоскость 12 имеет 20×20 (400 пикселей размером $6,9 \times 6,9 \text{ мм}^2$) изолированных друг от друга, которые подключаются (каждый пиксель) к зарядово-чувствительному преусилителю 15. К анодному электроду — к каждому его пикселю подключается СЭ.

Система считывания КИДП состоит из усилителей-мультиплексоров — 15 и 16 расположенных на внешнем корпусе КИДП и соединяются с пикселями через герморазъемы установленные на корпусе КИДП. ЭС имеет дополнительную плату подсоединенную к компьютеру 9 и состоящую из следующих узлов: схемы формирования выходных ТТЛ-сигналов 17, аналогового мультиплексора 18 для коммутирования парафазных сигналов

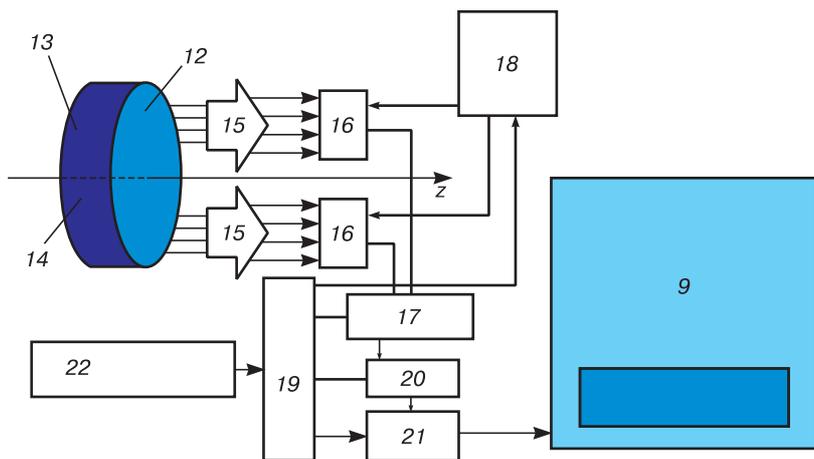


Рис. 4. Схема устройства и электроники считывания КИДП
 Fig. 4. Schematic diagram of the device and electronics for reading the calibrator meter of the dose field

входов на один выходной канал, микропроцессора 19, двенадцатиразрядного аналого-цифрового преобразователя 20, буферной памяти событий 21. Мультиплексоры состоят из частей, каждая из которых включает линейку по четыре независимых зарядочувствительных усилителя 15 и линейку мультиплексоров 16, которые коммутируют выходной усиленный сигнал на вход блока 17. Запуск системы считывания производится синхроимпульсом от ускорителя 22, этот сигнал подается на микропроцессор 19. По алгоритму заложенному в его программу микропроцессор 19 начинает управлять системой считывания.

Ось пучка z проходит через геометрические центры плоскостей катода и анода. При калибровке детектора ДТеТ устройство КИДП по заданной программе сканирует все воксели мишени в фантоме. Матрица пикселей анода КИДП измеряет дозное распределение пика Брэгга по оси x и y для каждого вокселя по ширине и глубине мишени. Анодный электрод 12 можно назвать считывающим электродом. Корпус ионизационной камеры устройства КИДП закреплен на фланце входного окна ДТеТ вдоль оси z . Таким образом, телевизионный детектор ионизирующих излучений ДТеТ позволяет за несколько импульсов ускорителя восстанавливать поглощенную дозу по глубине для каждого вокселя.

Второй вариант ЭС, проектируемый для работы детектора КИДП, разработан по КМОП-технологии [19] (рис. 5). В этом варианте ЭС, также предлагается вынесение элементов электронного тракта ЭС из активной зоны детектора, где расположена матрица с пикселями, на внешнюю стенку детектора через токовыводящие дорожки до «ОСЧВ-разъема». Это сделано для снижения облучения пучком протонов компонентов ЭС. Вариант исполнения одного канала ЭС с одного пикселя (пада) приведен на рис. 5.

Использование предложенного телевизионного детектора ионизирующих излучений позволяет повысить точность измерения дозы по глубине и ширине пика Брэгга за счет совместной работы ДТеТ и КИДП и применения записи «карты дозного поля» специальным калибратором КИДП, в состав которого входит ионизационная камера, заполненная кремнийорганической «теплой жидкостью», обладающая повышенной чувствительностью и эффективностью к регистрации абсолютной дозы ионизирующего излучения. После отключения устройства КИДП телевизионный детектор с помощью измеренной координаты глубины пика Брэгга и «карты дозного поля» восстанавливает «дозный профиль» пика Брэгга по глубине и ширине с повышенной точностью. Подводя итог можно сказать, что телевизионный детектор ионизирующих излучений ДТеТ, содержащий светозащитный кожух с входным фланцем, в котором установлены тканеэквивалентный фантом и телевизионная камера на ПЗС-матрице с оптической линзовой системой, объектив которой обращен на тканеэквивалентный фантом, имеет дополнительную опцию отличающуюся тем, что к тканеэквивалентному фантому дополнительно подключено устройство — КИДП, которое будет применяться на ускорителе «Прометеус» при режиме работы методом активного сканирования «карандашным»

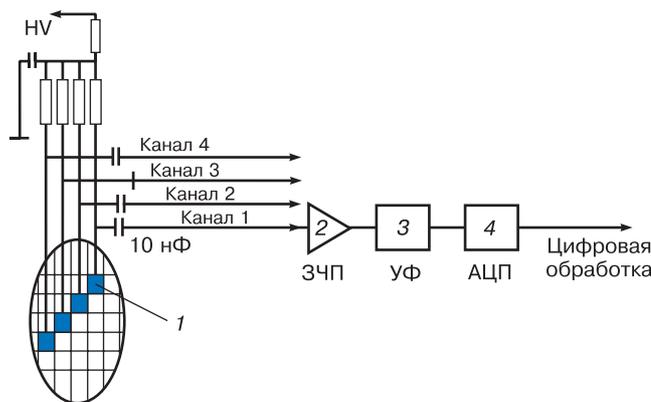


Рис. 5. Блок-схема одного канала электронного тракта детектора КИДП:
 1 — пиксель (пад) первого канала; 2 — зарядочувствительный предусилитель; 3 — усилитель формирования; 4 — аналого-цифровой преобразователь. Все компоненты ЭС находятся вблизи на внешней стороне корпуса КИДП

Fig. 5. Block diagram of one channel of the electronic path of the calibrator meter of the dose field:
 (1) pixel (pad) of the first channel; (2) charge-sensitive preamplifier; (3) amplifier shaper; (4) analog-to-digital converter. All components of the reading electronics are located close to the outside of the calibrator meter of the dose field case

пучком. Применение совместной работы КИДП и ДТетТ предназначено для моделирования облучения мишени в водном фантоме сканирующим «карандашным» протонным пучком.

Тестирование камеры КИДП

Было проведено последовательное тестирование пикселей камеры КИДП при облучении камеры источником ^{60}Co при подключении каждого отдельного пикселя к одноканальному сертифицированному немецкому клиническому дозиметру «Dose-1». В процессе тестирования измерялась мощность поглощенной дозы (МПД). Изменяя расстояние от источника до камеры, подбирались МПД в пределах от 0,1 до 0,7 Гр/мин. Была получена практически линейная зависимость величины собранного заряда от изменения величины МПД. Это говорит о совпадении полученных результатов с теоретическими расчетами по формуле (1), где, для чистой «теплой жидкости» по известным величинам, приведенным в таблице, можно определить величину собранного заряда (тока) от дозы прошедшей через данный пиксель (пад). Измеренный заряд при равных условиях для изооктана был в 4 раза меньше чем для ТМС.

Заключение

Создана приставка к детектору телевизионного типа — детектор КИДП — многоканальная пиксельная камера на ТМС и других «теплых жидкостях» и рассмотрены возможности ее применения на терапевтических ускорителях.

Рассмотрены возможности самостоятельного применения камеры КИДП для калибровки ускорителя и протонного пучка перед проведением сеанса протонной терапии. Например для проверки метрологической обстановки в районе водного фантома. Это касается измерения вторичного фона исходящего от водного фантома — вторичных нейтронов и гамма-квантов, количество этого фона является проверкой конформности проведения сеанса лучевой терапии для данного конкретного ускорителя.

Библиографический список

1. Eberle K., Engler J., Hartmann G., Hofmann R., Hörandel J. R. First tests of a liquid ionization chamber to monitor intensity modulated radiation beams // *Phys. Med. Biol.* 2003. V. 48, N 21. P. 3555—3564. DOI: 10.1088/0031-9155/48/21/007
2. Матвеева О. В., Сиксин В. В. Полупромышленная установка для получения тетраметилсилана (ТМС) — рабочего вещества в адронной калориметрии: препринт ИФВЭ 90–17. Протвино, 1990.

3. Сиксин В. В., Ендовин Ю. П. Создание микродозиметров для лучевой терапии на основе сверхчистого тетраметилсилана и проверка его электропроводности // *Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН.* 2018. Т. 45, № 6. С. 42—49.
4. Сиксин В. В. Установка по очистке тетраметилсилана (ТМС) от электроотрицательных примесей и система контроля за электропроводностью ТМС после очистки: препринт ИФВЭ ОНФ 90–112. Протвино, 1990.
5. Воробьев А. П., Матвеева О. В., Сиксин В. В. Автоматизированная ректификационная установка и очистка жидкостей методом разделения»: препринт ИФВЭ ОНФ, 88–90. Серпухов, 1988.
6. Сиксин В. В. Дозовые характеристики ионизационной камеры на основе «теплой» жидкости ТМС // *Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН.* 2018. № 4. С. 26—30.
7. Benítez E. M., Casado F. J., García-Pareja S., Martín-Viera J. A., Moreno C., Parra V. Evaluation of a liquid ionization chamber for relative dosimetry in small and large fields of radiotherapy photon beams // *Radiation Measurements.* 2013. V. 58. P. 79—86. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.08.009
8. PWT Wasser- und Abwassertechnik GmbH. URL: www.pwt.de
9. Hummel A., Schmidt W. F. Ionization of dielectric liquids by high-energy radiation studied by means of electrical conductivity methods // *Radiation Res. Rev.* 1974. V. 5. P. 199—300.
10. Сиксин В. В. Пилотная установка по очистке «теплой жидкости» тетраметилсилана и проведения «неускорительных экспериментов» // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники.* 2019. Т. 22, № 2. С. 118—127. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-118-127
11. Сиксин В. В. Пути совершенствования детектора ДТетТ // *Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН.* 2018. № 12. С. 78—82.
12. Сиксин В. В. Измерение профилей пиков Брэгга детектором ДТетТ // *Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН.* 2019. Т. 46, № 2. С. 47—52.
13. Brusasco C., Cattai A., Cirio R., Dellacasa G., Donetti M., Isoardi P., Marchetto F., Peroni C., Rolando V., Ruspa M., Solano A., Zambardi C. Strip ionization chambers as 3-D detector for hadron therapy // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 1997. V. 389, Iss. 3. P. 499—512. DOI: 10.1016/S0168-9002(97)00348-3
14. Brusasco C., Voss B., Scharadt D., Krämer M., Kraft G. A dosimetry system for fast measurement of 3D depth-dose profiles in charged-particle tumor therapy with scanning techniques // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2000. V. 168, Iss. 4. P. 578—592. DOI: 10.1016/S0168-583X(00)00058-6
15. Potashev S. I., Akulinichev S. V., Burmistrov Yu. M., Mor-dovskoy M. V., Drachev A. I. A thin-walled air-ionization chamber for proton therapy // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 2004. V. 535, Iss. 1–2. P. 115—120. DOI: 10.1016/j.nima.2004.07.116
16. Пат. RU2654838 (РФ). Способ измерения энерговыделения от ионизирующих излучений / В. В. Сиксин, 2018.
17. Пат. RU179244 (РФ). Телевизионный детектор ионизирующих излучений / А. В. Гринкевич, В. В. Сиксин, 2018.
18. Международные практические рекомендации по дозиметрии, основанные на эталонах единицы поглощенной дозы в воде. При поддержке IAEA, WHO, PAHO и ESTRO // *Серия технических докладов № 398.* Вена: Международное агентство по Атомной энергии, 2004. URL: https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/trs398r_web.pdf
19. Цыцулин А. К., Адамов Д. Ю., Манцетов А. А., Зубакин И. А. Твердотельные телекамеры: накопление качества информации. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 271 с.

Автор благодарит А. И. Львова за консультации по проведению разработки электронного тракта детектора КИДП на ТМС.

Статья поступила в редакцию 21 ноября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 228—236.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-228-236

“Warm liquid” detector for measuring dose profiles from ionizing radiation

V. V. Siksin^{1,§}

¹ *Lebedev physical Institute of the Russian Academy of Sciences,
53 Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia*

Abstract. The use of “warm liquid” tetramethylsilane (TMS) in ionization chambers for measuring dose profiles in water phantoms to prepare the accelerator for a proton therapy session is relevant. One of the promising areas of radiation therapy is proton therapy. To increase the conformality of proton therapy, it is important to know exactly the dose distributions from the energy release of the proton beam in the water phantom before conducting a proton therapy session. A television-type detector (TTD), which measures the profiles of the Bragg peak by the depth of the beam in the water phantom, helps to increase the accuracy of the dose distribution knowledge. To accurately determine the profile of the Bragg peak by the beam width in the water phantom, an additional method is proposed that will allow TTD to quickly determine the profile by the width of the Bragg peak in on-line mode. This prefix to the TTD will improve the quality of summing up the therapeutic beam—thanks to accurate knowledge of the profile by width, and therefore the formed high-dose distribution field will correspond to the irradiated volume in the patient and will increase the conformality of irradiation. The additional prefix to the TTD is designed on an organosilicon “warm liquid” and represents a high-precision ionization chamber with coordinate sensitivity along the width of the water phantom. The fully developed technology for obtaining “warm liquid” TMS allows creating both microdosimeters for proton therapy and detectors for measuring “dose profiles” in water phantoms during accelerator calibration. The considered prefix to the TTD detector – the calibrator meter of the dose field (KIDP) – can also be used independently of the TTD and with great accuracy measure the dose profiles of the Bragg peak in the water phantom, both in depth and width. KIDP can also be used to measure the outputs of secondary “instantaneous” neutrons and gamma quanta emitted from the water phantom orthogonally to the direction of the proton beam.

Keywords: electronegative impurities, “warm liquids”, free electron yield, tetramethylsilane (TMS), liquid ionization chambers, Bragg peak profiles, television-type detector

References

- Eberle K., Engler J., Hartmann G., Hofmann R., Hörandel J. R. First tests of a liquid ionization chamber to monitor intensity modulated radiation beams. *Phys. Med. Biol.*, 2003, vol. 48, no. 21, pp. 3555—3564. DOI: 10.1088/0031-9155/48/21/007
- Matveeva O. V., Siksin V. V. Semi-industrial plant for producing tetramethylsilane (TMS) — a working substance in hadron calorimetry: preprint IFVE-90-17. Protvino: Institute of High-Energy Physics, 1990. (In Russ.)
- Siksin V. V., Endovin Yu. P. Development of microdosimeters for beam therapy based on superpure tetramethylsilane and testing of its conductivity. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2018, vol. 45, no. 6, pp. 190—194. DOI: 10.3103/S1068335618060064
- Siksin V. V. Installation for the purification of tetramethylsilane (TMS) from electronegative impurities and the TMS conductivity monitoring system after purification: preprint ONF 90-112. Protvino: Institute of High-Energy Physics, 1990. (In Russ.)
- Vorob'ev A. P., Matveeva O. V., Siksin V. V. Automated distillation unit and purification of liquids by separation method: preprint ONF 88-90. Serpukhov: Institute of High-Energy Physics, 1988. (In Russ.)
- Siksin V. V. Dose characteristics of the ionization chamber based on TMS «warm liquid». *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2018, vol. 45, no. 4, pp. 112—114. DOI: 10.3103/S1068335618040048
- Benítez E. M., Casado F. J., García-Pareja S., Martín-Viera J. A., Moreno C., Parra V. Evaluation of a liquid ionization chamber for relative dosimetry in small and large fields of radiotherapy photon beams. *Radiation Measurements*, 2013, vol. 58, pp. 79—86. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.08.009
- PWT Wasser- und Abwassertechnik GmbH. URL: www.pwt.de
- Hummel A., Schmidt W. F. Ionization of dielectric liquids by high-energy radiation studied by means of electrical conductivity methods. *Radiation Res. Rev.*, 1974, vol. 5, pp. 199—300.
- Siksin V. V. Pilot installation for the purification of the «warm liquid» of tetramethylsilane and conducting «non-accelerating experiments». *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*, 2019, vol. 22, no. 2, pp. 118—127. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-118-127
- Siksin V. V. Ways to improve the TV-type detector. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2019, vol. 46, no. 1, pp. 19—22. DOI: 10.3103/S1068335619010068
- Siksin V. V. Measurement of the Bragg peak profiles by the TTD. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2019, vol. 46, no. 2, pp. 47—52. (In Russ.)
- Brusasco C., Cattai A., Cirio R., Dellacasa G., Donetti M., Isoardi P., Marchetto F., Peroni C., Rolando V., Ruspa M., Solano A., Zambarnardi C. Strip ionization chambers as 3-D detector for hadron therapy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1997, vol. 389, no. 3, pp. 499—512. DOI: 10.1016/S0168-9002(97)00348-3
- Brusasco C., Voss B., Schardt D., Krämer M., Kraft G. A dosimetry system for fast measurement of 3D depth-dose profiles in charged-particle tumor therapy with scanning techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2000, vol. 168, no. 4, pp. 578—592. DOI: 10.1016/S0168-583X(00)00058-6
- Potashov S. I., Akulinichev S. V., Burmistrov Yu. M., Morodovskoy M. V., Drachev A. I. A thin-walled air-ionization chamber for proton therapy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2004, vol. 535, no. 1-2, pp. 115—120. DOI: 10.1016/j.nima.2004.07.116
- Patent RU2654838 (RF). *Sposob izmereniya energoydeleniya ot ioniziruyushchikh izluchenii* [A method of measuring energy release from ionizing radiation]. V. V. Siksin, 2018. (In Russ.)
- Patent RU179244 (RF). *Televizionnyi detektor ioniziruyushchikh izluchenii* [TV detector of ionizing radiation]. A. V. Grinkevich, V. V. Siksin, 2018. (In Russ.)
- Mezhdunarodnye prakticheskie rekomendatsii po dozimetrii, osnovannye na etalonakh edinitsy pogloshchennoi dozy v vode* [International practical recommendations on dosimetry based on standards for absorbed dose units in water. With support from IAEA, WHO, PAHO and ESTRO]. Technical Report Series No. 398. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2004. (In Russ.). URL: https://www-pub.iaea.org/mtdc/publications/pdf/trs398r_web.pdf
- Tsytsulin A. K., Adamov D. Yu., Mantsvetov A. A., Zubakin I. A. Tverdotel'nye telekamery: nakoplenie kachestva informatsii [Solid state television cameras: accumulation of information quality]. St. Petersburg: Izd-vo SPbGETU “LETI”, 2014. 271 p. (In Russ.)

Information about author:

Viktor V. Siksin^{1,§}; Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher (antktech@yandex.ru)

§ Corresponding author

Acknowledgment: The author of the article are grateful to A. I. Lvov for consultations on the development of the electronic path of the Bragg peak width calibration detector on tetramethylsilane.

Received November 21, 2019