ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

материалы электронной 3/20 техники

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



Учредитель:

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

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3(91).

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 18.11.2020. Формат 60×90/8. Печать офсетная. Заказ № 13691. Бумага офсетная. Печ. л. 10,75. Тираж 150. Цена свободная.

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

Редактор М. И. Воронова Корректор А. В. Щемерова Верстка А. А. Космынина Главный редактор ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ, д–р физ.–мат. наук, проф. (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) Барберо 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».

@«Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2020 @ НИТУ
 «МИСиС», 2020

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Vol. 23 Electronics 3/20 Engineering

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. Kosmynina

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. Bdikin, 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, D. 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., *loffe 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».

> © «Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki», 2020 © National University of Science and Technology «MISiS», 2020

MISIS

Founders: National University of Science and Technology «MISiS»

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, 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

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

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020, том 23, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Н. А. Кульчицкий, А. В. Наумов, В. В. Старцев

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

В. А. Теджетов, А. В. Подкопаев, А. А. Сысоев

Особенности механизма люминесценции и эффективного запасания энергии	
в монокристаллах Lu ₂ SiO ₅ : Ce ³⁺ 1	77

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

А. Ю. Морозов, К. К. Абгарян, Д. Л. Ревизников

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

И. В. Запороцкова, Р. Д. Радченко, Л. В. Кожитов, П. А. Запороцков, А. В. Попкова Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя	
Ге—Со, Ni—Со, Fe—Ni и аморфизирующую присадку кремния	96
В. Ю. Железнов, Т. В. Малинский, С. И. Миколуцкий, В. Е. Рогалин, С. А. Филин, Ю. В. Хомич, В. А. Ямщиков, И. А. Каплунов, А. И. Иванова Модификация поверхности германия при воздействии излучения наносекундного ультрафиолетового лазера	03
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
А. П. Марьин, У. А. Марьина, В. А. Воробьев, Р. В. Пигулев Фотолюминесценция CaGa ₂ O ₄ , активированного редкоземельными ионами Yb ³⁺ , Er ³⁺ 2	13
И. Н. Ганиев, С. Э. Отаджонов, М. Махмудов, М. М. Махмадизода, В. Д. Абулхаев Влияние щелочноземельных металлов на теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АК1М2 на основе особо чистого алюминия	22
В. В. Сиксин	

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

А. А. Зацаринный, К. И. Волович, С. А. Денисов, Ю. С. Ионенков, В. А. Кондрашев

ISSN 1609-3577 (print), ISSN 2413-6387 (online) Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3

CONTENTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

N. A. Kulchitsky, A. V. Naumov, V. V. Startsev

Photonic and terahertz applications as a next driver of gallium arsenide market16	7—1	76
---	-----	----

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

V. A. Tedzhetov, A. V. Podkopaev, A. A. Sysoev

```
Mechanism of luminescence and efficient energy storage in Lu_2SiO_5: Ce<sup>3+</sup> single crystals ...... 177–185
```

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

A. Yu. Morozov, K. K. Abgaryan, D. L. Reviznikov

Mathematical modeling of a self–learning neuromorphic network based		
on nanosized memristive elements with 1T1R crossbar architecture	. 186—	-195

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

I. V. Zaporotskova, D. P. Radchenko, L. V. Kozitov, P. A. Zaporotskov, A. V. Popkova

V. Yu. Zheleznov, T. V. Malinskiy, S. I. Mikolutskiy, V. E. Rogalin,

S. A. Filin, Yu. V. Khomich, V. A. Yamshchikov, I. A. Kaplunov, A. I. Ivanova
Modification of germanium surface exposed to radiation of a nanosecond ultraviolet laser

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

A. P. Mar'in, U. A. Mar'ina, V. A. Vorob'ev, R. V. Pigulev
Kinetics of luminescence calcium gallate activated by Yb ³⁺ , Er ³⁺ ions
I. N. Ganiev, C. E. Otajonov, M. Makhmudov, M. M. Mahmadizida, V. D. Abulkhaev
Effect of alkaline earth metals on the heat capacity and change
of thermodynamic function of AK1M2 alloy on the basis of specific aluminum
V. V. Siksin
Multifunctional ionization chamber and its electronic path
for use on the medical accelerator Prometeus
GENERAL QUESTIONS
A. A. Zatsarinny, K. I. Volovich, S. A. Denisov, Yu. S. Ionenkov, V. A. Kondrashev
Choice of HPC cluster performance indicators for the example
of the "Informatika" Center for Collective Use of the FRC CSC RAS
XXX International Conference «Radiation Solid State Physics»

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 167—176. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-167-176

УДК 621.315.592

Фотонные и терагерцовые применения как следующий драйвер рынка арсенида галлия

© 2020 г. Н. А. Кульчицкий¹, А. В. Наумов^{2,§}, В. В. Старцев²

¹ Государственный научный центр РФ АО «Научно–производственное объединение «Орион», Косинская ул., д. 9, Москва, 111538, Россия

> ² АО «Оптико–механическое конструкторское бюро Астрон», Парковая ул., д. 1, Лыткарино, Московская обл., 140080, Россия

Аннотация. Продолжен предпринятый ранее в ряде работ анализ современного состояния рынка GaAs и приборов на его основе. Двойное полупроводниковое соединение арсенид галлия (GaAs) — традиционный материал CBЧ–электроники. До недавних пор одним из наиболее быстрорастущих сегментов рынка применений этого материала были высокочастотные интегральные схемы на GaAs для мобильной телефонии. Однако, парадигма развития рынка GaAs меняется. Новым двигателем развития мирового рынка арсенида галлия становится фотоника и терагерцовая техника. Это означает, что в технологиях выращивания монокристаллов GaAs произойдет смена акцентов в сторону кристаллов «оптоэлектронного качества», получаемых методом вертикальной направленной кристаллизации. В средне– и долгосрочной перспективе мировые рынки пластин и эпитаксиальных структур GaAs будут расти. В ближайшей перспективе необходимо учитывать последствия пандемии COVID. Пока рынок GaAs тесно связано с разработками на рынке смартфонов. Очень вероятно, что после длительного периода роста рынок GaAs будет второй год подряд сокращаться — производство GaAs в 2020 году может снизиться на 11—12 %. Если предположить, что пандемия будет как-то взята под контроль в 2021 году, общее производство смартфонов вероятно, вырастет начиная с 2021 г. На данный момент российский рынок полупроводниковых соединений для развития фотоники и электронно-

компонентной базы (GaAs и др.) имеет незначительный объем и в ближайшей перспективе не достигнет уровня, необходимого для появления конкурентоспособного отечественного производителя, даже при условии выполнения программ импортозамещения. В то же время, существует понимание, что для создания современной электронной компонентной базы в России необходимо развивать производства исходных материалов.

Ключевые слова: арсенид галлия, метод Чохральского, вертикальная направленная кристаллизация, эпитаксиальные пластины GaAs, рынок, цены, спрос, потребление

Введение

Настоящая работа является продолжением работы [1] по анализу тенденций развития рынка монокристаллического GaAs до 2025 г. Арсенид

§ Автор для переписки

галлия был разработан как основной материал СВЧ–электроники, однако, в настоящее время направление развития рынка GaAs меняется. Развитие фотоники и терагерцовой **(ТГц)** техники достигло таких масштабов, что большая часть GaAs к 2025 г. будет производиться для этих отраслей. Из этого следует важный вывод. Требования к GaAs для СВЧ–электроники отличаются по ряду важных параметров от требований к GaAs для фотоники и ТГц–техники. Кроме того, различна также логика развития этих отраслей. Следовательно, неизбежны

Кульчицкий Николай Александрович¹ — доктор техн. наук, главный специалист, https://orcid.org/0000-0003-4664-4891, e-mail: n.kulchitsky@gmail.com; Наумов Аркадий Валерьевич^{2,§} — инженер-аналитик, https://orcid.org/0000-0001-6081-8304, e-mail: naumov_arkadii@mail.ru; Старцев Вадим Валерьевич² главный конструктор, https://orcid.org/0000-0002-2800-544X

изменения в соотношении долей различных технологий получения слитков и пластин GaAs, установившемся сегодня на рынке. Это, в свою очередь, означает, что технологии выращивания слитков GaAs «оптоэлектронного качества» методом вертикальной направленной кристаллизации с необходимыми параметрами, а также соответствующее оборудование будут развиваться в первую очередь.

Арсенид галлия — новые перспективы

В середине 60-х гг. XX века в США и СССР начались исследования свойств монокристаллов GaAs, которые завершились разработкой интегральных схем (ИС) высокого быстродействия, используемых в «интеллектуальных» системах управления огнем и в суперкомпьютерах. С промышленным освоением уже в 2010-х годах процессов обработки пластин GaAs диаметром 150 мм существенно снизилась стоимость СВЧ-транзисторов. Это обеспечило их широкое распространение во все сектора применения: от мобильных телефонов и базовых станций до радаров и систем связи мм-диапазона. В 2019 г. СВЧ-приложения составляли 33 % рынка по объему и 37 % рынка по стоимости. Так, GaAs широко используется в оптоэлектронике — на основе арсенида галлия изготавливаются светодиоды (СД). Однако, похоже, вектор развития GaAs меняется: от СВЧ-электроники к фотонике. Рубежом можно считать 2017 г., т. е. с момента появления в смартфонах iPhoneX функции 3D-сканирования с использованием лазерных диодов с вертикальным излучающим резонатором (VCSEL) на базе GaAs. Немаловажным фактором также является развитие рынка матричных фотоприемных устройств «смотрящего типа» на квантовых ямах на базе GaAs. Приборы, в том числе на базе GaAs, действующие в ТГц-диапазоне, приобретают все большее значение в разнообразных практических приложениях (например, в охранной деятельности и медицине для формирования изображений) [1—4]. Основные типы приборов на основе GaAs и соответствующие им технологии получения GaAs приведены в табл. 1.

Мировой рынок приборов на арсениде галлия, составляя в 2019 г. 10 млрд долл. США, по прогнозам в 2027 г. превысит 15 млрд долл. США (рис. 1) [3].

Особенности получения монокристаллов GaAs

Как отмечалось ранее в работах [1, 2], промышленные монокристаллы GaAs можно разделить на две большие группы.

I. Полуизолирующий (ПИ) GaAs с высоким удельным сопротивлением/собственной проводимостью (10⁷ Ом · см), который используется при изготовлении высокочастотных ИС и дискретных микроэлектронных приборов.

Таблица 1

Приборы	Структура	Назначение	Тип технологии получения
СД видимого диапазона, в т. ч. микро–СД	Эпитаксиальные слои GaAlAs, GaAsP или InGaAsP на под- ложке GaAs	СД стандартной яркости — индикаторы, цифровые дисплеи и ИК–излучатели; СД повышенной яркости — подсветка, иллюминация, сигнальные устройства, указатели, автомобильные огни и пр.	ВНК
Лазерные диоды в т.ч. VCSEL, EEL, ИК, УФ и др.	Эпитаксиальные слои GaAlAs, GaAsP и др. на подложке GaAs	Устройства записи и считывания CD и DVD-дисков, в телекоммуникационных устройствах, BOJIC, медици- не, принтерах, для накачки твердотельных лазеров, оптическая локация LiDAR	внк
Солнечные батареи	Эпитаксиальные слои легированного GaInAs или AlGaInP на Ge	Бортовые источники питания космических аппара- тов; растет рынок наземных батарей такого типа	BHK, LEC
Аналоговые и цифровые интегральные схемы	Эпитаксиальные слои GaInP, GaInAs, AlGaInP и др. на под- ложке GaAs	Высокоскоростные логические блоки, коммуника- ционные блоки для телекоммуникационных систем; усилители мощности для мобильных телефонов	LEC
ИК–матричные фотоприемные устройства, ТГц генераторы и детекторы	Эпитаксиальные структуры, также структуры с «кванто- выми ямами», GaInAs, и др. на подложке GaAs	Инфракрасные тепловизионные приборы ночного ви- дения, а также генераторы и датчики ТГц–диапазона	внк

Основные типы приборов на основе GaAs и технологии получения GaAs-подложки [Main types of devices based on GaAs and technology]

II. Легированный (**III**) GaAs *n*-типа проводимости с низкой плотностью дислокаций. Монокристаллы сильно легированного (10¹⁷—10¹⁸ см⁻³) GaAs, помимо высокой проводимости, должны обладать достаточно совершенной кристаллической структурой. Они используются в оптоэлектронике для изготовления инжекционных лазеров, свето- и фотодиодов, фотокатодов, являются материалом для генераторов СВЧ- и ТГц-колебаний.

По-прежнему, в промышленном производстве монокристаллов GaAs используются три метода выращивания:

– метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава слоем борного ангидрида (*Liquid Encapsulated Czochralski* — **LEC**);

– метод горизонтальной направленной кристаллизации в вариантах «по Бриджмену» (Horizontal Bridgman — **HB**) или «кристаллизации в движущемся градиенте температуры» (Horizontal Gradient Freeze — **HGF**);

– метод вертикальной направленной кристаллизации (**BHK**) в тех же двух вариантах (Vertical Bridgman — **VB** и Vertical Gradient Freeze — **VGF**).

Важнейшей особенностью метода LEC является то, что выращивание монокристалла осуществляется при достаточно больших осевых и радиальных градиентах температуры вблизи фронта кристаллизации, т. е. в области максимальной пластичности материала. Следствием роста кристалла при высоких градиентах температуры в технологии LEC является высокая плотность дислокаций $N_{\rm D}$. Типичные значения $N_{\rm D}$ в нелегированных монокристаллах составляют до $(1-\!\!-\!\!2)\cdot 10^5\,{\rm cm}^{-2}$ при диаметре слитков 100—200 мм. Материал LEC обладает более однородным распределением удельного сопротивления по площади пластины.

Материал, полученный методом ВНК, имеет более низкую плотность дислокаций. В отличие от СВЧ-приборов присутствие дислокаций в активных областях светоизлучающих структур нежелательно, поскольку приводит к быстрой деградации характеристик прибора. Следовательно, требование низкой плотности дислокаций является основным требованием к сильно легированному материалу, используемому в качестве подложки. На практике сложилась следующая градация: в производстве СД используются кристаллы с $N_{\rm D} < 5 \cdot 10^3$ —1 · 10⁴ см⁻², а в производстве лазеров — с $N_{\rm D} < 5 \cdot 10^2$ см⁻².

Особенностью производства оптоэлектронных приборов в сравнении с производством СВЧ ИС является то, что преобладающая часть себестоимости прибора приходится на операции, выполняемые после разделения структуры на отдельные чипы. Таким образом, в производстве оптоэлектронных приборов не столь актуально наращивание площади пластин. Вследствие этого в мировом производстве СД и лазеров до сих пор в больших объемах используются пластины диаметром до 100 мм, несмотря на то, что промышленностью освоено производство монокристаллов с низкой плотностью дислокаций диаметром 200 мм.

И LEC- и ВНК-методом возможно выращивать как ПП, так и ПИ GaAs-кристаллы. Важно отметить, что монокристаллы, выращенные ме-



Рис. 1. Развитие и прогноз рынка приборов на GaAs, млрд долл. [3] Fig. 1 World GaAs device market development and prediction, \$ bn [3]

Таблица 2

	Марка ФПУ						
Характеристики							
	IRnova320ER–LW IDCA	Irnova640 integral cooler DDCA	Irnova640–ER split cooler DDCA	АСТРОН-640КЯ20А89			
Формат матрицы фоточувствительного элемента	320 imes 256	640 imes 480	640 imes 512	640 imes 512			
Шаг матрицы, мкм	30	25	25	20			
Спектральный диапазон, мкм	7,5—9,0	7,5—9,0	7,5—9,0	8,3—8,7			
Максимум спектральной чувствительности, мкм	8,6	8,6	8,6	8,7			
Временна́я NETD, мК	25	35	30	30			
Кадровая частота, Гц	60	30	107	50			
Система охлаждения	Интегральный Стирлинг	Интегральный Стирлинг	Сплит-Стирлинг	Интегральный Стирлинг АСТРОН–МКС500.			

ИК-модули некоторых производителей с охлажадемыми ФПУ на квантовых ямах на GaAs [IR modules of some manufacturers with cooled GaAs quantum well photodetectors]

тодом ВНК, имеют более высокую себестоимость, чем выращенные методом LEC. Это обусловлено в 4—5 раз меньшей скоростью кристаллизации и исключением операции повторного затравления. Сравнивая совокупность характеристик, присущих различным методам выращивания, можно видеть, что для большинства СВЧ-применений предпочтительно (по крайней мере, экономически) использование LEC–GaAs, в то время как для изготовления СД, а также для всех оптоэлектронных применений использование GaAs, полученного методом ВНК, безальтернативно (табл. 2). Поэтому оба метода присутствуют на рынке, но с существенным преобладанием ВНК. Если в 2011 г. на рынке преобладал LEC–GaAs,



то в 2023 г. материал, полученный VGF-методом, как ожидается, составит 65 % (рис. 2).

Эпитаксия арсенида галлия

Приборы на основе GaAs получают методом эпитаксии металлоорганических соединений из газовой фазы (**MOCVD**–эпитаксии) или методом молекулярно–лучевой эпитаксии (**MЛЭ**) на подложку GaAs (рис. 3) [5, 6]. Всего в мире сегодня работают более 2500 реакторов для производства светодиодных структур общей стоимостью более 1 млрд дол. США. Для обеспечения их работы используется свыше 100 т галлия и мышьяка в год в



виде соединений высокой чистоты. Ожидается, что к 2025 г. количество реакторов вырастет более чем в 6 раз, что преимущественно обусловлено ростом лазерных СД и микро-СД. Оба метода обеспечивают получение структур с заданными профилями легирования в широком диапазоне концентрации легирующих примесей (10^{15} — $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ для структур n-типа проводимости и 10^{16} — 10^{20} см⁻³ для структур р-типа проводимости). Кроме того, они также позволяют получать трех- и четырехкомпонентные твердые растворы соединений *А*^{III}*B*^V с точностью контроля состава на уровне 1 %. Однако резкость профилей изменения состава и легирования для структур, выращенных методом МЛЭ, несколько лучше, чем для структур, выращенных методом MOCVD, и при оптимальных условиях составляет величину в 1—2 периода кристаллической решетки. В то же время технология MOCVD обеспечивает более высокие скорости роста слоев (до 5—10 мкм/ч) по сравнению с технологией МЛЭ (типичные скорости ~1 мкм/ч), а также свободна от проблемы постепенного опустошения источников металлов, характерной для технологии МЛЭ. Промышленный синтез лазерных гетероструктур методами МЛЭ и **MOCVD** в условиях промышленного производства осуществляется на многоподложечных установках, обеспечивающих высокую однородность параметров по площади структуры (не хуже 1-2% на 6 пластинах диаметром 76,2 мм), высокую воспроизводимость параметров структуры от процесса к процессу, низкую плотность дефектов. Последние достижения в развитии эпитаксиальных технологий позволяют создавать как резкие, так и плавные гетеропереходы с высокой воспроизводимостью параметров [3, 5].

Новые оптоэлектронные применения GaAs

Лазерные диоды (VCSEL и др.). Смартфон iPhoneX корпорации Apple — первый массовый потребительский прибор, в котором стала применяться технология распознавания лиц — ИК-СД сканирует лицо пользователя и строит 3D-модель. В iPhoneX 150-мм GaAs-подложки используются для изготовления VCSEL- и фотодетекторов, применяемых при распознавании лиц, и этот рынок будет расти (рис. 4, *a*).

Технология получения и обработки информации об удаленных объектах с помощью активных оптических систем (LiDAR — Light Identification Detection and Ranging — обнаружение, идентификация и определение дальности с помощью света) — ключевая технология, позволяющая создать 3D карту окрестностей для автономных транспортных средств и широких областей применения робототехники. В этом новом приложении используются высокомощные и крупногабаритные лазерные устройства на основе GaAs с «краевым излучени-





Fig. 4. Market dynamics and growth prediction for (a) VCSEL LEDs [6] and (*δ*) EEL LEDs [7]

ем» (EEL), которые, как предполагают, дадут большой импульс роста для рынка «фотонных» пластин GaAs (рис. 4, б).

Ожидается, что сектор ИК-СД на подложках GaAs также будет демонстрировать сильный рост, вплоть до 2025 г. ИК-СД на основе GaAs, используемые в медицинских датчиках артериального давления и сахара в крови, а также в датчиках для распознавания жестов в смартфонах и автомобилях являются заметными сегментами растущего рынка [6—10].

В дальнейшем при анализе сфер применения GaAs, для определенности, будем выделять традиционные СД видимого диапазона в отдельную категорию «светодиоды», а VCSEL-, EEL-, ИК- и др. СД будем относить к категории «оптоэлектроника»

Тепловизионные приборы с фотоприемными устройствами на квантовых ямах. Растущий спрос на ИК-системы, как военного, так и гражданского применения, определит рост мирового рынка тепловых камер в ближайшие годы. Рынок тепловых камер для военных и охранных применений, как предсказывают аналитики, превысит 2,4 млрд долл. США к 2023 г., вследствие возрастающих проблем безопасности. Значительное расширение областей применения ИК-систем коротковолнового ИК-диапазона спектра (0,9—1,7 мкм) привело к появлению охлаждаемых матричных фотоприемных устройств и на основе квантовых ям (QWIP) (рис. 5) [11, 14, 16].

В табл. 2 представлены ИК–модули некоторых зарубежных и отечественных производителей с охлаждаемыми фотоприемными устройствами (ФПУ) на квантовых ямах на GaAs.



Терагерцовая оптоэлектроника. ТГц–излучение — это электромагнитного излучения, спектр частот

Рис. 5. Развитие рынка ИК МФПУ на квантовых ямях в структурах GaAs и прогноз, (шт/г) [3] Fig. 5. GaAs IR photodetector market development and prediction (pcs/g) [3]



Рис. 6. Прогноз роста рынка подложек GaAs, 2019—2025 гг., млн долл. США [6]

Fig. 6. GaAs wafer market growth prediction for 2019—2025, \$ mln [6]

которого расположен между ИК- и миллиметровым диапазонами. Границы между этими видами излучения в разных источниках определяются по-разному. Для определенности примем, что ТГцдиапазон находится в пределах 0,1—10 ТГц (30— 3000 мкм), частично перекрываясь со средним ИК (2,5—50 мкм) и миллиметровым (30—300 ГГц, 1— 10 мм) диапазонами, а также включает в себя более узкие субмиллиметровый и субтерагерцовый диапазоны. Приборы, действующие в ТГц-диапазоне, приобретают все большее значение в разнообразных приложениях (например, в охранных, медицинских, астрофизика и др.).

Несмотря на то, что область ТГц-технологий в последние годы переживает бурное развитие, создание компактных высокочувствительных детекторов и генераторов ТГц-излучения по-прежнему представляет собой сложную научную задачу.

Развитие ТГц-технологий затруднено, поскольку их рабочие частоты лежат в диапазоне между традиционными радиочастотной и оптической областями электромагнитного спектра. При детектировании ТГц-излучения перестают действовать некоторые принципы работы фотонных и электронных устройств. Это излучение характеризуется малой энергией фотона (4 мэВ для излучения частотой 1 ТГц), и поэтому фотонные ТГц-устройства с квантовыми переходами могут работать только при пониженных температурах. Предельная частота работы электронных устройств определяется временем пролета электрона в активной области прибора, которая, в свою очередь, зависит от скорости носителей. Для гетероструктур на основе GaAs максимальная скорость пролета электронов активной области составляет порядка нескольких единиц 107 см/с, в то время как скорость плазменных волн в подзатворном канале транзистора на два порядка выше, что позволило разработать детекторы ТГц–излучения на основе GaAs.

ТГц-детекторы на барьерах Шотки GaAs. Структуры, основанные на барьерах Шотки, являются одними из основных элементов ТГцтехнологий. В отличие от обычных диодов на основе рп-перехода, диоды Шотки обладают существенно большим быстродействием, благодаря чему возможно их использование при частотах до нескольких терагерц. Диоды Шоттки обладают этим свойством вследствие того, что транспорт заряда в них обусловлен главным образом термоэмиссией электронов через энергетический барьер, возникающий в контакте металл—полупроводник. Как правило, такие приемники конструируются на основе диодов Шотки с балочными выводами, встроенными в антенны. Эпитаксиальный GaAs является наиболее часто используемым материалом для изготовления смесителей на основе планарных диодов Шотки [14].

ПГц-детекторы на основе полевых транзисторов GaAs. Еще одним широко используемым классом детекторов ТГц-излучения являются детекторы на основе полевых транзисторов (**FET** — *Field Effect Transistor*) на основе GaAs с высокой подвижностью электронов. Исток и сток такого транзистора связывает плоский канал, заполненный двумерным электронным газом, в котором могут распространяться плазменные волны ТГц-частоты. Нелинейные свойства плазменных возбуждений (волн электронной плотности) в наноразмерных полевых транзисторах делают возможным их отклик при частотах, значительно более высоких, чем граничная частота прибора, что обусловлено баллистическим транспортом электронов.

Эти приемники могут действовать в широком диапазоне температур, вплоть до комнатной температуры [15].

ПГц-детекторы на основе квантовых ям. Возможность детектирования ТГц-излучения приемниками на основе квантовых ям на структурах GaAs основана на использовании межподзонных переходов в периодических структурах GaAs на квантовых ямах — сверхрешетках. Эти структуры могут быть использованы как широкополосные ТГц-детекторы.

Сегодня рынок ТГц-техники находится в начальной стадии развития, поэтому невозможно точно сказать, какая доля произведенного GaAs будет приходиться на ТГц-применения. Однако, несомненно, что в среднесрочной перспективе она будет достаточно высока.

Развитие рынка GaAs до 2025 года

Для всего рынка пластин GaAs аналитики прогнозируют 10 % ежегодного прироста до 2025 г. Если говорить в финансовых терминах о рынке пластин GaAs, то ожидается, что рынок, составляющий в 2019 г. 200 млн долл. США, достигнет к 2025 г. 348 млн долл. США [12, 13]. Динамика роста рынка в USD приведена на рис. 6.

Производители GaAs в мире и в России и существующие бизнес-модели

Основными производителями изделий (слитков, пластин и эпитаксиальных слоев) GaAs являются следующие компании: Freiberger Compound Materials, AXT, Sumitomo Electric, China Crystal Technologies, Shenzhou Crystal Technology, Tianjin Jingming Electronic Materials, DOWA Electronics Materials, II–VI Incorporated, IQE Corporation и Wafer Technology. В области поставок объемных кристаллов GaAs Sumitomo Electric, Freiberger Composite Materials и AXT лидируют на рынке с общей долей рынка ~95 %.

В настоящее время монокристаллы арсенида галлия в России изготавливаются в АО «Гиредмет» (г. Москва, предприятие Росатома) методом LEC и в ООО «Лассард» (г. Обнинск) методом ВНК. В настоящее время в АО «Гиредмет» и в ООО «Лассард» осуществляются инвестиционные проекты, направленные на развитие технологии GaAs. Также в 2019 г. запущено производство гетероструктур на основе арсенида галлия. АО «Экран-оптические системы», опираясь на разработки Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова (ИФП) СО РАН, ввело в эксплуатацию установку молекулярно-лучевой эпитаксии [17]. В 2020 г. исследователи ИФП СО РАН подготовили к контрольно-доводочным испытаниям опытный образец комплекса научной аппаратуры для синтеза полупроводниковых структур на Международной космической станции. Для создания полупроводникового производства на орбите Земли реализуется проект «Экран», участники которого — ИФП СО РАН, ПАО «РКК «Энергия», ООО НПФ «Электрон» (г. Красноярск). Установка спроектирована так, чтобы синтез полупроводникового материала происходил автоматически. Установку для выращивания полупроводников планируется разместить на Международной космической станции за специальным экраном. Его можно представить, как диск из нержавеющей стали, двигающийся вместе со станцией с первой космической скоростью. В кильватере диска образуется сверхвысокий вакуум с характеристиками, недостижимыми в земных условиях. Поэтому предполагается, что «космические» полупроводниковые материалы во время синтеза будут защищены от попадания чужеродных атомов и, как следствие, практически бездефектны. Эти материалы могут использоваться, в частности, для производства солнечных батарей, которые востребованы, в том числе, на международной космической станции. Ученые предполагают, что КПД таких устройств будет выше, чем у аналогичных панелей полностью земного происхождения благодаря высокому качеству материала [18].

Поскольку новые приложения (лазерные и терагерцовые) диктуют очень высокие постоянно ужесточающиеся технические требования к пластинам GaAs, аналитики полагают, что метод ВНК в этом секторе будет главенствующим, а упомянутые игроки сохранят свое техническое преимущество, по



Рис. 7. Бизнес–карта производителей сликов, пластин, эпитаксиальных структур и приборов на GaAs [3] Fig. 7. GaAs ingot, wafer, epitaxial structure and device business card [3]

крайней мере, в течение еще 3—5 лет. Ожидается, что китайские поставщики пластин GaAs, такие как Violent Materials, которые захватили часть рынка СД от ведущих поставщиков, увеличат свою долю [3, 17].

Что касается производства эпитаксиальных структур GaAs и приборов на основе GaAs, то там существуют различные бизнес-модели (рис. 7). Рынок СД GaAs в основном вертикально интегрирован, с хорошо зарекомендовавшими себя интегрированными производителями устройств, такими как Osram, Sanan, Epistar и Changelight. За последние несколько лет сектор эпитаксиальных структур GaAs прошел через большую консолидацию, в результате чего осталось четыре основных игрока: IQE, VPEC, Sumitomo Chemicals (включая Sumitomo Chemical Advanced Technologies и SCOCS) и IntelliEPI.

Заключение

Основным двигателем развития рынка арсенида галлия становится фотоника. В средне– и долгосрочной перспективе мировые рынки пластин и эпитаксиальных структур GaAs будут расти.

В ближайшей перспективе необходимо учитывать последствия пандемии COVID. Это важно для оценки объемов производства GaAs, поскольку пока рынок тесно связан с разработками на рынке смартфонов. В работе [7] прогнозируется производство смартфонов 1,24 млрд штук на 2020 г. (снижение на 11,3 % в годовом исчислении). Однако, если предположить, что пандемия может быть как-то взята под контроль в 2021 г., общее производство смартфонов, вероятно, вырастет в следующем году.

Пока же очень вероятно, что после длительного периода роста рынок GaAs будет испытывать второй год подряд сокращение — GaAs в 2020 г. может снизиться на 11—12 % [19].

На данный момент российский рынок полупроводниковых соединений для развития фотоники и электронно-компонентной базы (GaAs и др.) имеет незначительный объем и в ближайшей перспективе не достигнет уровня, необходимого для появления конкурентоспособного отечественного производителя, даже при условии выполнения программ импортозамещения. В то же время существует понимание, что для создания современной электронной компонентной базы в России необходимо развивать производства исходных материалов.

Если говорить о направлениях развитии производства GaAs в России, куда должны быть приложены основные усилия, то в первую очередь необходимо развивать технологии ВНК-производства низкодислокационных монокристаллов и пластин GaAs для эпитаксии.

Библиографический список

1. Маянов Е. П., Князев С.Н., Наумов А. В. Рынок монокристаллов GaAs и тенденции развития // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 156—162. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-156-162

2. Марков А. В. Монокристаллы полупроводниковых соединений III–V: современное производство и перспективы его развития // Известия вузов. Физика. 2003. № 6. С. 5—11.

3. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Старцев В. В. Новые тенденции развития рынка приборов на арсениде галлия // Успехи прикладной физики. 2020. Т. 8, № 2. С. 136—147.

4. Хлудков С. С., Толбанов О. П., Вилисова М. Д., Прудаев И. А. Полупроводниковые приборы на основе арсенида галлия с глубокими примесными центрами / Под ред. О. П. Толбанова. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2016. 145 с.

5. Кищинский А. В. Широкополосные транзисторные усилители СВЧ–диапазона: смена поколений // Электроника: наука, технология, бизнес. 2010. № 2. С. 5—10.

6. GaAs wafer market growing at 15% CAGR to 2023, driven by photonics applications growing at 37%. URL: www.semiconductor-today.com/news_items/2018/jul/yole_240718.shtml (дата обращения: 23.10.2020).

7. GaAs Wafer & Epiwafer Market: RF, Photonics, LED и PV приложения. URL: https://www.i-micronews.com/products/ gaas-wafer-and-epiwafer-market-rf-photonics-led-and-pv-applications/?cn-reloaded=1 (дата обращения: 23.10.2020).

8. Dietrich C. P., Fiore A., Thompson M. G., Kamp M., Hofling S. GaAs integrated quantum photonics: Towards compact and multi–functional quantum photonic integrated circuits // Laser Photonics Rev. 2016. V. 10, Iss. 6. P. 1—25. DOI: 10.1002/lpor.201500321

9. GaAs Market Overview. URL: https://anysilicon.com/ gaas-market-overview-apple-changing-future/ (дата обращения: 23.10.2020).

10. Apple Is Changing GaAs Future. URL: https://compoundsemiconductor.net/article/104852/Apple_Is_Changing_GaAs_Future (дата обращения: 23.10.2020).

11. Yoon J., Jo S., Chun I. S., Jung I., Kim H.–S., Meitl M., Menard E., Li X., Coleman J. J., Paik U., Rogers J. A. GaAs photovoltaics and optoelectronics using releasable multilayer epitaxial assemblies // Nature. 2010. V. 465. P. 329—333. DOI: 10.1038/nature09054

12. How Will COVID-19 Affect GaAs Revenue. URL: https:// www.strategyanalytics.com/strategy-analytics/blogs/components/ advanced-semiconductors/advanced-semiconductors/2020/05/04/ how-will-covid-19-affect-gaas-revenue?slid=1066895&spg=8 (дата обращения: 23.10.2020).

13. GaAs wafer market growing at 10% CAGR to more than \$348m by 2025 // Semiconductor Today. Compounds & Advanced Silicon. 2020. V. 15, Iss. 5. P. 56—57. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2020/jun/yole-020620.shtml

14. Sizov F. THz radiation sensors // Opto-Electronics Review. 2010. V. 18, N 1. P. 10—36. DOI: 10.2478/s11772-009-0029-4

15. Sizov F., Rogalski A. THz detectors // Progress in Quantum Electronics. 2010. V. 34, Iss. 5. P. 278—347. DOI: 10.1016/j.pquantelec.2010.06.002

16. Стафеев В.И. Теллуриды кадмия–ртути: фотоприемники инфракрасноао диапазона, другие приборы. М.: ФГУП «НПО «Орион»», 2011. 204 с.

17. АО «Экран-оптические системы» запустило первое в России промпроизводство наногетероструктур на основе арсенида галлия. URL: http://www.ratm.ru/press-center/news/ao-ekranopticheskie-sistemy-zapustilo-pervoe-v-rossii-promproizvodstvonanogeterostruktur-na-osnove/ (дата обращения: 23.10.2020).

18. Новосибирские ученые изготовили опытный образец установки для выращивания полупроводников в космосе. URL: https://infopro54.ru/news/novosibirskie-uchenye-izgotoviliopytnyj-obrazec-ustanovki-dlya-vyrashhivaniya-poluprovodnikovv-kosmose/?utm_source=yxnews&utm_medium=desktop (дата обращения: 23.10.2020).

19. Smartphone production falls a record 16.7% year-on-year in Q2/2020 // Semiconductor Today. Compounds & Advanced Silicon. 2020. V. 15, Iss. 7. P. 76—77. URL: http://www.semiconductor-today. com/news_items/2020/aug/trendforce-260820.shtml

Статья поступила в редакцию 23 октября 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering.* 2020, vol. 23, no. 3, pp. 167—176. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-167-176

Photonic and terahertz applications as a next driver of gallium arsenide market

N. A. Kulchitsky¹, A. V. Naumov^{2,§}, V. V. Startsev²

¹ Joint–Stock Company "Scientific and Production Association "Orion" (JSC "SPA "Orion"), 9 Kosinskaya Str., Moscow 111538, Russia

² Astrohn Technology Ltd., 1 Parkovaya Str., Lytkarino, Moscow Region 140080, Russia

Abstract. Analysis of current GaAs and related device market initiated in a number of earlier works has been continued. Binary semiconductor GaAs compound is a conventional MW electronics material. Until recently GaAs based HF ICs for mobile phones were among the most rapidly growing segments of GaAs market. However the GaAs market development trend is changing. Photonics and TeraHertz engineering are becoming the new world GaAs market drivers. This means that the current emphasize of GaAs single crystal technologies will shift toward vertical directional crystallization of "optoelectronic quality" crystals. In the medium and longer terms the world GaAs wafer and epitaxial structure markets will continue growing. In the shorter term we all will have to take into account COVID epidemic consequences. Still the GaAs market is closely related to Smartphone market novelties. Quite probably after a long growth period the GaAs market will keep on shrinking for the second consecutive year: GaAs production may decline by 11–12 % in 2020. Assuming that the epidemic will be somehow taken under control in 2021 the overall Smartphone production can probably be expected to grow starting from 2021.

Currently the Russian market of semiconductor compounds for photonics and electronic components (GaAs etc.) is but moderate and in predictable terms is not expected to achieve a level that is required for the emergence of a competitive domestic manufacturer, even though all importation replacement programs are accomplished. Meanwhile there is understanding that developing an advanced electronic components industry in Russia requires larger production of source materials.

Keywords: gallium arsenide, Czochralski method, vertical directional crystallization, epitaxial GaAs wafers, market, prices, demand, consumption

References

1. Majanov E. P., Kniazev S. N., Naumov A. V. GaAs single crystals market: development trends. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* = Materials of Electronics Engineering, 2016, vol. 19, no. 3, pp. 156—162. (In Russ). DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-156-162

2. Markov A. V. Single crystals of semiconductor compounds III-V: modern production and prospects for its development. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2003, no. 6, pp. 5—11. (In Russ.)

3. Kulchitsky N. A., Naumov A. V., Startsev V. V. New trends in the development of the gallium arsenide devices market. *Adv. Appl. Phys.*, 2020, vol. 8, no. 2, pp. 136—147. (In Russ.)

4. Khludkov S. S., Tolbanov O. P., Vilisova M. D., Prudaev I. A. Poluprovodnikovye pribory na osnove arsenida galliya s glubokimi primesnymi tsentrami [Semiconductor devices based on gallium arsenide with deep impurity centers]. Tomsk: Izdatel'skii Dom Tomskogo gosudarstvennogo universiteta, 2016, 145 p. (In Russ.)

5. Kishchinskii A. V. Broadband transistor amplifiers of the microwave range: the generation change. *Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes, 2010, no. 2, pp. 5—10. (In Russ.)*

6. GaAs wafer market growing at 15% CAGR to 2023, driven by photonics applications growing at 37%. URL: www.semiconductor-today.com/news_items/2018/jul/yole_240718.shtml (accessed: 23.10.2020).

7. GaAs Wafer & Epiwafer Market: RF, Photonics, LED и PV приложения. URL: https://www.i-micronews.com/products/ gaas-wafer-and-epiwafer-market-rf-photonics-led-and-pv-applications/?cn-reloaded=1 (accessed: 23.10.2020).

8. Dietrich C. P., Fiore A., Thompson M. G., Kamp M., Höfling S. GaAs integrated quantum photonics: Towards compact and multi–functional quantum photonic integrated circuits. *Laser Photonics Rev.*, 2016, vol. 10, no. 6, pp. 870–894. DOI: 10.1002/lpor.201500321

9. GaAs Market Overview URL: https://anysilicon.com/gaasmarket-overview-apple-changing-future/ (accessed: 23.10.2020).

10. Apple Is Changing GaAs Future. URL: https://compoundsemiconductor.net/article/104852/Apple_Is_Changing_GaAs_Future (accessed: 23.10.2020).

11. Yoon J., Jo S., Chun I. S., Jung I., Kim H.–S., Meitl M., Menard E., Li X., Coleman J. J., Paik U., Rogers J. A. GaAs photovoltaics and optoelectronics using releasable multilayer epitaxial assemblies. *Nature*, 2010, vol. 465, pp. 329—333. DOI: 10.1038/nature09054 12. How Will COVID–19 Affect GaAs Revenue. URL: https:// www.strategyanalytics.com/strategy-analytics/blogs/components/ advanced-semiconductors/advanced-semiconductors/2020/05/04/ how-will-covid-19-affect-gaas-revenue?slid=1066895&spg=8 (accessed: 23.10.2020).

13. GaAs wafer market growing at 10% CAGR to more than \$348m by 2025. *Semiconductor Today. Compounds & Advanced Silicon*, 2020, vol. 15, no. 5, pp. 56—57. URL: http://www.semiconductortoday.com/news_items/2020/jun/yole-020620.shtml

14. Sizov F. THz radiation sensors. Opto-Electronics Rev., 2010, vol. 18, no. 1, pp. 10—36. DOI: 10.2478/s11772-009-0029-4

15. Sizov F., Rogalski A. THz detectors // Progress in Quantum Electronics, 2010, vol. 34, no. 5, pp. 278—347. DOI: 10.1016/j.pquan-telec.2010.06.002

16. Stafeev V. I. *Telluridy kadmiya–rtuti: fotopriemniki infrakrasnoao diapazona, drugie pribory* [Cadmium–mercury tellurides: infrared photodetectors, other devices]. Moscow: FGUP «NPO "Orion"», 2011, 204 p. (In Russ.)

17. JSC "Screen-optical systems" launched the first industrial production of nanoheterostructures based on gallium arsenide in Russia. URL: http://www.ratm.ru/press-center/news/ao-ekranopticheskie-sistemy-zapustilo-pervoe-v-rossii-promproizvodstvonanogeterostruktur-na-osnove/ (accessed: 23.10.2020). (In Russ.)

18. Novosibirsk scientists have made a prototype installation for growing semiconductors in space. URL: https://infopro54. ru/news/novosibirskie-uchenye-izgotovili-opytnyj-obrazec-ustanovki-dlya-vyrashhivaniya-poluprovodnikov-v-kosmose/?utm_ source=yxnews&utm_medium=desktop_(accessed: 23.10.2020). (In Russ.)

19. Smartphone production falls a record 16.7% year–on–year in Q2/2020. *Semiconductor Today. Compounds & Advanced Silicon*, 2020, vol. 15, no. 7, pp. 76—77. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2020/aug/trendforce-260820.shtml

Received October 23, 2020

Information about authors:

Nikolay A. Kulchitskiy¹: Dr. Sci. (Eng.), Chief Specialist (n.kulchitsky@gmail.com); Arkady V. Naumov^{2,§}: Analytical Engineer (naumov_arkadii@mail.ru); Vadim V. Startsev²: Chief Designer

§ Corresponding author

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 177—185. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-177-185

УДК 621.315.671.5

Особенности механизма люминесценции и эффективного запасания энергии в монокристаллах Lu₂SiO₅:Ce³⁺

© 2020 г. В. А. Теджетов^{1,§}, А. В. Подкопаев², А. А. Сысоев²

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

² АО «Научно-исследовательский институт «Полюс» имени М. Ф. Стельмаха» ул. Введенского, д. 3, корп. 1, Москва, 117342, Россия

Аннотация. Развитие физики высоких энергий и медицины вызвало потребность в тяжелых сцинтилляционных материалах, обладающих высоким сечением полного поглощения, гамма-квантов, высоким квантовым выходом и быстродействием. Силикат лютеция, легированный церием Lu₂SiO₅: Ce³⁺ (LSO), характеризуется высокой плотностью, большим эффективным атомным номером и квантовым выходом, что приводит к малой радиационной длине и высокой конверсионной эффективности. Приведены результаты спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов LSO, полученных модифицированным методом Мусатова. Спектры поглощения демонстрируют фундаментальный край собственного поглощения матрицы Lu₂SiO₅ ~ 200 нм и четыре примесные полосы активатора Ce³⁺ в диапазоне 250—375 нм. Ширина запрещенной зоны составила от 6,19 до 6,29 эВ в зависимости от направления оптического луча. Подтверждено, что примесные полосы поглощения соответствуют оптическим переходам в ионах активатора Ce³⁺, расположенных в двух кристаллографически неэквивалентных позициях Ce^I и Ce^{II}. Оценены силы осциллятора для оптических переходов в ионе Ce³⁺. Спектры ФЛ, возбужденной УФ лазерными импульсами с энергией фотона 3,49 эВ, характеризуются тремя полосами: ~2,96, ~3,13 эВ (Ce^I) и ~2,70 эВ (Ce^{II}). Методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ) исследована энергетическая структура электронных ловушек в LSO при экспозиции кристаллов УФ источниками с различными спектральными и энергетическими характеристиками. Показано, что все полученные кривые ТСЛ характеризуются, по меньшей мере, двумя максимумами: при 345 и 400 К, с соотношением интенсивности 4: 1, за которые ответственны электронные ловушки глубиной 0,92—0,96 и 1,12—1,18 эВ. При экспозиции LSO наиболее мощным излучением ртутной лампы высокого давления впервые обнаружены ловушки, характеризующиеся глубиной 0.88 эВ. Построена модель энергетической структуры LSO. Установлено, что механизм люминесценции в исследуемом материале является более сложным, чем исключительно внутрицентровый. Показано, что при значительных энергиях возбуждения может происходить ионизация hva + Ce³⁺ = Ce⁴⁺ + e⁻. Сделано предположение, что в процессах запасания энергии возбуждения участвует не только активатор Се, но и зона проводимости, а также ловушечные состояния, локализованные вблизи нее.

Ключевые слова: спектроскопия оптического поглощения, фотолюминесценция, Lu_2SiO_5 : Ce^{3+} , метод Мусатова

Введение

В последние два десятилетия в связи с быстрым развитием физики высоких энергий и медицины возникла потребность в тяжелых сцинтилляционных материалах, обладающих высоким сечением полного поглощения, гамма-квантов, высоким квантовым выходом и быстродействием. Силикат лютеция, легированный церием Lu_2SiO_5 : Ce³⁺ (LSO), является кристаллическим сцинтиллятором с крайне удачным сочетанием физических и люминесцент-

Теджетов Валентин Алексеевич^{1,§} — ведущий инженер – программист, , e-mail: vtedzhetov@imet.ac.ru; Подкопаев Алексей Викторович² — начальник сектора; Сысоев Александр Александрович² — ведущий специалист, e-mail: leksys_misis@ mail.ru

§ Автор для переписки

ных свойств. LSO обладает высокой плотностью, большим эффективным атомным номером и квантовым выходом, что приводит к малой радиационной длине и высокой конверсионной эффективности [1-5]. Максимум люминесценции LSO приходится на область длин волн ~420 нм, что дает хорошее согласование со спектральной характеристикой фотоэлектронных умножителей, применяемых в настоящее время в сцинтилляционных детекторах. Потенциально этот материал способен заменить NaI : Tl⁺, являющийся на данный момент основным сцинтилляционным материалом. Существенным недостатком LSO, по-прежнему, является послесвечение, ухудшающее временное разрешение детекторов и ограничивающее применение этого материала. Согласно теории люминесценции кристаллических материалов. явление послесвечения связано с участием в люминесцентном процессе электронных ловушек — дефектов, образующих в запрещенной зоне метастабильные уровни, способные безызлучательно захватывать электроны и высвобождать их через длительное время [6]. Разработаны модели фосфоресценции LSO с участием [7, 8] и без участия [9, 10] зоны проводимости, однако, исчерпывающего механизма фосфоресцентных переходов на сегодня не представлено.

Монокристаллы LSO относятся к низшей категории, моноклинной сингонии (точечная группа симметрии — 2/*m*, пространственная группа симметрии — C2/*c*). В кристаллической решетке LSO существует два положения для ионов Lu³⁺:

 ион Lu^I окружен семью ионами кислорода (координационный полиэдр — семивершинник);

 ион Lu^{II} — шестью ионами кислорода, образующими искаженный октаэдр.

Чистый Lu₂SiO₅ обладает заурядными люминесцентными свойствами, поэтому для получения интенсивной и быстрой люминесценции, применяемой в детектировании частиц высоких энергий, материал легируется активатором Ce³⁺. При легировании Ce³⁺ замещает ионы Lu³⁺ и, следовательно, также может оказаться в двух положениях. Элементы Lu и Ce расположены в противоположных концах ряда лантаноидов, поэтому их ионные радиусы существенно отличаются — 0,086 нм (Lu³⁺) и 0,102 нм (Ce³⁺). При замещении ионы Ce³⁺ с большей вероятностью локализуются в позициях первого типа, так как при этом происходит меньшая относительная деформация решетки [11].

Ниже представлены результаты, являющиеся этапом исследований, выполняемых авторами, цель которых — изучение механизмов эффективного запасания энергии оптического возбуждения и выявление эффектов, которые позволят управлять люминесцентными свойствами диэлектрических материалов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов.

Методика

Исследованные в работе монокристаллы LSO оптического качества были выращены модифицированным методом Мусатова в направлении, перпендикулярном к плоскости (311), без вращения, что обеспечивает получение более совершенных кристаллов [12, 13]. Исследования проводились на образцах пластинчатой ($2 \times 10 \times 10$ мм, поглощение) и кубической ($10 \times 10 \times 10$ мм, ФЛ и ТСЛ) формы, с гранями, ориентированными по кристаллографическим плоскостям (311) и (001).

Для изучения оптико-люминесцентных свойств и установления механизма люминесценции применяли методы спектроскопии поглощения и фотолюминесценции (ФЛ), а также термостимулированной люминесценции (ТСЛ) с использованием экспозиции различными источниками ультрафиолетового (УФ) излучения.

Исследования методом спектроскопии оптического поглощения выполняли на спектрофотометре UV–Vis–NIR Cary 5000 Varian (AgilentTech.) в диапазоне длин волн 180—800 нм при комнатной температуре.

Спектры ФЛ получали, применяя оригинальную методику [14], с использованием монохроматора МДР–23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ100, установленных ортогонально к возбуждающему лазерному лучу. Люминесценцию возбуждали УФ–лазером на основе YAG : Nd ЛТИ–345, позволяющим генерировать световые импульсы с энергией фотонов $hv_0 = 3,49$ эВ.

Кривые ТСЛ измеряли при помощи вакуумной установки на основе ВУП–5 в диапазоне температур 125—570 К при возбуждении дейтериевой (ДДС30) и ртутной (ДРЛ400) лампами с временем экспозиции 10, 15, 20 и 30 мин и постоянной скоростью нагрева (4,5, 6,5, 7, 8 и 10 К/мин). Термолюминесцентное свечение регистрировали с использованием светофильтра СЗС–22 (область пропускания 400— 600 нм) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ100. Подробное описание этой методики представлено в работе [15].

Результаты и их обсуждение

Оптико-люминесцентные свойства. Спектры оптического пропускания пластинчатых образцов LSO (рис. 1) демонстрируют стабильно высокое пропускание в видимом и ИК-диапазоне длин волн (>400 нм), которое подтверждает оптическое качество монокристаллов, и уменьшение пропускания в УФ-области спектра, характерное для поглощения кристаллической матрицы Lu_2SiO_5 и активатора Ce³⁺. Линейная аппроксимация края собственного поглощения позволила рассчитать ширину запрещенной зоны E_g , которая в зависимости от ориен-

- Рис. 1. Спектры пропускания LSO, измеренные для пластин различной ориентации. Вставка — линейная аппроксимация края собственного поглощения
- Fig. 1. LSO transmission spectra measured for wafers of different orientations. Inset is linear approximation of the intrinsic absorption edge



Рис. 2. Спектры поглощения (синяя кривая) и ФЛ (красная), возбуждаемой третьей гармоникой лазера YAG : Nd (3,49 эВ), полученные на образцах LSO пластинчатой (001) и кубической (001)/(311) формы соответственно. Полосы поглощения и ФЛ Се³⁺ гауссовой формы (зеленая кривая)

Fig. 2. Absorption (blue curve) and PL (red) spectra excited by the third harmonic of a YAG : Nd laser (3.49 eV), obtained on LSO samples of plate (001) and cubic (001)/ (311) shapes, respectively. Gaussian absorption and PL bands of Ce³⁺ (green curve)

тации образцов составила 6,22 эВ (001), 6,19 эВ (311) и 6,26 эВ (неориентированные образцы) при $\Delta E_g = \pm 0,005$ эВ, что хорошо согласуется с литературными данными [16, 17].

Для анализа активаторных полос поглощения при 200—400 нм спектры пропускания были преобразованы в спектры поглощения (рис. 2). При этом использовали хорошо известный закон Бугера— Ламберта—Бера (Beer—Lambert—Bouguer Law) (1) и соотношение между длиной волны λ и энергией фотона hv (2):

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\alpha l],\tag{1}$$

$$hv = \frac{hc}{\lambda},\tag{2}$$

где *I*₀, *I* — интенсивности падающего и прошедшего света соответственно; α — коэффициент опти-

Таблица 1

Грань поглощения	Центр тяжести полосы поглощения, эВ (Δhv _{ai} ~ 0,02 эВ)				Грань	Центр тяжест	ги полосы люми (Δhν _{ei} ~ 0,03 эВ	несценции, эВ)			
	hv_{a1}	hv_{a2}	hv_{a3}	hv_{a4}	испускания	$h v_{e1}$	$h u_{e2}$	$h u_{e3}$			
(001)	3,47	2 7 9	4,20	4,70	(311)	2,69	2,95	3,13			
(001)		3,72				2,72	2,97	3,12			
(211)	2 47	274	4.90	4.70	(001)	2,68	2,95	3,12			
(311)	3,47 3,74	0,11 0,14	5,74	4,20	4,20	4,20	4,70		2,71	2,98	3,13
	3,47	3,78	4.80	4.70	(001)	2,72	2,97	3,12			
_			4,20	4,70	(311)	2,69	2,96	3,13			

Результаты Гаусс–анализа полос поглощения и люминесценции Ce³⁺ в LSO [Results of Gaussian analysis of absorption and luminescence bands of Ce³⁺ in LSO]



280

300

320

340

360

Температура, К

- Рис. 3. Кривые ТСЛ LSO, полученные после экспозиции дейтериевой лампой с разным временем экспозиции (4, 10, 15, 20 мин), при скорости нагрева 7 К/мин. Вставка — пропорциональный рост интенсивности термолюминесцентных пиков при увеличении времени экспозиции
- Fig. 3. Curves of thermally stimulated luminescence of LSO obtained after exposure to a deuterium lamp with different exposure times (4, 10, 15, 20 min) at a heating rate of 7 K/min. Insert is proportional increase in the intensity of thermoluminescent peaks with increasing exposure time
- Рис. 4. Кривые ТСЛ LSO, полученные после облучения ртутной и дейтериевой лампой
- Fig. 4. Curves of thermostimulated luminescence of LSO obtained after irradiation with a mercury and deuterium lamp

440

400

380

420

ческого поглощения среды; *l* — толщина образца; *h* — постоянная Планка; v — частота излучения; *c* — скорость света в вакууме.

Спектры ФЛ (рис. 2) образцов LSO кубической формы в разной ориентации (здесь и далее: (грань возбуждения)/(грань люминесцентного отклика)) были получены преобразованием зависимостей $I(\lambda)$ в I(hv) с использованием формулы (3) для выполнения условия сохранения лучистого потока $dF = Idhv = Id\lambda$:

$$I(hv) = I(\lambda) \frac{\lambda^2}{c}.$$
 (3)

Аппроксимация спектров поглощения и ФЛ функцией Гаусса позволила идентифицировать четыре полосы поглощения и три полосы люминесценции, положение которых (табл. 1) в зависимости от ориентации образца практически не изменяется (находится в пределах погрешности измерения). Полосы поглощения соответствуют оптическим переходам в ионах Ce³⁺ [16, 17], расположенных в двух кристаллографически неэквивалентных позициях: Ce¹ (при 3,47, 4,2 и 4,7 эВ) и Ce^{II} (при 3,74 эВ). Спектры ФЛ демонстрируют полосы при ~2,96 и ~3,13 эВ (приписываемые Ce¹) и полосу при ~2,70 эВ (приписываемую Ce^I), упоминаемые в работах [17—19].

Термостимулированная люминесценция. Из спектральных характеристик поглощения Ce³⁺ в LSO следует, что для эффективного запасания энергии возбуждения возможно использование газоразрядных ламп с УФ–спектром излучения, а положение полос люминесценции позволяет фиксировать термолюминесцентное свечение, используя достаточно простую аппаратуру — оптические стекла и фотоэлектронный умножитель.

В методе ТСЛ величина скорости нагрева µ образца оказывает существенное влияние на регистрируемые кривые, поэтому были проведены эксперименты при различных значениях µ. Данные, полученные при скорости нагрева 4 К/мин характеризуются низким соотношением сигнал-шум, что существенно затрудняет их обработку. При скоростях нагрева выше 10 К/мин наблюдается термическое разрушение образцов, о чем свидетельствует появление на кривых ТСЛ вспышек, обусловленных триболюминесценцией. Скорость нагрева 7 К/мин позволяет получать достаточно интенсивные кривые без разрушения образцов.

Экспериментальные зависимости, полученные после экспозиции дейтериевой лампой (рис. 3) при различном времени экспозиции τ_{asc} демонстрируют два максимума термовысвечивания: при ~403 К (I) и ~345 К (II), достаточно хорошо изученные [9, 17]. Как и в работах [9, 17] в низкотемпературном интервале (100—300 К) термолюминесценция не обнаружена. Интенсивности пиков I и II находятся в соотношении 1:4 и пропорционально возрастают при увеличении времени экспозиции с 4 до 20 мин (см. рис. 3, вставка). При этом структура и положение максимумов существенно не изменяются. Использование для экспозиции ртутной лампы приводит к появлению на кривых ТСЛ (рис. 4) дополнительного пика интенсивности, соответствующего температуре 300 К (III), не упоминаемого ранее в литературе.

Полученные кривые были аппроксимированы ассиметричной функцией Гаусса:

$$y = y_0 + \frac{\sqrt{2}A}{\sqrt{\pi}(w_1 + w_2)} \exp\left[-\frac{(x - x_c)^2}{2w_{1,2}^2}\right],$$
 (4)

Для расчета параметров электронных ловушек (ЭЛ) использовали метод анализа полного профиля термолюминесцентной кривой, основанный на линейной аппроксимации зависимости интенсивности излучения I(T), обусловленного опустошением электронных ловушек в координатах $\ln[I(T)/S(T)]$ — 1/T:

$$\ln\frac{I(T)}{n^l} = -\frac{E_i}{kT} + \ln\frac{s}{\mu},\tag{5}$$

где n^l — количество заполненных ЭЛ, пропорциональное площади S(T), занимаемой высокотемпературной частью кривой; E_i — глубина или энергия активации ЭЛ; s — частотный фактор. Результаты расчета приведены в табл. 2 в сравнении с литературными данными.

Таблица 2

Параметры электронных ловушек в LSO [Parameters of electronic traps in LSO]

УФ-источник	Пин	Эксперимент			Источник [9, 17]	
экспозиции	Шик	$T_{ m max}$, K	E_i , эВ	ln (s, Гц)	E_i , эВ	ln (s, Гц)
D–лампа,	Ι	403±4	$1{,}18\pm0{,}04$	$30,9\pm0,7$	1,17, 1,45	30,5, 29,5
(20 мин, 6,5 К/мин)	II	344±3	$0,92\pm0,02$	$28{,}4\pm1{,}0$	0,98, 1,21	29,3, 32,4
	Ι	400±1	$1,\!12\pm0,\!03$	$30,7\pm0,2$	1,17, 1,45	30,5, 29,5
Нд–лампа (4—7 мин, 7 К/мин)	II	345±2	$0,96\pm0,04$	$30,0\pm1,6$	0,98, 1,21	29,3, 32,4
	III	298±3	$0,88\pm0,01$	$32,2 \pm 0,3$		

В LSO электронные состояния последней валентной зоны и первой зоны проводимости принадлежат 2p и 5d оболочкам ионов O^{2-} и Lu^{2+} соответственно. Поэтому колебания Е_g, полученной из положения края собственного поглощения, главным образом, обусловлены анизотропией плотности электронных состояний анион-катионных пар O²⁻ и Lu³⁺ в кристаллической матрице, расстояния между которыми в зависимости от направления составляют от 0,216 до 0,262 нм [20]. Анизотропия энергии квантов поглощения hv_{a1-a4} и квантов излучения hv_{e1-e3} , согласно теории внутрицентровых излучательных переходов [21], также определяется кристаллическим окружением иона Ce³⁺. Однако для определения такой взаимосвязи требуется постановка экспериментов при низких температурах (менее 100 К). обеспечивающих малую погрешность определения параметров спектральных полос.

Полное поглощение оптического перехода связано с концентрацией поглощающих центров *N*, коэффициентом преломления *n* и силой осциллятора *f* посредством формулы Смакулы [6]:

$$N(\text{cm}^{-3}) = 0.821 \cdot 10^{17} \frac{n}{\left(n^2 + 2\right)^2} \frac{1}{f} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \alpha_{\max} w, \quad (6)$$

где а — коэффициент поглощения, в см⁻¹; E — энергия фотона, в эВ; а_{max} — максимум поглощения; w полуширина полосы. Следовательно, уравнение (6) может быть преобразовано для расчета сил осциллятора оптических переходов в ионе Ce³⁺:

$$f = 0.87 \cdot 10^{17} \frac{n}{\left(n^2 + 2\right)^2} \frac{1}{N(\text{cm}^{-3})} \alpha_{\text{max}} (\text{cm}^{-1}) w (\text{BB}).$$
(7)

Поскольку при введении в LSO церий способен занимать две кристаллографически неэквивалентные позиции, то для расчета сил осцилляторов четырех полос поглощения, описанных выше, следует провести расчет концентрации ионов в позициях Ce^{I} и Ce^{II} . Молекулярная масса Lu_2SiO_5 составляет

458,017 а.е.м (7,60308 · 10^{-22} кг), а плотность 7,42 г/см³, что позволяет получить элементарный объем, содержащий две неэквивалентные позиции, которые могут быть заняты церием, $V_{3л} = 1,025 \times 10^{-22}$ см³. Концентрация Се в кристаллической решетке можно вычислить как произведение концентрации Се в расплаве (0,2 % (ат.)) и коэффициента распределения (0,22), что дает в результате 0,044 % (ат.). Из работы [22] следует, что Се с большей вероятностью локализуется в семикоординационных позицилах (Ce^{II}) при соотношении концентраций [Ce^{II}] = 4,11. Используя эти значе-

ния, а также величину $V_{_{2Л}}$, получаем концентрации Се в двух неэквивалентных позициях кристаллической решетки: $[Ce^{I}] = 3,45 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-3}$ и $[Ce^{II}] = 0,84 \times$ $\times 10^{-18} \text{ см}^{-3}$. Для расчета сил осцилляторов использовали показатель преломления LSO (n = 1,82 [23]) и спектральные параметры четырех полученных пиков поглощения (см. табл. 1). Значения f (табл. 3), полученные для длинноволновых и наиболее интенсивных пиков, характеризующих оптические переходы внутри Ce^I (a1) и Ce^{II} (a2), хорошо согласуются с литературными данными [16]. Установлено наличие анизотропии параметра f, однако, ее исследование требует более высокой точности определения полуширины полос поглощения.

Спектральные характеристики излучения УФисточников, использованных в данной работе для экспозиции в методике ТСЛ, имеют существенные отличия. Так, дейтериевая лампа низкого давления имеет сплошной УФ-спектр, интенсивность которого монотонно убывает по мере уменьшения длины волны, а сила излучения составляет 1,8 мВт/ср. Для ртутной лампы высокого давления характерны интенсивные линии в УФ-области спектра с энергиями фотонов вплоть до 6,5 эВ и сила излучения 310 мВт/ср. Таким образом, излучение ртутной лампы может, основываясь на данных спектроскопии поглощения LSO, обеспечивать не только возбуждение активатора, но и приводить к ионизации Се³⁺ с выходом электронов в зону проводимости $(hv_a + Ce^{3+} = Ce^{4+} + e^{-})$, и к переходам зона-зона, сопровождающимся образованием электроннодырочных пар. Анализ данных ТСЛ, полученных при использовании таких источников УФизлучения, позволяет предположить, что ловушки ответственные за наблюдаемые максимумы, имеют разное происхождение. Действительно, ловушки I и II типа, которые выявлены во всех экспериментах, связаны с центром люминесценции Се³⁺ или объектами, ассоциированными с ним, в то время как ловушки III типа, термолюминесценция которых наблюдается только при экспозиции ртутной лам-

Таблица 3

неэквивалентные позиции, которые могут быть заняты церием, $V_{_{\Im\Pi}} = 1,025 \times$ х 10^{-22} см³. Концентрация Се в кристаллической решетке можно вычислить боторта стальные по формуле Смакулы [Oscillator strengths for optical transitions in Ce³⁺ in LSO, calculated by the Smakula formula]

Центр полосы поглощения,	ентр полосы Силы осцилляторов <i>f</i> поглощательных пере- ходов (Δ <i>f</i> < 0,0001, если не указано иное)					
эB	(001)	$(31\overline{1})$		[16]		
3,47 (a 1)	0,0146	$0,0156 \pm 0,0001$	0,0162	0,0145		
3,72—3,78 (a 2)	0,0049	0,0032	$0,0041 \pm 0,0002$	0,004		
4,20 (a 3)	0,0110	0,0086	0,0082	0,0035		
4,70 (a 4)	$0,0072 \pm 0,0009$	$0,0072 \pm 0,0002$	$0,0082 \pm 0,0004$	0,0035		



Рис. 5. Возможная энергетическая схема люминесцентных переходов в монокристаллическом LSO. Вертикальные стрелки соответствуют излучательные (сплошная) и безызлучательные (пунктир) электронные переходы

Fig. 5. Possible energy diagram of luminescent transitions in single–crystal LSO. Vertical arrows correspond to radiative (solid) and nonradiative (dashed) electronic transitions

пой, по всей видимости, связаны с состояниями, локализованными вблизи зоны проводимости LSO. В любом случае изучение природы обнаруженных электронных ловушек является предметом дальнейших исследований. Максимумы при температурах выше 400 К [9, 17] в исследованных кристаллах не обнаружены, вследствие того, что их наблюдение возможно только при использовании высокоэнергетического излучения (рентгеновского или гамма).

Сопоставление полученных результатов спектроскопии поглощения и ФЛ, с данными ТСЛ позволяет, используя результаты работ [8, 20], построить схему энергетических уровней, определяющих механизм люминесценции в монокристаллическом LSO (рис. 5). Поглощение квантов с энергиями 3,47-4.70 эВ осуществляется в ионе Се³⁺ за счет электронных переходов между дублетами 4f (основного) и 5d (возбужденного состояния). При увеличении энергии возбуждающих квантов, вплоть до 5,83 эВ, происходит ионизация центра люминесценции до состояния Се⁴⁺ и переход электрона в зону проводимости. Далее возможен захват электронов как на ловушках, локализованных вблизи дна зоны проводимости (III), так и на ловушках, ассоциированных с Се³⁺ (I, II). Конечной стадии люминесцентного процесса в LSO предшествуют высвобождение электронов из ловушек и безызлучательные переходы электронов из зоны проводимости и верхних 5d уровней иона Ce³⁺ на нижний 5d уровень. Испускание фотонов соответствует электронным переходам с 5d уровней на 4f дублет основного состояния с энергиями 2,96, 3,12 эВ (Се^I) и 2,70 эВ (Се^{II}). Таким образом можно заключить, что механизм ФЛ в LSO не является исключительно внутримолекулярным, а в процессах запасания энергии возбуждения участвует зона проводимости и ловушечные состояния, локализованные вблизи нее.

Заключение

Исследованы спектральные характеристики примеси-активатора Ce³⁺ в монокристаллах LSO, полученных модифицированным методом Мусатова. Для ширины запрещенной зоны установлена зависимость от направления оптического луча в кристалле, обусловленная кристаллической анизотропией. Для центров тяжести примесных полос поглощения и люминесценции Ce³⁺ анизотропия не обнаружена. Методом ТСЛ определены параметры электронных ловушек, участвующих в фосфоресценции. Впервые обнаружены ловушки, характеризующиеся глубиной 0,88 эВ, которые вносят вклад в термолюминесцентный процесс при экспозиции кристаллов более интен-

сивным излучением ртутной лампы высокого давления. На основе полученных в работе данных построена модель энергетической структуры уровней, определяющих люминесцентные процессы в LSO.

Библиографический список

 $1. \ Huber J. S., Moses W. W., Andreaco M. S., Petterson O. A LSO scintillator array for a pet detector module with depth of interaction measurement // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2001. V. 48. P. 684—688. DOI: 10.1109/TNS.2003.812449$

2. Kapusta M., Moszyński M., Balcerzyk M., Braziewicz J., Wolski D., Pawelke J., Klamra W. Comparison of the scintillation properties of LSO:Ce manufactured by different laboratories and of LGSO:Ce // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2000. V. 47, Iss. 4. P. 1. P. 1341—1345. DOI: 10.1109/23.872975

3. Melcher C. L., Eriksson L. A., Aykac M., Bauer F., Williams C., Loope M., Schmand M. Current and future use of LSO: Ce scintillators in pet // NATO Security through Science. Series B: Physics and Biophysics. 2006. P. 243—257. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_10

4. Dorenbos P. Directions in scintillation materials research // NATO Security through Science. Series B: Physics and Biophysics. 2006. P. 191—207. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_8

5. Valais I., David S., Michail C., Konstantinidis A., Kandarakis I., Panayiotakis G. S. Investigation of luminescent properties of LSO:Ce, LYSO:Ce and GSO:Ce crystal scintillators under lowenergy γ -ray excitation used in nuclear imaging // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2007. V. 581, Iss. 1–2. P. 99–102. DOI: 10.1016/j.nima.2007.07.037

6. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. 199 с.

7. Laguta V. V., Nikl M. Electron spin resonance of paramagnetic defects and related charge carrier traps in complex oxide scintillators // Phys. Status Solidi (B): Basic Research. 2013. V. 250, Iss. 2. P. 254—260. DOI: 10.1002/pssb.201200502

8. Знаменский Н. В., Маныкин Э. А., Петренко Е. А., Юкина Т. Г., Малюкин Ю. В., Жмурин П. Н., Гринев В. В., Масалов А. А., Шпак А. П. Природа и механизм заряда электронных ловушек в кристалле Lu₂SiO₅: Ce³⁺ // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2004. Т. 126, № 2. С. 435–443.

9. Dorenbos P., Van Eijk C. W. E., Bos A. J. J., Melcher C. L. Afterglow and thermoluminescence properties of Lu_2SiO_5 :Ce scintillation crystals // J. Phys.: Condensed Matter. 1994. V. 6. P. 4167—4180. DOI: 10.1088/0953-8984/6/22/016

10. Dorenbos P. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $\text{RE}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}$ (RE = Gd, Y, Lu) garnet compounds // J. Luminiscence. 2013. V. 134. P. 310—318. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.08.028

11. Вараксин А. Н., Соболев А. Б., Кузнецов А. Ю., Кеда О. А. Моделирование примеси церия в кристаллах LSO методом молекулярной статики // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, № 3. С. 491—492.

12. Antich P., Parkey R., Tsyganov E., Garmash V., Zheleznykh I. Comparison of LSO samples produced by Czochralsky and modified Musatov methods // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2000. V. 441, Iss. 3. P. 551—557. DOI: 10.1016/ S0168-9002(99)00982-1

13. Бессонова Л. О., Гармаш В. М., Гармаш М. В., Теджетов В.А. Получение и исследование влияния условий выращивания на совершенство и морфологические особенности кристаллов силиката лютеция, легированного церием // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 1. С. 40—44.

14. Гармаш В. М., Теджетов В. А., Якимова И. О. Корреляция люминесцентных свойств с температурой плавления в кристаллах вольфраматов элементов второй группы // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2009. № 3. С. 26—32.

15. Тимохин В. М., Гармаш В. М., Теджетов В. А. Технология термостимулированной диагностики анизотропии и оптических осей кристаллов // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 2. С. 99—108. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-99-108

16. Cooke D., Bennett B., McClellan K., Roper J., Whittaker M., Portis A. Electron–lattice coupling parameters and oscillator strengths of cerium–doped lutetium oxyorthosilicate // Phys. Rev. B: Condenced Matter. 2000. V. 61. P. 11973—11978. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.11973

17. Chen Y., Liu B., Shi Ch., Ren G., Zimmerer G. The temperature effect of Lu₂SiO₅:Ce³⁺ luminescence // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2005. V. 537, N 1–2. P. 31–35. DOI: 10.1016/j.nima.2004.07.226

18. Yukihara E. G., Jacobsohn L. J., Blair M. W., Bennet B. L., Tornga S. C., Muenchausen R. E. Luminescence properties of Ce-doped oxyorthosilicate nanophosphors and single crystals // J. Luminescence. 2010. V. 130. P. 2309—2316. DOI: 10.1016/j. jlumin.2010.07.010

19. Kitaura M., Tanaka S., Itoh M., Optical properties and electronic structure of Lu_2SiO_5 crystals doped with cerium ions: Thermally–activated energy transfer from host to activator // J. Luminescence. 2015. V. 158. P. 226—230. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.10.010

20. Pidol L., Guillot–Noël O., Kahn–Harari A., Viana B., Pelenc D., Gourier D. EPR study of Ce^{3+} ions in lutetium silicate scintillators $Lu_2Si_2O_7$ and Lu_2SiO_5 // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67, N 4. P. 643–650. DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.10.175

21. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. шк., 1971. 336 с.

22. Naud J. D., Tombrello T. A., Melcher C. L., Schweitzer J. S. The Role of Cerium Sites in the Scintillation Mechanism of LSO // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1996. V. 43, N 3. P. 1324—1996. DOI: 10.1109/23.507059

23. Ананьева Г. В., Карапетян В. Е., Коровкин А. М., Меркулаева Т. И., Песчанская И. А., Савинова И. Р., Феофилов П. П. Структурные характеристики и физические свойства кристаллов диорто(пиро)силикатов лантаноидов, иттрия и скандия, выращенных методом Чохральского // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 3. С. 442—445.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18–32–00656 мол_а (Исследование взаимосвязи оптико-люминесцентных и механических явлений, обусловленной обратимой ионизацией активатора Ce³⁺ в монокристаллах Lu₂SiO₅ : Ce³⁺).

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering.* 2020, vol. 23, no. 3, pp. 177—185. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-177-185

Mechanism of luminescence and efficient energy storage in Lu₂SiO₅: Ce³⁺ single crystals

V. A. Tedzhetov^{1,§}, A. V. Podkopaev², A. A. Sysoev²

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

² POLYUS Research Institute of M.F. Stelmakh JSC, 3–1 Vvedenskogo Str., Moscow 117342, Russia

Abstract. The development of high energy physics and medicine has raised the necessity of heavy stintillating materials with a large total gamma quantum absorption cross–section, high quantum output and fast response. Cerium doped lutetium silicate $Lu_2SiO_5 : Ce^{3+}$ (LSO) has high density, large effective atomic number and high conversion efficiency. In this work we have reported optical absorption spectroscopy and photoluminescence data for LSO single crystals grown using the modified Musatov method. The absorption spectra show the fundamental intrinsic absorption edge of Lu_2SiO_5 at ~200 nm and four extrinsic absorption bands of Ce^{3+} activator near 250–375 nm. The band gap is 6.19 to 6.29 eV depending on optical beam direction. We have confirmed that the extrinsic absorption bands correspond to optical transitions in Ce^{3+} activator ions localized in two crystallographically non–equivalent Ce¹ and Ce¹¹ positions. We have estimated that oscillator force for the optical transitions in Ce^{3+} ions. The photoluminescence spectra excited by 3.49 eV photon energy UV laser contain three bands: ~2.96 eV, ~3.13 eV (Ce¹) and ~2.70 eV (Ce¹¹). The energy structure of electron traps in LSO has been studied with thermally stimulated luminescence, the crystals being exposed to UV with different spectral

Valentin A. Tedzhetov^{1,§}: Leading Engineer–Programmer, https://orcid.org/0000-0003-3733-9713 (vtedzhetov@imet.ac.ru); Alexey V. Podkopaev²: Head of the Sector; Alexander A. Sysoev²: Leading Specialist (leksys_misis@mail.ru)

§ Corresponding author

and energy parameters. All the experimental thermally stimulated luminescence curves contain at least two peaks at 345 and 400 K with a 4 : 1 intensity ratio attributable to electron traps at 0.92—0.96 and 1.12—1.18 eV. LSO exposure to high pressure mercury lamp radiation having the highest energy has for the first time showed the presence of traps at 0.88 eV. A model of the energy structure of LSO has been developed. The luminescence mechanism in the material is more complex than purely intracenter one. We show that high excitation energies may lead to ionization by the mechanism $hv_a + Ce^{3+} = Ce^{4+} + e^-$. We have assumed that the storage of excitation energy involves not only Ce^{3+} activator but also the conduction band as well as trap states localized near the conduction band.

Keywords: optical absorption spectroscopy, photoluminescence, Lu_2SiO_5 : Ce³⁺, Musatov method

References

1. Huber J. S., Moses W. W., Andreaco M. S., Petterson O. A LSO scintillator array for a pet detector module with depth of interaction measurement. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2001, vol. 48, pp. 684—688. DOI: 10.1109/TNS.2003.812449

2. Kapusta M., Moszyński M., Balcerzyk M., Braziewicz J., Wolski D., Pawelke J., Klamra W. Comparison of the scintillation properties of LSO:Ce manufactured by different laboratories and of LGSO:Ce. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2000, vol. 47, no. 4, p. 1, pp. 1341–1345. DOI: 10.1109/23.872975

3. Melcher C. L., Eriksson L. A., Aykac M., Bauer F., Williams C., Loope M., Schmand M. Current and future use of LSO: Ce scintillators in pet. *NATO Security through Science*. *Series B: Physics* and Biophysics, 2006, pp. 243—257. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_10

4. Dorenbos P. Directions in scintillation materials research. NATO Security through Science. Series B: Physics and Biophysics, 2006, pp. 191—207. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_8

5. Valais I., David S., Michail C., Konstantinidis A., Kandarakis I., Panayiotakis G.S. Investigation of luminescent properties of LSO:Ce, LYSO:Ce and GSO:Ce crystal scintillators under lowenergy γ -ray excitation used in nuclear imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2007, vol. 581, no. 1–2, pp. 99—102. DOI: 10.1016/j.nima.2007.07.037

6. Curie D. Luminescence crystalline. Paris: Dunod, 1960, 209 p.

7. Laguta V. V., Nikl M. Electron spin resonance of paramagnetic defects and related charge carrier traps in complex oxide scintillators. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 2013, vol. 250, no. 2, pp. 254—260. DOI: 10.1002/pssb.201200502

8. Znamenskii N. V., Manykin E. A., Petrenko E. A., Yukina T.G., Malyukin Yu. V., Zhmurin P. N., Grinev B. V., Masalov A. A., Shpak A. P. The nature and mechanism of charging of electron traps in $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$. J. Experimental and Theoretical Physics, 2004, vol. 99, pp. 386—393. DOI: 10.1134/1.1800196

9. Dorenbos P., Van Eijk C. W. E., Bos A. J. J., Melcher C. L. Afterglow and thermoluminescence properties of Lu_2SiO_5 :Ce scintillation crystals. J. Phys.: Condensed Matter, 1994, vol. 6, pp. 4167—4180. DOI: 10.1088/0953-8984/6/22/016

10. Dorenbos P. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $\text{RE}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}$ (RE = Gd, Y, Lu) garnet compounds. J. Luminiscence, 2013, vol. 134, pp. 310—318. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.08.028

11. Varaksin A. N., Sobolev A. B., Kuznetsov A. Yu., Keda O.A. Molecular-statics simulation of the cerium impurity in LSO crystals. *Physics of the Solid State*, 1997, vol. 39, pp. 426—427. DOI: 10.1134/1.1129849

12. Antich P., Parkey R., Tsyganov E., Garmash V., Zheleznykh I. Comparison of LSO samples produced by Czochralsky and modified Musatov methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2000, vol. 441, no. 3, pp. 551—557. DOI: 10.1016/ S0168-9002(99)00982-1

13. Bessonova L. O., Garmash V. M., Garmash M. V., Tedzhetov V. A. Growth and study of the effect of growth conditions on the structural perfection and morphological properties of cerium doped lutetium silicate crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering, 2007, no. 1, pp. 40—44. (In Russ.)

14. Garmash V. M., Tedzhetov V. A., Yakimova I. O. Correlation between the luminescent properties and the melting point in second column tungstate crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*. *Materialy Elektronnoi Tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*, 2009, no. 3, pp. 26–32. (In Russ.)

15. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Technology for thermostimulated diagnostics of anisotropy and optical axes of crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*. *Materialy Elektronnoi Tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*, 2020, vol. 23, no. 2, pp. 99—108. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-99-108

16. Cooke D., Bennett B., McClellan K., Roper J., Whittaker M., Portis A. Electron-lattice coupling parameters and oscillator strengths of cerium-doped lutetium oxyorthosilicate. *Phys. Rev. Series B: Condenced Matter*, 2000, vol. 61, pp. 11973—11978. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.11973

17. Chen Y., Liu B., Shi Ch., Ren G., Zimmerer G. The temperature effect of Lu_2SiO_5 :Ce³⁺ luminescence. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2005, vol. 537, no. 1–2, pp. 31–35. DOI: 10.1016/j.nima.2004.07.226

18. Yukihara E. G., Jacobsohn L. J., Blair M. W., Bennet B. L., Tornga S. C., Muenchausen R. E. Luminescence properties of Cedoped oxyorthosilicate nanophosphors and single crystals. J. Luminescence, 2010, vol. 130, no. 12, pp. 2309—2316. DOI: 10.1016/j. jlumin.2010.07.010

19. Kitaura M., Tanaka S., Itoh M. Optical properties and electronic structure of Lu_2SiO_5 crystals doped with cerium ions: Thermally–activated energy transfer from host to activator. J. Luminescence, 2015, vol. 158, pp. 226–230. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.10.010

20. Pidol L., Guillot–Noël O., Kahn–Harari A., Viana B., Pelenc D., Gourier D. EPR study of Ce^{3+} ions in lutetium silicate scintillators $Lu_2Si_2O_7$ and Lu_2SiO_5 . J. Phys. Chem. Solids, 2006, vol. 67, no. 4, pp. 643–650. DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.10.175

21. Gurvich A. M. Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu kristallofosforov [Introduction to the physical chemistry of phosphor crystals]. Moscow: Vyshaya shkola, 1971, 336 p. (In Russ.)

22. Naud J. D., Tombrello T. A., Melcher C. L., Schweitzer J. S. The Role of Cerium Sites in the Scintillation Mechanism of LSO. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1996, vol. 43, pp. 1324—1996. DOI: 10.1109/23.507059

23. Anan'eva G. V., Karapetyan V. E., Korovkin A. M., Merkulyaeva T. I., Peschanskaya I. A., Savinova I. R., Feofilov P. P. Structural characteristics and physical properties of crystals of diortho (pyro) silicates of lanthanides, yttrium and scandium grown by the Czochralski method. *Izv. akad. nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1982, vol. 18, no. 3, pp. 442—445. (In Russ.)

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research No. 18–32–00656 mol_a (Study of the relationship between optical-luminescent and mechanical phenomena caused by reversible ionization of the Ce³⁺ activator in Lu₂SiO₅: Ce³⁺ single crystals).

Received April 19, 2020

* * *

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 186—195. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-186-195

УДК 621.315.61:(004.3+004.93)

Математическое моделирование самообучающейся нейроморфной сети, основанной на наноразмерных мемристивных элементах с 1T1R-кроссбар-архитектурой*

© 2020 г. А. Ю. Морозов^{1,2}, К. К. Абгарян^{1,2,§}, Д. Л. Ревизников^{1,2}

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. Искусственные нейронные сети играют важную роль в современном мире. Основная их область применения – это задачи распознавания и обработки изображений, речи, а также робототехника и беспилотные системы. Использование нейронных сетей связано с большими вычислительными затратами. Отчасти именно этот факт сдерживал их прогресс, и только с появлением высокопроизводительных вычислительных систем началось активное развитие данной области. Тем не менее, вопрос ускорения работы нейросетевых алгоритмов все еще актуален. Одним из перспективных направлений является создание аналоговых реализаций искусственных нейронных сетей, так как аналоговые вычисления проводятся на порядки быстрее, чем цифровые. В качестве базового элемента, на котором строятся такие системы, выступает мемристор. Мемристор представляет собой резистор, проводимость которого зависит от суммарного пройденного через него заряда. Объединение мемристоров в матрицу (кроссбар) позволяет реализовать на аппаратном уровне один слой искусственных синапсов. Традиционно в качестве аналогового метода обучения применяется метод STDP, основанный на правиле Хебба. Выполнено моделирование двухслойной полносвязной сети с одним слоем синапсов. Мемристивный эффект может проявляться в разных веществах (в основном в разных оксидах), поэтому важно понимать, как характеристики мемристоров будут влиять на параметры нейронной сети. Рассмотрены два оксида: оксид титана (TiO₂) и оксид гафния (HfO₂). Для каждого оксида выполнена параметрическая идентификация соответствующей математической модели для наилучшего согласования с экспериментальными данными. Проведены настройка нейронной сети в зависимости от используемого оксида и моделирование процесса ее обучения распознаванию пяти шаблонов.

Ключевые слова: мемристор, оксид титана, оксид гафния, нейроморфная сеть, импульсная нейронная сеть, STDP, распознавание

Введение

Искусственные нейронные сети используются во многих областях современной жизни и позволяют решать актуальные, важные и практически значимые задачи, которые зачастую не поддаются решению с помощью классических подходов. Для ускорения работы нейросетевых алгоритмов ведутся разработки специальных процессоров, основанных на принципах действия человеческого мозга и представляющих собой аппаратную реализацию

§ Автор для переписки

^{*} Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на II-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 19—21 октября 2020 г.

Александр Юрьевич Морозов^{1,2} — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, ORCID: 0000-0003-0364-8665, e-mail: morozov@infway.ru; Карина Карленовна Абгарян^{1,2,§} — доктор физ.-мат. наук, доцент, заведующая отделом, ORCID: 0000-0002-0059-0712, e-mail: kristal83@mail.ru; Дмитрий Леонидович Ревизников^{1,2} — доктор физ.-мат. наук, профессор, ORCID: 0000-0003-0998-7975, e-mail: reviznikov@mai.ru

импульсных (спайковых) нейронных сетей. Перспективным в данном направлении представляется использование аналоговых вычислений вместо цифровых, так как они производятся на порядки быстрее. В связи с этим актуальной задачей является создание аналоговых нейроморфных систем.

Мемристор — это резистор, проводимость которого меняется в зависимости от суммарного протекшего через него электрического заряда и который является элементарной ячейкой долгосрочной энергонезависимой памяти [1, 2]. Объединение мемристоров в матрицу (кроссбар) позволяет выполнять быстрое аналоговое произведение матрицы на вектор [3, 4]. За счет определенного сходства мемристивных элементов с биологическим синапсом перспективным представляется их использование для аналоговой реализации самообучающихся импульсных нейронных сетей.

Ранее авторами уже была исследована возможность применения мемристоров для аналоговой реализации сверточных нейронных сетей второго поколения [5]. В работе [5] получены оценки характеристик мемристивных элементов, при которых их можно было бы использовать для аппаратной реализации соответствующих нейросетевых алгоритмов.

В настоящей работе выполняется моделирование двухслойной полносвязной импульсной сети с одним слоем мемристорных элементов (синапсов). Используется 1T1R-кроссбар-архитектура, в которой каждому мемристору соответствует один транзистор. Благодаря такой комбинации имеется возможность выполнять обучение сети на аппаратном уровне с помощью метода STDP (*Spike Timing Dependent Plasticity*) [6—11]. Мемристивный эффект может проявляться в разных веществах (в основном в разных оксидах), поэтому важно понимать, как характеристики мемристоров будут влиять на параметры нейронной сети.

Цель работы — моделирование процесса функционирования нейроморфной сети с мемристивными элементами в качестве синаптических весов, основанных на разных оксидах, а также исследование возможностей адаптации используемой модели нейроморфной сети на случай применения различных типов мемристоров.

Рассматриваются несколько существующих математических моделей мемристоров и выполняется сравнение их характеристик с экспериментальными данными по мемристорам на основе оксида титана (TiO₂) и оксида гафния (HfO₂) соответственно. В третьем разделе формулируется математическая модель схемотехнического решения, реализующего однослойную самообучающуюся импульсную нейронную сеть с мемристивными элементами в качестве синаптических весов. В четвертом разделе выполняется численное моделирование работы пяти взаимосвязанных нейронов с 320 синапсами для двух разных оксидов. В заключении формулируются основные результаты работы.

Математические модели мемристора

Мемристивный эффект, как правило, возникает за счет перемещения ионов в сверхтонком диэлектрическом слое при приложении электрического поля. Применительно к различным оксидам часто говорят о перемещении вакансий кислорода и формировании/разрушении проводящих филаментов. Большинство известных моделей мемристора сформулированы в виде динамической системы относительно состояния мемристора. Параметр состояния мемристора — это величина, которая соответствует положению границы, разделяющей области с низкой и высокой концентрацией вакансий кислорода, толщине проводящего слоя, или толщине непроводящего барьера, в котором возникает туннельный ток электронов. В зависимости от закона изменения параметра состояния мемристора можно выделить несколько математических моделей — в частности, модели линейного [12] и нелинейного дрейфа [13], модель, основанная на барьере Симмонса [14]. Для ограничения переменной состояния вводятся специальные функции окна [15—18]. Экспериментальные данные показывают, что изменение состояния происходит не при любом значении напряжения, а начиная с некоторого порога, в связи с этим в модели добавляются пороговые условия [19—21].

Рассматриваются несколько моделей мемристоров. Первая модель является переменно– резисторной моделью тонкопленочного мемристора, основанной на экспоненциальной модели дрейфа легирующей примеси [22]:

$$\begin{split} R &= R_{\rm on} x + R_{\rm off} (1 - x), \\ I_M &= \frac{V_M}{R}, \\ \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &= \begin{cases} \mu_v \frac{V_p}{D^2} \exp\left(\frac{R_{\rm on}}{V_p} I_M\right), V_M \ge V_p, \\ \mu_v \frac{V_n}{D^2} \exp\left(\frac{R_{\rm on}}{V_n} I_M\right), V_M \le V_n, \\ \mu_v \frac{R_{\rm on}}{D^2} I_M, V_n < V_M < V_p, \end{split}$$
(1)

где $x \in [0, 1]$ — переменная состояния; R_{on} , R_{off} — минимальное и максимальное сопротивление мемристора; I_M , V_M , R — текущее значение тока, напряжения и сопротивления мемристора; V_p , V_n — значения напряжений, при которых происходит переключение состояния; μ_v — коэффициент легирующей подвижности; D — толщина полупроводниковой пленки.



Рис. 1. Сравнение вольт–амперной характеристики модели (1) с экспериментальными данными (2) по оксиду титана (а) и форма входного напряжения (б) для этой модели

Fig. 1. Comparison of the *C*–*V* curve of model (1) with experimental data (2) on titanium oxide (a) and the shape of the input voltage (6) for this model

Выполняется моделирование работы мемристора при следующих значениях параметров: $R_{\rm on} = 205$ Ом, $R_{\rm off} = 2,13$ кОм, $\mu_v = 6 \cdot 10^{-10}$, $V_p = 0,65$ B, $V_n = -0,87$ B, D = 620 нм, x(0) = 0,1, $t \in [0, 16]$ мс, $V_{\rm M}(t)$ представлена на рис. 1, б. Такой выбор параметров и формы напряжения $V_{\rm M}(t)$ обусловлен получением характеристик мемристора, схожих с экспериментальными характеристиками по оксиду титана, приведенными в работе [12]. На рис. 1, *а* показана экспериментальная вольтамперная характеристика и модельная.

Здесь наблюдается хорошее согласование в правой части графиков и удовлетворительное — в левой части.

Далее рассматривается модель с нелинейной зависимостью от напряжения. В общем виде уравнение, описывающее состояние мемристора, может быть представлено следующим образом:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = af(x)V^s$$

где $x \in [0, 1]$ — переменная состояния; a — постоянная, определяемая свойствами материала; V — текущее значение напряжения; s — нечетное целое число, f(x) — функция окна, используемая для приблизительного представления нелинейных эффектов ионного дрейфа и ограничения границ.





Рис. 2. Сравнение вольт–амперной характеристики модели (1) с экспериментальными данными (2) по оксиду гафния (а) и форма входного напряжения (б) для этой модели

Fig. 2. Comparison of the C–V curve of model (2) with experimental data (2) on hafnium oxide (a) and the shape of the input voltage (6) for this model

В настоящей работе используется модель мемристора данного класса, предложенная в [23]:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = aV^{s} \begin{cases} 1 - (1-x)^{2\mathrm{round}} \left(\frac{b}{|V|+c}\right), & V \leq -v_{\mathrm{thr}}, \\ 2^{2\mathrm{round}} \left(\frac{b}{|V|+c}\right), & V > v_{\mathrm{thr}}, \end{cases} \\ 1 - x & 0, & -v_{\mathrm{thr}} < V \leq v_{\mathrm{thr}}, \end{cases}$$

$$I = x^{n}\beta\sinh(\alpha_{M}V) + \chi \left[\exp(\gamma V) - 1\right], \qquad (2)$$

где *I*, V — текущие значения тока и напряжения; v_{thr} — пороговое значение напряжения активации; $n, \beta, \alpha_M, \chi, \gamma$ — подгоночные параметры в выражении для тока; round — функция получения целочисленного результата; b, c — подгоночные коэффициенты основного уравнения.

Выполняется моделирование работы мемристора при следующих значениях параметров: n = 5, $\beta = 7,069 \cdot 10^{-5}$ В, $\alpha_M = 1,8$ В⁻¹, $\chi = 1,946 \cdot 10^{-4}$ В, $\gamma = 0,15$ В⁻¹, a = 1 В⁻⁵, s = 5, b = 15 В, c = 2 В, $v_{\rm thr} = 1$ В, x(0) = 0,4, V(t) — рис. 2, б. Часть значений соответствует значениям в исходной работе [23], а часть подобрана для наибольшего соответствия экспериментальным данным по оксиду гафния (HfO₂) приведенным в той же статье [23].

На рис. 2, *а* приведено сравнение полученной вольтамперной характеристики с экспериментальной кривой для HfO₂.

Здесь наблюдается удовлетворительное согласование результатов моделирования с экспериментальными данными. Важной особенностью мемристорных элементов является возможное их несовершенство [24], ведущее к неконтролируемому изменению уровня проводимости в ходе функционирования системы или инициации. Отметим, что в этом случае модель мемристора можно описать как динамическую систему с неопределенностями и использовать для ее исследования соответствующие методы [25, 26].

Математическая модель нейроморфной сети

Рассмотрим работу схемотехнического решения однослойной самообучающейся аналоговой импульсной нейронной сети с мемристивными элементами в качестве синаптических весов (рис. 3). Пришедшие на вход импульсы V_a открывают соответствующие транзисторы, что приводит к протеканию токов через мемристоры с последующим их суммированием в нейронах. Схемотехническая модель нейрона представляет собой параллельную RC цепь и абстрактный генератор импульсов G (рис. 4). Как только значение потенциала на конденсаторе превышает некоторый порог, его потенциал сбрасывается, и генератор импульсов выдает выходной сигнал V_{out} и сигнал обратной связи V_{te}. Помимо этого, в обратной связи постоянно поддерживается некоторый небольшой потенциал, необходимый для функционирования сети в обычном режиме.

Процесс обучения сети происходит согласно правилу STDP (те синаптические связи, которые привели к активации нейрона, усиливаются, другие — ослабевают). Данный механизм обучения реализуется путем обратной связи у нейронов (V_{te}).



Рис. 3. Схемотехническая реализация импульсной нейронной сети Fig. 3. Schematic implementation of a pulsed neural network





Рис. 4. Схемотехническая реализация нейрона Fig. 4. Schematic implementation of a neuron

В момент активации нейрона по каналу обратной связи с задержками поступают два противоположных по знаку импульса. Если на синапсе есть активность и пришел положительный импульс обратной связи, то значение проводимости соответствующего мемристора увеличивается, а если пришел отрицательный импульс обратной связи, то проводимость мемристора уменьшается. На рис. 5 проиллюстрирован процесс изменения синаптических весов на примере одного синапса.

Обучение сети происходит следующим образом: на вход в сеть с равной вероятностью подается или произвольный шум, или заранее определенный шаблон. Спустя некоторое время сеть адаптируется к распознаванию шаблона. В случае нескольких шаблонов в выходном слое будет несколько нейронов с дополнительной связью (на рис. 3 помечена буквой α). Когда происходит активация одного нейрона, то он подавляет остальные нейроны (уменьшает значение их потенциала). Распределение шаблонов по нейронам происходит в процессе обучения.

Сформулируем комплексную математическую модель однослойной самообучающейся импульсной нейронной сети (см. рис. 3). Математическая модель задается следующими соотношениями [27]:

$$\begin{split} \frac{\mathrm{d}x_{i,j}}{\mathrm{d}t} = \begin{cases} F_{\mathrm{X}}\!\left(\frac{V_{\mathrm{te}}^{j} - V_{\mathrm{int}}^{j}}{R_{i,j}}, V_{\mathrm{te}}^{j} - V_{\mathrm{int}}^{j}, x_{i,j}\right)\!\!, V_{g}^{i}(t) > 0, \\ 0, V_{g}^{i}(t) = 0, \end{cases} \\ R_{i,j} = F_{R}(x_{i,j}, V_{\mathrm{te}}^{j} - V_{\mathrm{int}}^{j}), \end{split}$$
(3)

Рис. 5. Схемотехническая реализация правила обучения STDP Fig. 5. Schematic implementation of the STDP learning rule

$$\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{int}}^{j}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{C_{\mathrm{int}}} \left[\sum_{\substack{i=1\\V_{g}^{i}(t)>0}}^{n} \frac{\widehat{V}_{\mathrm{te}}^{j} - V_{\mathrm{int}}^{j}}{R_{i,j}} - \frac{V_{\mathrm{int}}^{j}}{R_{\mathrm{int}}} \right] - \frac{1}{\sum_{i=1,m}^{n}} \left[\theta \left(V_{\mathrm{int}}^{i} - V_{\mathrm{th}} \right) \widehat{\alpha}_{i,j} \right] \delta \left(\prod_{i=1}^{m} \left(V_{\mathrm{int}}^{i} - V_{\mathrm{th}} \right) \right) V_{\mathrm{int}}^{j}, \quad (4)$$

$$\frac{\mathrm{d}\tau_j}{\mathrm{d}t} = 1 - \delta \Big(V_{\rm int}^j - V_{\rm th} \Big) \tau_j, \qquad (5)$$

$$V_{te}^{j} = \begin{cases} V_{te}^{+}, \tau_{j} \leq \tau_{s}, \\ V_{te}^{-}, \frac{\tau_{r}}{2} < \tau_{j} \leq \frac{\tau_{r}}{2} + \tau_{s}, \\ V_{te}^{0}, \tau_{r} < \tau_{j}, \\ 0, \tau_{s} < \tau_{j} \leq \frac{\tau_{r}}{2} \vee \frac{\tau_{r}}{2} + \tau_{s} < \tau_{j} \leq \tau_{r}, \end{cases}$$

$$V_{out}^{j} = \begin{cases} V_{out}^{+}, \tau_{j} \leq \tau_{out}, \\ 0, \tau_{out} < \tau_{j}, \end{cases}$$
(6)
(7)

$$\widehat{\alpha}_{i,j} = 1 - \alpha (1 - \delta_{ij}), \ i = \overline{1, n}, \ j = \overline{1, m},$$

— и дополняется начальными условиями

$$x_{i,j}(0) = \text{random}[0, 1], V_{\text{int}}^{j}(0) = 0, \tau_{j}(0) > \max(\tau_{r}, \tau_{\text{out}}),$$

где n — количество входов: m — количество нейронов; V_g^i — текущее значение напряжения на i-м входе нейронной сети; V_{te}^j — текущее значение напряжения в обратной связи j-го нейрона; V_{out}^j — теку-



Рис. 6. Распознаваемые шаблоны Fig. 6. Recognizable patterns

щее значение напряжения на выходе *j*-го нейрона; au_i — время, прошедшее после последней активации j-го нейрона; V_{int}^{j} — напряжение на конденсаторе *j*-го нейрона; *R*_{int}, *C*_{int} — значение сопротивления и емкости у нейронов; $V_{
m te}^+, V_{
m te}^-, V_{
m te}^0$ — значения амплитуды импульсов обратной связи и значение напряжения по умолчанию; V_out — амплитуда выходного импульса; V_{th} — уровень напряжения активации нейрона; $R_{i,j}$ — значение сопротивления мемристора *i*-го синапса *j*-го нейрона; *x*_{*i*, *j*} — состояние мемристора *i*−го синапса *j*−го нейрона, *x*_{*i*,*j*} ∈ [0, 1]; *τ*_{*r*} — длительность сигнала в обратной связи после активации нейрона; τ_s — длительность одного импульса в сигнале обратной связи, $2 \mathfrak{r}_s < \mathfrak{r}_r; \mathfrak{r}_{\rm out}$ — длительность одного импульса на выходе сети; α — коэффициент подавления; $\hat{V}_{te}^{j} = \max\left(0,\min(V_{te}^{j},V_{te}^{0})\right)$ и отвечает за то, чтобы импульсы обратной связи не вносили вклад в накопление потенциала внутри нейрона; Δ_{ii} — символ Кронекера; $\Delta(x)$ — дельта-функция; θ(x) — функция Хэвисайда. Соотношения (3) задают модель мемристора. Функция $F_X(I, v, x)$ определяет скорость изменения переменной состояния в зависимости от тока (I), напряжения (v) и текущего состояния (x). Функция $F_R(x, v)$ определяет зависимость сопротивления мемристора от состояния и приложенного напряжения. Соотношение (4) задает модель нейрона, который представляет собой параллельную RC цепочку (рис. 4), включенную последовательно с резистором (все мемристоры синапсов на уровне нейрона можно рассматривать как один резистор). Уравнение (5) реализует механизм счетчика времени после последней активации нейрона. Как только напряжение V_{int}^j на конденсаторе достигает порогового значения $V_{\rm th}$, переменная τ_j обнуляется. Аналогично происходит в уравнении (4): после активации нейрона накопленный им потенциал сбрасывается, а у других нейронов — уменьшается прямо пропорционально коэффициенту α. Уравнения (6) и (7) определяют форму импульсов в обратной связи и на выходе нейронной сети. В начальный момент времени переменная τ_i выбирается таким образом, чтобы избежать преждевременного появления импульсов в обратной связи и на выходе.

Отметим, что приведенная математическая модель описывает только один слой нейронной сети. Для моделирования многослойной сети достаточно соединить выход k-го слоя со входом (k + 1)-го слоя: $V_g^{i\,(k+1)}(t) = V_{\text{out}}^{j\,(k)}(t), \ i = j$. Таким образом, область применения описанной математической модели не ограничивается однослойной сетью.

Результаты моделирования

Рассматривается задача распознавания пяти шаблонов (рис. 6) m = 5 и $n = 8 \times 8 = 64$. В процессе моделирования работы нейронной сети, каждую эпоху обучения (равную $\tau_r/2$ с), компоненты вектора $V_g(t)$ могут с равной вероятностью или быть случайным шумом (V_g^i имеет дискретное распределение), или принимать с равной вероятностью одно из пяти значений, которые задаются в соответствии с распознаваемыми шаблонами. Запишем вектор V_g (для наглядности в виде матрицы) для первых двух шаблонов:

В зависимости от используемой модели мемристора выполняется настройка параметров математической модели (3)—(7). Для модели (1), которая соответствует мемристору на основе оксида титана (TiO₂), имеем следующие значения параметров: $R_{\rm int} = 200$ Ом, $C_{\rm int} = 45$ мкФ, $V_{\rm te}^+ = 0,7$ В, $V_{\rm te}^- = -0,9$ В, $V_{\rm te}^0 = 10$ мВ, $V_{\rm out}^+ = 2$ В, $V_{\rm th} = 9$ мВ, $\tau_r = 3$ мс, $au_s = 50$ мкс, $au_{
m out} = 1,5$ мс. Значения $V_{
m te}^+$ и $V_{
m te}^-$ подбираются из расчета, чтобы инициировать переключение мемристора, и чем они больше по абсолютному значению, тем переключение мемристора происходит быстрее. Длительность импульсов τ_s в обратной связи также влияет на скорость переключения мемристора: чем больше длительность, тем быстрее произойдет переключение. Значение порога активации нейрона V_{tb} не должно превышать напряжение по умолчанию в обратной связи V_{te}^0 , иначе нейрон не активируется. В то же время напряжение по умолчанию V⁰_{te} не должно быть слишком большим, чтобы не вызывать переходные процессы в мемристорах. Значения R_{int} и C_{int} подбираются в соответствии с диапазоном изменения сопротивления мемристивных элементов и отвечают за быстроту накопления заряда в нейроне, поэтому дополнительно должны быть согласованы с длительностью одной эпохи. Параметры
 $\tau_{\rm out}$ и $V_{\rm out}^+$ в случае однослойной сети не оказывают никакого влияния.

Напряжение V_g^i имеет дискретное распределение: $V_g^i = 0$ В с вероятностью 0,73 и $V_g^i = 2$ В с вероятностью 0,27. На рис. 7 показан процесс адаптации синаптических весов к распознаваемым образцам. Цвет соответствует значению переменной состояния соответствующего мемристора: чем темнее, тем проводимость больше; чем светлее, тем меньше. В начальный момент времени все веса инициализируются случайными значениями, и в процессе работы сети постепенно изменяются. Примерно с 700-й эпохи начинают просматриваться шаблоны, распознаванию которых обучается сеть: происходит запоминание информации нейронной сетью.

Далее рассматривается модель мемристора (2), которая соответствует оксиду гафния (HfO₂). Параметры математической модели нейронной сети следующие: $R_{\rm int} = 1$ кОм, $C_{int} = 45$ мкФ, $V_{\rm te}^+ = 1,55$ В, $V_{\rm te}^- = -1,6$ В, $V_{\rm te}^0 = 10$ мВ, $V_{\rm out}^+ = 2$ В, $V_{\rm th} = 2,5$ мВ, $\tau_r = 15$ мс, $\tau_s = 1$ мс, $\tau_{\rm out} = 7,5$ мс. Настройка параметров осуществлялась по аналогии с моделью мемристора на основе оксида титана: $V_g^i = 0$ В с вероятностью 0,85 и $V_g^i = 2$ В с вероятностью 0,15. На рис. 8 показано изменение синаптических весов сети в процессе обучения.

В отличие от предыдущего примера здесь сеть обучалась дольше. Отметим, что приведенные наборы параметров нейронной сети являются одним из возможных наборов и не являются оптимальными с позиции скорости обучения сети. В процессе обучения шаблоны распределяются по нейронам про-



Рис. 7. Изменение синаптических весов в процессе обучения нейроморфной сети на основе оксида титана: *a* — 0; *б* — 700 эпох; *в* — 1500 эпох

Fig. 7. Change in synaptic weights during training of a neuromorphic network based on titanium oxide:
 (a) 0; (b) 700 epochs; (b) 1500 eras



Рис. 8. Изменение синаптических весов в процессе обучения нейроморфной сети на основе оксида гафния: *a* — 0; *б* — 3000 эпох; *в* — 6000 эпох

Fig. 8. Change of synaptic weights in the process of training a neuromorphic network based on hafnium oxide:
 (a) 0; (δ) 3000 epochs; (B) 6000 epochs

извольным образом, поэтому в двух приведенных примерах нейроны, отвечающие за один и тот же шаблон, разные.

Заключение

Работа посвящена математическому моделированию самообучающейся нейроморфной сети, основанной на наноразмерных мемристивных элементах с 1T1R-кроссбар-архитектурой. Рассмотрены несколько математических моделей, описывающих мемристоры на основе оксида титана и оксида гафния. Выполнено сравнение характеристик моделей с экспериментальными данными. Сформулирована комплексная математическая модель импульсной нейроморфной сети с механизмом обучения согласно правилу STDP. Выполнено моделирование работы двух нейронных сетей с мемристивными элементами в качестве синаптических весов на основе разных оксидов, состоящих из пяти нейронов с 320 синапсами. Произведена настройка параметров нейроморфной сети в зависимости от используемого оксида, что говорит об универсальности и гибкости используемой математической модели. В процессе работы нейронные сети успешно обучились распознавать определенные шаблоны.

Библиографический список

1. Wong H.–S. P., Lee H. Y., Yu S., Chen Y. S., Wu Y., Chen P. S., Lee B., Frederic T. Metal–oxide RRAM // Proceedings of the IEEE. 2012. V. 100, N6. P. 1951—1970. DOI: 10.1109/JPROC.2012.2190369

2. Yang J. J., Strukov D. B., Stewart D. R. Memristive devices for computing // Nature Nanotechnology. 2013. V. 8, N1. P. 13—24. DOI: 10.1038/nnano.2012.240

3. Li C., Hu M., Li Y., Jiang H., Ge N., Montgomery E., Zhang J., Song W., Dávila N., Graves C. E., Li Z., Strachan J. P., Lin P., Wang Z., Barnell M., Wu Q., Williams R. S., Yang J. J., Xia Q. Analogue signal and image processing with large memristor crossbars // Nature Electronics. 2018. V. 1, N 1. P. 52—59. DOI: 10.1038/s41928-017-0002-z

4. Hu M., Graves C. E., Li C., Li Y., Ge N., Montgomery E., Davila N., Jiang H., Williams R. S., Yang J. J., Xia O., Strachan J. P. Memristor–based analog computation and neural network classification with a dot product engine // Advanced Materials. 2018. V. 30. N 9, P. 1705914. DOI: 10.1002/adma.201705914

5. Морозов А. Ю., Ревизников Д. Л., Абгарян К. К. Вопросы реализации нейросетевых алгоритмов на мемристорных кроссбарах // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 4. С. 272—278. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-4-272-278

6. Diehl P., Cook M. Unsupervised learning of digit recognition using spike-timing-dependent plasticity // Frontiers in Computational Neuroscience. 2015. V. 9. P. 99. DOI: 10.3389/ fncom.2015.00099

7. Ambrogio S., Milo V., Wang Z.–Q., Ramaswamy N., Balatty S., Carboni R., Calderoni A., Lelmibi D. Neuromorphic learning and recognition with one-transistor-one-resistor synapses and bistable metal oxide RRAM // IEEE Transactions on Electron Devices. 2016. V. 63, N 4. P. 1508—1515. DOI: 10.1109/TED.2016.2526647

8. Guo Y., Wu H., Gao B., Qian H. Unsupervised learning on resistive memory array based spiking neural networks // Frontiers in Neuroscience. 2019. V. 13. Art. N 812. DOI: 10.3389/fnins.2019.00812

9. Milo V., Laudato M., Ambrosi E., Chicca E., Pedretti G., Bricalli A., Bianchi S., Ielmini D. Resistive switching synapses for unsupervised learning in feed–forward and recurrent neural networks // International Symposium on Circuits and Systems. Florence (Italy): IEEE, 2018. P. 1—5. DOI: 10.1109/ISCAS.2018.8351824

10. Pedretti G., Bianchi S., Milo V., Calderoni A., Ramaswamy N., Ielmini D. Modeling–based design of brain–inspired spiking neural networks with RRAM learning synapses // International Electron Devices Meeting. San Francisco (CA, USA): IEEE, 2017. P. 28.1.1—28.1.4. DOI: 10.1109/IEDM.2017.8268467

11. Milo V., Ielmini D., Chicca E. Attractor networks and associative memories with STDP learning in RRAM synapses // IEEE International Electron Devices Meeting. San Francisco (CA, USA): IEEE, 2017. P. 11.2.1—11.2.4. DOI: 10.1109/IEDM.2017.8268369

12. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S. The missing memristor found // Nature. 2008. V. 453, N 7191. P. 80— 83. DOI: 10.1038/nature06932

13. Yang J. J., Pickett M. D., Xuema L., Ohlberg D. A. A., Stewart D. R., Williams R. S. Memristive switching mechanism for metal/ oxide/metal nanodevices // Nature nanotechnology. 2008. V. 3, N 7. P. 429—433. DOI: 10.1038/nnano.2008.160

14. Pickett M. D., Stukov D. B., Borghetti J. L., Yang J. J., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S. Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices // J. Appl. Phys. 2009. V. 106, N7. Art. N074508. DOI: 10.1063/1.3236506

15. Joglekar Y. N., Wolf S. J. The elusive memristor: properties of basic electrical circuits // European Journal of Physics. 2009. V. 30, N 4. P. 661. DOI: 10.1088/0143-0807/30/4/001

16. Biolek Z., Biolek D., Biolkova V. SPICE model of memristor with nonlinear dopant drift // Radioengineering. 2009. V. 18, N 2. P. 210-214. URL: https://www.radioeng.cz/fulltexts/2009/09_02_210_214.pdf

17. Prodromakis T., Peh B. P., Papavassiliou C., Toumazou C. A versatile memristor model with nonlinear dopant kinetics // IEEE Transactions on Electron Devices. 2011. V. 58, N 9. P. 3099—3105. DOI: 10.1109/TED.2011.2158004

18. Zha J., Huang H., Liu Y. A novel window function for memristor model with application in programming analog circuits // IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs. 2015. V. 63, N 5. P. 423—427. DOI: 10.1109/TCSII.2015.2505959

19. Kvatinsky S., Friedman E. G., Kolodny A., Weiser U. C. TEAM: ThrEshold adaptive memristor model // IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers. 2013. V. 60, N 1. P. 211-221. DOI: 10.1109/TCSI.2012.2215714

20. Kvatinsky S., Ramadan M., Friedman E. G., Kolodny A. VTEAM: A general model for voltage–controlled memristors // IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs. 2015. V. 62, N 8. P. 786—790. DOI: 10.1109/TCSII.2015.2433536

21. Yakopcic C., Taha T. M., Subramanyam G., Pino R. E., Rogers S. A memristor device model // IEEE Electron Device Letters. 2011. V. 32, N 10. P. 1436—1438. DOI: 10.1109/LED.2011.2163292

22. Zheng G., Mohanty S. P., Kougianos E., Okobiah O. Polynomial metamodel integrated Verilog–AMS for memristor–based mixed–signal system design // 56th International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS). Columbus (OH, USA): IEEE, 2013. P. 916—919. DOI: 10.1109/MWSCAS.2013.6674799

23. Mladenov V. Analysis of memory matrices with HfO_2 memristors in a PSpice environment // Electronics. 2019. V. 8, N 4. P. 383 (16pp.). DOI: 10.3390/electronics8040383

24. Teplov G. S., Gornev E. S. Multilevel bipolar memristor model considering deviations of switching parameters in the Verilog–A language // Russ. Microelectron. 2019. V. 48, N 3. P. 131—142. DOI: 10.1134/S1063739719030107

25. Morozov A. Y., Reviznikov D. L. Adaptive interpolation algorithm based on a kd-tree for numerical integration of systems of ordinary differential equations with interval initial conditions // Differential Equations. 2018. V. 54, N 7. P. 945—956. DOI: 10.1134/S0012266118070121

26. Morozov A. Yu., Reviznikov D. L., Gidaspov V. Yu. Adaptive interpolation algorithm based on a kd-tree for the problems of chemical kinetics with interval parameters // Mathematical Models and Computer Simulations. 2019. V. 11, N 4. P. 622—633. DOI: 10.1134/S2070048219040100.

27. Morozov A. Y., Abgaryan K. K., Reviznikov D. L. Mathematical model of a neuromorphic network based on memristive elements // Chaos, Solitons & Fractals. 2021. V. 143, Art. N 110548. DOI: 10.1016/j.chaos.2020.110548

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19–29–03051 мк.

Статья поступила в редакцию 15 августа 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materiały elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3, pp. 186—195. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-186-195

Mathematical modeling of a self-learning neuromorphic network based on nanosized memristive elements with 1T1R crossbar architecture

A. Yu. Morozov^{1,2}, K. K. Abgaryan^{1,2,§}, D. L. Reviznikov^{1,2}

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, 4, Moscow 125993, Russia

Abstract. Artificial neural networks play an important role in the modern world. Their main field of application is the tasks of recognition and processing of images, speech, as well as robotics and unmanned systems. The use of neural networks is associated with high computational costs. In part, it was this fact that held back their progress, and only with the advent of high–performance computing systems did the active development of this area begin. Nevertheless, the issue of speeding up the work of neural network algorithms is still relevant. One of the promising directions is the creation of analog implemen-

Information about authors:

Alexander Yu. Morozov^{1,2}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher, ORCID: 0000-0003-0364-8665 (morozov@infway.ru); Karine K. Abgaryan^{1,2,§}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Head of Department, ORCID: 0000-0002-0059-0712 (kristal83@mail.ru); Dmitry L. Reviznikov^{1,2}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, ORCID: 0000-0003-0998-7975 (reviznikov@mai.ru)

§ Corresponding author

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

tations of artificial neural networks, since analog calculations are performed orders of magnitude faster than digital ones. The memristor acts as the basic element on which such systems are built. A memristor is a resistance, the conductivity of which depends on the total charge passed through it. Combining them into a matrix (crossbar) allows one layer of artificial synapses to be implemented at the hardware level. Traditionally, the STDP method based on Hebb's rule has been used as an analog learning method. In this work, we are modeling a two–layer fully connected network with one layer of synapses. The memristive effect can manifest itself in different substances (mainly in different oxides), so it is important to understand how the characteristics of memristors will affect the parameters of the neural network. Two oxides are considered: titanium oxide (TiO₂) and hafnium oxide (HfO₂). For each oxide, a parametric identification of the corresponding mathematical model is performed to best fit the experimental data. The neural network is tuned depending on the oxide used and the process of training it to recognize five patterns is simulated.

Keywords: memristor, titanium oxide, hafnium oxide, neuromorphic network, impulse neural network, STDP, recognition

References

1. Wong H.–S. P., Lee H. Y., Yu S., Chen Y. S., Wu Y., Chen P. S., Lee B., Frederic T. Metal–oxide RRAM. *Proceedings of the IEEE*, 2012. vol. 100, no. 6, pp. 1951—1970. DOI: 10.1109/JPROC.2012.2190369

2. Yang J. J., Strukov D. B., Stewart D. R. Memristive devices for computing. *Nature Nanotechnology*, 2013, vol. 8, no. 1, pp. 13—24. DOI: 10.1038/nnano.2012.240

3. Li C., Hu M., Li Y., Jiang H., Ge N., Montgomery E., Zhang J., Song W., Dávila N., Graves C. E., Li Z., Strachan J. P., Lin P., Wang Z., Barnell M., Wu Q., Williams R. S., Yang J. J., Xia Q. Analogue signal and image processing with large memristor crossbars. *Nature Electronics*, 2018, vol. 1, no. 1, pp. 52—59. DOI:10.1038/s41928-017-0002-z

4. Hu M., Graves C. E., Li C., Li Y., Ge N., Montgomery E., Davila N., Jiang H., Williams R. S., Yang J. J., Xia O., Strachan J. P. Memristor-based analog computation and neural network classification with a dot product engine. *Advanced Materials*, 2018, vol. 30, no. 9, pp. 1705914. DOI: 10.1002/adma.201705914

5. Morozov A. Yu., Reviznikov D. L., Abgaryan K. K. Issuues of implementing neural network algorithms on memristor crossbars. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2019, vol. 22, no. 4, pp. 272—278. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-4-272-278

6. Diehl P., Cook M. Unsupervised learning of digit recognition using spike-timing-dependent plasticity. *Frontiers in Computational Neuroscience*, 2015. vol. 9, pp. 99. DOI: 10.3389/fncom.2015.00099 7. Ambrogio S., Milo V., Wang Z.-Q., Ramaswamy N., Balat-

7. Ambrogio S., Milo V., Wang Z.–Q., Ramaswamy N., Balatty S., Carboni R., Calderoni A., Lelmibi D. Neuromorphic learning and recognition with one-transistor-one-resistor synapses and bistable metal oxide RRAM. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2016, vol. 63, no. 4, pp. 1508–1515. DOI: 10.1109/TED.2016.2526647

8. Guo Y., Wu H., Gao B., Qian H. Unsupervised Learning on Resistive Memory Array Based Spiking Neural Networks. *Frontiers in Neuroscience*, 2019, vol. 13, p. 812. DOI: 10.3389/fnins.2019.00812

9. Milo V. Laudato M., Ambrosi E., Chicca E., Pedretti G., Bricalli A., Bianchi S., Ielmini D. Resistive switching synapses for unsupervised learning in feed–forward and recurrent neural networks. *International Symposium on Circuits and Systems*. Florence (Italy): IEEE, 2018, pp. 1—5. DOI: 10.1109/ISCAS.2018.8351824

10. Pedretti G., Bianchi S., Milo V., Calderoni A., Ramaswamy N., Ielmini D. Modeling–based design of brain–inspired spiking neural networks with RRAM learning synapses. *International Electron Devices Meeting*, San Francisco (CA, USA): IEEE, 2017, pp. 28.1.1— 28.1.4. DOI: 10.1109/IEDM.2017.8268467

11. Milo V., Ielmini D., Chicca E. Attractor networks and associative memories with STDP learning in RRAM synapses. *International Electron Devices Meeting*, San Francisco (CA, USA): IEEE, 2017, pp. 11.2.1—11.2.4. DOI: 10.1109/IEDM.2017.8268369

12. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S. The missing memristor found. *Nature*. 2008, vol. 453, no. 7191, pp. 80. DOI: 10.1038/nature06932

13. Yang J. J., Pickett M. D., Xuema L., Ohlberg D. A. A., Stewart D. R., Williams R. S. Memristive switching mechanism for metal/ oxide/metal nanodevices. *Nature nanotechnology*, 2008, vol. 3, no. 7, pp. 429—433. DOI: 10.1038/nnano.2008.160

14. Pickett M. D., Stukov D. B., Borghetti J. L., Yang J. J., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S. Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices. J. Appl. Phys., 2009, vol. 106, no. 7, pp. 074508. DOI: 10.1063/1.3236506 15. Joglekar Y. N., Wolf S. J. The elusive memristor: properties of basic electrical circuits. *European J. Physics*, 2009, vol. 30, no. 4, pp. 661. DOI: 10.1088/0143-0807/30/4/001

16. Biolek Z., Biolek D., Biolkova V. SPICE model of memristor with nonlinear dopant drift. *Radioengineering*, 2009, vol. 18, no. 2, pp. 210—214. URL: https://www.radioeng.cz/fulltexts/2009/09_02_210_214.pdf

17. Prodromakis T., Peh B. P., Papavassiliou C., Toumazou C. A versatile memristor model with nonlinear dopant kinetics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2011. vol. 58, no. 9, pp. 3099—3105. DOI: 10.1109/TED.2011.2158004

18. Zha J., Huang H., Liu Y. A novel window function for memristor model with application in programming analog circuits. *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs.* 2015. vol. 63, no. 5, pp. 423—427. DOI: 10.1109/TCSII.2015.2505959

19. Kvatinsky S., Friedman E. G., Kolodny A., Weiser U. C. TEAM: ThrEshold adaptive memristor model. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 2013, vol. 60, no. 1, pp. 211–221. DOI: 10.1109/TCSI.2012.2215714

20. Kvatinsky S., Ramadan M., Friedman E. G., Kolodny A. VTEAM: A general model for voltage-controlled memristors. *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, 2015, vol. 62, no. 8, pp. 786—790. DOI: 10.1109/TCSII.2015.2433536

21. Yakopcic C., Taha T. M., Subramanyam G., Pino R. E., Rogers S. A memristor device model. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, vol. 32, no. 10, pp. 1436—1438. DOI: 10.1109/LED.2011.2163292

22. Zheng G., Mohanty S. P., Kougianos E., Okobiah O. Polynomial metamodel integrated Verilog–AMS for memristor–based mixed–signal system design. *International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS)*, Columbus (OH, USA): IEEE, 2013, pp. 916–919. DOI: 10.1109/MWSCAS.2013.6674799

23. Mladenov V. Analysis of memory matrices with HfO_2 memristors in a PSpice environment. *Electronics*, 2019, vol. 8, no. 4, p. 383. DOI: 10.3390/electronics8040383

24. Teplov G. S., Gornev E. S. Multilevel bipolar memristor model considering deviations of switching parameters in the Verilog–A language. *Russian Microelectronics*, 2019. vol. 48, no. 3, pp. 131—142. DOI: 10.1134/S1063739719030107

25. Morozov A. Y., Reviznikov D. L. Adaptive interpolation algorithm based on a kd-tree for numerical integration of systems of ordinary differential equations with interval initial conditions. *Differential Equations*, 2018, vol. 54, no. 7, pp. 945—956. DOI: 10.1134/ S0012266118070121

26. Morozov A. Yu., Reviznikov D. L., Gidaspov V. Yu. Adaptive interpolation algorithm based on a kd-tree for the problems of chemical kinetics with interval parameters. *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2019, vol. 11, no. 4, pp. 622—633. DOI: 10.1134/S2070048219040100

27. Morozov A. Y., Abgaryan K. K., Reviznikov D. L. Mathematical model of a neuromorphic network based on memristive elements. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2021, vol. 143, p. 110548. DOI: 10.1016/j.chaos.2020.110548

Acknowledgments

This work was supported by the RFBR grant No. 19–29–03051 MK.

Received August 15, 2020

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 196—202. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-196-202

УДК 544.022.341:004.942

Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, содержащего парные атомы металлов Fe—Co, Ni—Co, Fe—Ni и аморфизирующую присадку кремния

© 2020 г. И. В. Запороцкова¹, Р. Д. Радченко¹, Л. В. Кожитов^{2,§}, П. А. Запороцков¹, А. В. Попкова³

¹ Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062 Россия,

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

³ ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, Московская обл., 142103, Россия

Аннотация. Актуальной проблемой современной радиотехники и радиоэлектроники является создание композитных материалов с заданными характеристиками, которые могут быть использованы в качестве материалов электронной техники. Особый интерес вызывают исследования в области разработки широкополосных поглотителей электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне. Для этого изучаются материалы, способные эффективно поглощать и отражать падающую волну, обладающие четко выраженной наноструктурой, на основе ферромагнитных металлов. Создание нанокапсулированных металлов позволит управлять характеристиками получаемого материала. Для этого применяют полимерные матицы, в качестве одной из которых может быть использован пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН). Представлены результаты теоретического исследования модели монослоя ППАН, содержащего пары атомов переходных металлов железа, никеля и кобальта, обладающих ферромагнитными свойствами, в сочетаниях Fe—Co, Ni—Co и Fe—Ni, с добавлением аморфизирующей присадки кремния. Исследована геометрическая структура металлокомпозитных систем, модель которых представляет собой молекулярные кластеры ППАН, из центров которых удалены шесть атомов основного вещества и в образовавшиеся дефекты (так называемые поры) помещены пары изучаемых атомов металлов. Обнаружено искривление монослоя, содержащего металлы, по сравнению с изначально планарным монослоем ППАН. Построены одноэлектронные спектры композитных наносистем и проанализирована ширина их запрещенной щели. Установлено, что присутствие атомов металлов приводит к уменьшению ширины запрешенной шели металлокомпозита по сравнению с чистым ППАН. Определены заряды металлов и зафиксирован факт переноса электронной плотности от атомов металлов к соседним с ними атомам монослоя ППАН. Вычислена средняя энергия связи рассмотренных металлокомпозитных систем и доказана их стабильность. Исследования проводились с использованием метода DFT (теория функционала плотности) с функционалом B3LYP и базисом 6-31G(d).

Ключевые слова: пиролизованныи полиакрилонитрил, переходные металлы, металлоуглеродные нанокомпозиты, DFT

Запороцкова Ирина Владимировна¹ — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, ORCID: 0000-0002-9486-2482, e-mail: irinazaporotskova@gmail.com; Радченко Даниил Павлович¹ — аспирант, e-mail: crystal_steel@bk.ru; Кожитов Лев Васильевич^{2,§} — доктор техн. наук, профессор–исследователь, ORCID: 0000-0002-4973-1328, e-mail: kozitov@rambler.ru; Запороцков Павел Александрович¹ — канд. физ.–мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения; Попкова Алена Васильевна³ — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: popkova-alena@rambler.ru [§] Автор для переписки

Введение

Актуальной проблемой современной радиотехники и радиоэлектроники является создание композитных материалов с заданными характеристиками, которые могут быть использованы в качестве материалов электронной техники. Особый интерес исследователей вызывают композитные материалы, состоящие из полимерной матрицы и наполнителя. Введение в матрицу наночастиц металлов позволяет получать материалы с улучшенными физико-химическими свойствами. Включение в нанокомпозиты ферромагнитных металлов позволяет использовать их в различных областях техники: магнитных системах записи [1], высокочастотных устройствах [2, 3], биомедицине [4], системах защиты от излучения [5], электронике и других. Теоретическое исследование металлокомпозитов является важной задачей, решение которой позволит управлять их структурой и характеристиками [6-8].

Особый интерес вызывают исследования в области разработки широкополосных поглотителей электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне [9—12]. Для этого изучаются материалы, способные эффективно поглощать и отражать падающую волну. Для решения этой задачи создаются материалы, обладающие четко выраженной наноструктурой, на основе ферромагнитных металлов Fe, Co, Ni [13]. Создаются и изучаются свойства данных систем в виде сплавов, полученных различными способами: в виде тонких электроосажденных пленок Fe-Co из сульфата металла [14]; биметаллических кластеров [15]; различных ферромагнитных нанопорошков [16—20]. Однако способность поглощения таких материалов зависит от толщины покрытия и размера. Создание нанокапсулированных металлов позволит управлять характеристиками получаемого материала. Для этого применяют полимерные матицы, в качестве одной из которых может быть использован пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН).

ППАН получают путем ИК-нагрева полиакрилонитрила [21]. Использование полиакрилонитрила как прекурсора ППАН является наиболее дешевым в производстве и позволяет получить наибольший выход требуемого вещества [22-27]. ППАН является графитоподобной слоевой структурой, которую можно рассматривать в качестве полимерной матрицы, позволяющей инкапсулировать наночастицы металлов.

Для создания наиболее подходящего радиопоглощающего материала ранее были проведены теоретические и практические исследования наноматериалов на основе ППАН с добавлением метал- Рис. 1. Оптимизированная структура нанокомпозита ППАН

с добавлением кремния и меди, которые выступают в качестве так называемых аморфизирующих присадок [28]. Применение аморфизирующих присадок позволяет придать композиту пластичность при изгибе и сжатии. Также это позволяет создавать объемные наноматериалы с контролируемыми характеристиками [29]. Исследованы различные парные сочетания металлов Fe, Co, Ni в ППАН [30].

Ниже представлены результаты компьютерного моделирования композита на основе монослоя ППАН с введенными парами металлов Cu-Co, Ni—Co, Fe—N и с аморфизирующей присадкой в виде атома кремния. Расчеты проведены в рамках модели молекулярного кластера (МК) с использованием метода функционала плотности DFT (Densitu Functional Theory). В качестве гибридного функционала выбран функционал B3LYP с применением базисного набора 6-31G(d) [31-33]. Данный функционал является предпочтительным для расчетов систем с переходными металлами.

Геометрическое и электронно-энергетическое строение металлокомпозитов на базе пиролизованного полиакрилонитрила

В качестве модели выбран кластер монослоя ППАН, из центра которого удалены 6 атомов. Получившаяся структура содержит 70 % атомов углерода, 19 % атомов азота и 11 % атомов водорода (рис. 1).

Полученный вакансионный дефект (или пора) заполнялся поочередно парами атомов металлов Fe—Co, Ni—Co, Fe—Ni. Над монослоем вблизи металлов располагался атом кремния на расстоянии 2,5 А. Обозначим структуры ППАН с введенными атомами металлов и кремнием как Ni-Co-Si/ ППАН, Fe—Co—Si/ППАН, Ni—Fe—Si/ППАН. Анализ геометрии систем, полученных после расчетов, выполненных с полной оптимизацией, обнаружил значительное искривление монослоя при введении всех рассмотренных пар атомов (рис. 2).



лов железа, кобальта и никеля, а также Fig. 1. Optimized structure of PPAN nanocomposite



Рис. 2. Оптимизированная структура нанокомпозита Ni—Fe—Si/C Fig. 2. Optimized structure of Ni-Fe-Si/C nanocomposite

		Pacer	гояние меж	сду атомам	и, нм	
Атом	Fe—Co—Si/ППАН		Ni—Co—Si/ППАН		Ni—Fe—Si/ППАН	
	Fe	Co	Ni	Co	Ni	Fe
Fe	_	_	_	_	_	_
Ni	_		_		_	0,259
Co	0,243	_	0,275			
Si	0,244	0,217	0,224	0,247	0,227	0,248

Расстояния между атомами металлами в монослое ППАН [Distance between metal atoms in PPAN monolayer]

Анализ структур показал, что атом кремния стремится образовать химическую связь с атомами металлов. При этом искривление монослоя незначительно уменьшается по сравнению с аналогичными моделями, не содержащими кремния. Можно сказать, что таким образом в структуре образуются комплексы металлов, нанокапсулированных в ΠΠΑΗ.

Были построены одноэлектронные спектры металлокомпозитных систем, анализ которых позволил определить так называемую ширину запрещенной щели ΔE_{g} , вычисляемую как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей (табл. 2). Наиболее узкая запрещенная щель наблюдается у структуры, содержащей атомы Ni—Fe с присадкой атома кремния. Такой сплав обладает слабыми ферромагнитными свойствами. В нем атомы железа могут иметь намагниченность близкую к идеальном моменту насыщения для чистого железа [34]. Обнаружено, что атомные орбитали металлов дают основные вклады в так называемую зону проводимости (рис. 3). Однако в структурах ППАН с парами Ni—Со и Fe—Со в присутствии атома Si металлы дают значительный вклад в последний заполненный уровень. Установлено, что атом Со незначительно влияет на изменение ширины запрещенной щели, в отличие от

Ni, введение которого существенно ее уменьшает. Сравнение металлокомпозитных систем, содержащих аморфизирующую присадку в виде атома кремния (Ni—Co—Si/ППАН, Fe—Co—Si/ППАН, Ni—Fe—Si/ППАН), с системами без Si (Ni-Co/IIIIAH, Fe-Co/IIIIAH, Ni-Fe/ ППАН) обнаружило, что добавление атома кремния приводит к уменьшению ΔE_{g} (табл. 2). По типу проводимости все рассмотренные системы относятся к полупроводникам.

Также для всех изучаемых структур были вычислены энергии связи (см. табл. 2), значения которых оказались сравнимыми со значением этой величи-Таблица 1 ны для чистого ППАН, что подтверждает стабильность полученных металлоуглеродных комплексов.

> Анализ зарядового распределения, полученного с помощью атомного полярного тензора зарядов (Atomic Polar Tensor Charge — APT charge) [35], показал, что во всех случаях атомы металлов положительно заряжены, а атомы ближайшего окружения заряжены отрицательно. Таким образом, происходит перенос электронной плотности от металлических атомов к атомам монослоя ППАН. Заряды атомов металлов пред-

ставлены в табл. 3. Данные результаты согласуются с представлениями о процессах взаимодействия

Таблица 2

Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов и аморфизирующим атомом кремния [Electron-energy characteristics of metal-carbon nanocomposites based on PPAN with embedded vapors of metal atoms and an amorphous silicon atom

Система	$\Delta E_{ m g},$ эВ	$E_{\rm cb},$ эВ
ППАН	0,98	-9,93
Ni—Co—Si/ППАН	0,58	-8,69
Fe—Co—Si/ППАН	0,86	-8,73
Ni—Fe—Si/IIIIAH	0,63	-6,54
Ni—Со/ППАН	0,95	-8,73
Fe—Co/ППАН	0,99	-8,96
Ni—Fe/ППАН	0,55	-8,76
Обо <i>значения:</i> ∆Е _g — ширина запрещенной щели; Е _{св} — энергия связи.		


Рис. 3. Одноэлектронные спектры металлоуглеродных композитов на основе ППАН с введенными парами металлов и аморфизирующим атомом кремния:

 $a - Ni-Co-Si/\Pi\Pi AH;$ $\delta - Fe-Co-Si/\Pi\Pi AH;$ $B - Ni-Fe-Si/\Pi\Pi AH.$

Орбитали атома Fe выделены красным цветом, Ni — желтым, Co — зеленым, Si — голубым, остальных атомов — серым. Последняя занятая молекулярная орбиталь отмечена двумя стрелочками, обозначающими спины электронов

Таблица 3

Заряды на атомах металлов в MK APT заряды [Charges on metal atoms in MC APT charges]

	Заряды на атомах металлов						
Металл	Fe—Co— Si/ППАН	Ni—Co— Si/ППАН	Ni—Fe—Si/ ППАН				
Fe		-0,0051	_				
Ni		_	0,0774				
Co	0,1626	0,0055					
Cu	0,0593	_	-0,0280				
Si	0,8503	0,2032	-0,1201				

между металлами и системой сопряженных связей в ППАН. Возникает смещение электронных облаков металла к ближайшим атомам монослоя ППАН.

Заключение

Выполненные теоретические исследования доказали, что изученные металлоуглеродные композиты на основе монослоя ППАН с внедренными парами металлов Ni—Co, Fe—Co и Ni—Fe в присутствиии аморфизирующей присадки кремния представляют собой устойчивые системы. Введение металлов в ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН за счет появления дополнительных уровней металлов вблизи границы запрещенной щели. По типу прово-

Fig. 3. One–electron spectra of metal–carbon composites based on PPAN with introduced metal vapors:
 (a) Ni–Co–Sil; (b) Fe–Co–Si; (b) Ni–Fe–Si. The orbitals of Fe are highlighted in red, Ni in yellow, Co in green, Si in blue, and the rest of the atoms in gray. The last occupied molecular orbital is marked with two arrows representing the electron spins

димости все рассмотренные системы относятся к полупроводникам. Подобные металлокомпозиты могут быть использованы в качестве новых магнитомягких материалов, обладающих способностью поглощать электромагнитное излучение за счет возможных переходов электронов с использованием появившихся уровней металлических атомов.

Библиографический список

1. Кожитов Л. В., Козлов В. В., Костикова А. В., Попкова А. В. Новые металлоуглеродные нанокомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники // Известия вузов: Материалы электронной техники. 2012. № 3. С. 59—67. DOI: 10.17073/1609-3577-2012-3-59-67

1. Муратов Д. Г., Якушко Е. В., Кожитов Л. В., Попкова А. В., Пушкарев М. А. Формирование нанокомпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК–излучения // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2013. № 1. С. 61—65. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-61-65

2. Запороцкова И. В., Аникеев Н. А., Кожитов Л. В., Попкова А. В. Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2013. № 3. С. 34—38. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-3-34-38

3. Kozhitov L. V., Kozlov V. V., Kostikova A. V., Popkova A. V. Novel metal carbon nanocomposites and carbon nanocrystalline material with promising properties for the development of electronics // Russ. Microelectron. 2013. V. 42, N 8. P. 498—507. DOI: 10.1134/ S1063739713080088

4. Bulatov M. F., Kozitov L. V., Muratov D. G., Karpacheva G. P., Popkova A. V. The magnetic properties of nanocomposites Fe–Co/C based on polyacrylonitrile // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2015. V. 9, N 6. P. 828—833. DOI: 10.1166/jno.2014.1682

5. Alonso F., Riente P., Rodríguez–Reinoso F., Ruiz–Martínez J., Sepúlveda–Escribano A., Yus M. A highly reusable carbon– supported platinum catalyst for the hydrogen–transfer reduction of ketones // ChemCatChem. 2009. V. 1, Iss. 1. P. 75—77. DOI: 10.1002/ cctc.200900045

6. Ряшенцева М. А. Егорова Е. В., Трусов А. И., Нугманов Е. Р., Антонюк С. Н. Применение металлоуглеродных катализаторов в процессах превращения низших алифатических спиртов // Успехи химии, 2006, Т. 75, № 11. С. 1119—1132.

7. Ефимов М. Н., Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Терещенко Г. Ф., Дзидзигури Э. Л., Сидорова Е. Н. Получение и структура каталитических нанокомпозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы // Вестн. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 2008. Т. 3, № 1. С. 68—71.

8. Лыньков Л. М., Борботько Т. В., Криштопова Е. А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, № 9. С. 44—48. URL: https:// journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/12219

9. Zhou Jianhua, He Jianping, Wang Fao, Li Guoxian, Guo lunxm, Zhao Jianging, Ma Yiou. Design of mesostrucred γ -Fe₂O₃/ carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications // J. Alloys and Compounds. 2011. V. 509, Iss. 32. P. 8211—8214. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.05.042

10. Yong Yang, Cailing Xu, Yongxin Xia, Tao Wang, Fashen Li. Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates // J. Alloys and Compounds. 2010. V. 493, Iss. 1–2. P. 549—552. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.12.153

11. Patent WO9610901A1 (US). Metal filaments for electromagnetic interference shielding / CHUNG, Deborah, Duen, Ling, 1996.

12. Основы физики магнитных явлений в кристаллах: учебное пособие. Киев: НТУУ «КПИ», 2004. 227 с.

13. Vázquez E., Prato M. Carbon nanotubes and microwaves: interactions, responses, and applications // Acs Nano. 2009. V. 3, N $\,$ 12. P. 3819—3824. DOI: 10.1021/nn901604j

14. Moradi A. Microwave response of magnetized hydrogen plasma in carbon nanotubes: multiple reflection effects // Appl. Opt. 2010. V. 49, N 10. P. 1728—1733. DOI: 10.1364/AO.49.001728

15. Kawabata A., Kubo R. Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption // J. Phys. Soc. Jpn. 1966. V. 21, N 9. P. 1765—1772. DOI: 10.1143/JPSJ.21.1765

16. Hong Zhu, Lan Zhang, Lizi Zhang, Yuan Song, Yi Huang, Yongming Zhang. Electromagnetic absorption properties of Snfilled multi-walled carbon nanotubes synthesized by pyrolyzing // Materials Lett. 2010. V. 64, Iss. 3. P. 227—230. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.07.023

17. Ануфриева С. И., Ожигина Е. Г., Рогожин А. А. Минералого-технические особенности шунгитового сырья, определяющие выбор эффективных направлений создания новых материалов // Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием «Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона» Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 31—32.

18. Buseck P. R. Geological fullerenes: review and analysis // Earth and Planetary Science Letters. 2002. V. 203, N 3–4. P. 781—792. DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00819-1

19. Mossman D., Eigendorf G., Tokaryk D., Gauthier–Lafaye F., Guckert K. D., Melezhik V., Farrow C. E. Testing for fullerenes in geologic materials: Oklo carbonaceous substances, Karelian shungites, Sudbury Black Tuff // Geology. 2003. V. 31, N 3. P. 255—258. DOI: 10.1130/0091-7613(2003)031<0255:TFFIGM>2.0.CO;2

20. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 9. С. 867—888.

21. Bahl O. P., Manocha L. M. Characterization of oxidized PAN fibers // Carbon. 1974. V. 12, Iss. 4. P. 417—423. DOI: 10.1016/0008-6223(74)90007-4

22. Zaporotskova I. V., Anikeev N. A., Kojitov L. V., Davletova O. A., Popkova A. V. Theoretical studies of the structure of the metal-carbon composites on the base of acryle-nitrile nanopolimer // J. Nano-Electron. Phys. 2014. V. 6, N 3. P. 03035-1—03035-3. URI http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/36281

23. Wangxi Z, Jie L, Gang W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers // Carbon. 2003. V. 41, Iss. 14. P. 2805—2812. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00391-9

24. Sanchez–Soto P. J., Aviles M. A., del Rio J. C., Gines J. M., Pascual J., Perez–Rodriguez J. L. Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2001. V. 58–59. P. 155–172. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00203-5

25. Запороцкова И. В. Пиролизованный полиакрилонитрил и некоторые композиты на его основе: особенности получения, структуры и свойств. Волгоград: Изд-во Волгогр. гос. ун-та, 2016. 220 с.

26. Муратов Д. Г., Кожитов Л. В., Запороцкова И. В., Сонькин В. С., Борознина Н. П., Подкова А. В., Борознин С. В., Шадринов А. В. Синтез и свойства наночастиц, сплавов и композиционных наноматериалов на основе переходных металлов. Волгоград: Изд-во Волгогр. гос. ун-та, 2017. 650 с.

27. Запороцкова И. В., Кожитов Л. В., Аникеев Н. А., Давлетова О. А., Муратов Д. Г., Попкова А. В., Якушко Е. В. Металлоуглеродные нанокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 2. С. 134—142. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-2-134-142

28. Матренин С. В., Овечкин Б. Б. Наноструктурные материалы в машиностроении: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2009. 186 с.

29. Basis Sets. URL: http://gaussian.com/basissets/ (дата обращения: 23.09.2020).

30. Радченко Р. Д., Запороцкова И. В., Кожитов Л. В., Борознина Н. П. Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилнитрила, содержащего парные атомы металлов Си–Со, Си–Ni, Ni–Co, Fe–Ni // Сборник трудов по материалам VI Международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ–2020)». В 4-х томах / под ред. В. А. Соболева. Самара: Изд-во Самар. ун–та, 2020. Т. 3. С. 559—564.

31. Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. Self-consistent molecular orbital methods. IX. Extended Gaussian-type basis for

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

molecular–orbital studies of organic molecules // J. Chem. Phys. 1971. V. 54, Iss. 2. P. 724. DOI: 10.1063/1.1674902

32. Rassolov V. A., Ratner M. A., Pople J. A., Redfern P. C., Curtiss L. A. $6-31G^*$ basis set for third–row atoms // J. Comp. Chem. 2001. V. 22, Iss. 9. P. 976—984. DOI: 10.1002/jcc.1058

33. Ackerbauer S., Krendelsberger N., Weitzer F., Hiebl K., Schuster J. C. The constitution of the ternary system Fe–Ni–Si // Intermetallics. 2009. V. 17, Iss. 6. P. 414—420. DOI: 10.1016/j.intermet.2008.11.016

34. Cioslowski J. A new population analysis based on atomic polar tensors // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111, N 22. P. 8333—8336. DOI: 10.1021/ja00204a001

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19–43–340005 р_а и гранта Президента РФ МК-2483.2019.3.

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering.* 2020, vol. 23, no. 3, pp. 196—202. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-196-202

Theoretical studies of a metal composite based on a monolayer of pyrolyzed polyacrylonitrile containing paired metal atoms Cu—Co, Ni—Co, Ni—Cu, Ni—Fe and an amorphizing silicon additive

I. V. Zaporotskova¹, D. P. Radchenko¹, L. V. Kozitov^{2,§}, P. A. Zaporotskov¹, A. V. Popkova³

¹ Volgograd State University, 100 Universitetsky Prospekt, Volgograd, 400062, Russia,

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

³ FGUP «NII NPO "LUCH"», 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk, Moscow Region, 142103, Russia

Abstract. An urgent problem of radio engineering and radioelectronics nowadays is the synthesis of composite materials with preset parameters that can be used as electronics engineering materials. Of special interest are MW range wide-band electromagnetic radiation absorbers. Special attention is paid to materials on the basis of ferromagnetic metals that are capable of effectively absorbing and reflecting incident waves and having a clear nanostructure. Development of nanocapsulated metals will allow controlling the parameters of newly designed materials. This is achieved with the use of polymer matrices, e.g. pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN). This work is a theoretical study of a PPAN monolayer model containing pairs of transition metal atoms iron, nickel and cobalt which possess ferromagnetic properties, in Fe-Co, Ni-Co and Fe-Ni combinations, with silicon amorphizing admixture. We studied the geometrical structure of the metal composite systems which are modeled as PPAN molecular clusters the centers of which are voided of six matrix material atoms, the resultant defects (the so-called pores) being filled with pairs of the metal atoms being studied. The metal containing monolayer proved to be distorted in comparison with the initially planar PPAN monolayer. We plotted single-electron spectra of the composite nanosystems and characterized their band gaps. The presence of metal atoms reduces the band gap of a metal composite as compared with pure PPAN. We determined the charges of the metals and found electron density transfer from metal atoms to their adjacent PPAN monolayer atoms. We calculated the average bond energy of the test metal composite systems and proved them to be stable. The studies involved the use of the density functional theory (DFT) method with the B3LYP functional and the 6-31G(d) basis.

Keywords: pyrolyzed polyacrylonitrile, transition metals, metal-carbon nanocomposites

References

1. Kozhitov L. V., Kozlov V. V., Kostikova A. V., Popkova A. V. Novel metal-carbon nanocomposites and carbon nanocrystal material with perspective properties for developing electronics. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* = Materials of Electronics Engineering, 2012, no. 3, pp. 59—67. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2012-3-59-67

2. Muratov D. G., Yakushko E. V., Kozhitov L. V., Popkova A. V., Pushkarev M. A. Formation of nanocomposites Ni/C

Information about authors:

based of polyacrylonitrile under IR–radiation. *Izvestiya Vysshikh* Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering, 2013, no. 1, pp. 61—65. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-61-65

3. Zaporotskova I. V., Anikeev N. A., Kozhitov L. V., Popkova A. V. Theoretical investigation of the hydrogenation process in single– and double–layered pyrolized acryl–nitril nanopolymer. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2013, no. 3, pp. 34— 38. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2013-3-34-38

Irina V. Zaporotskova¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies, ORCID: 0000–0002–9486–2482 (irinazaporotskova@gmail.com); Daniil P. Radchenko¹: Postgraduate Student (crystal_steel@bk.ru); Lev V. Kozitov^{2,§}: Dr. Sci. (Eng.), Research Professor, ORCID: 0000–0002–4973–1328 (kozitov@rambler.ru); Pavel A. Zaporotskov¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Department of Forensic Science and Physical Materials Science; Alena V. Popkova³: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, ORCID: 0000–0003–4657–9305, (popkova–alena@rambler.ru)

§ Corresponding author

4. Kozhitov L. V., Kozlov V. V., Kostikova A. V., Popkova A. V. Novel metal carbon nanocomposites and carbon nanocrystalline material with promising properties for the development of electronics. *Russ. Microelectron.*, 2013, vol. 42, no. 8, pp. 498—507. DOI: 10.1134/ S1063739713080088

5. Bulatov M. F., Kozitov L. V., Muratov D. G., Karpacheva G. P., Popkova A. V. The magnetic properties of nanocomposites Fe–Co/C based on polyacrylonitrile. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, 2015, vol. 9, no. 6, pp. 828—833. DOI: 10.1166/jno.2014.1682

6. Alonso F., Riente P., Rodríguez–Reinoso F., Ruiz–Martínez J., Sepúlveda–Escribano A., Yus M. A highly reusable carbon–supported platinum catalyst for the hydrogen–transfer reduction of ketones. *ChemCatChem*, 2009, vol. 1, no. 1, pp. 75—77. DOI: 10.1002/cctc.200900045

7. Ryashentseva M. A., Egorova E. V., Trusov A. I., Nougrnanov E. R., Antonyuk S. N. Application of metal–carbon catalysts in conversions of lower aliphatic alcohols. *Russ. Chem. Rev.*, 2006, vol. 75, no. 11, pp. 1003—1014. DOI: 10.1070/RC2006v075n11ABEH003627

8. Efimov M. N., Zemtsov L. M., Karpacheva G. P., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Tereschenko G. F., Dzidziguri E. L., Sidorova E. N. Preparation and structure of catalytic nanocomposite carbon materials containing platinum group metals. *Vestnik MITKhT im.* M. V. Lomonosova = Fine Chemical Technologies, 2008, vol. 3, no. 1, pp. 68—71. (In Russ.)

9. Lyn'kov L. M., Borbotko T. V., Krishtopova E. A. Radio–absorbing properties of nickel–containing powdered shungite. *Pis'ma v ZhTF*, 2009, vol. 35, no. 9, pp. 44—48. (In Russ.). URL: https://journals. ioffe.ru/articles/viewPDF/12219

10. Zhou Jianhua, He Jianping, Wang Fao, Li Guoxian, Guo lunxm, Zhao Jianging, Ma Yiou. Design of mesostrucred γ -Fe₂O₃/ carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications. *J. Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 32, pp. 8211—8214. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.05.042

11. Yong Yang, Cailing Xu, Yongxin Xia, Tao Wang, Fashen Li. Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates. *J. Alloys and Compounds*, 2010, vol. 493, nos. 1–2, pp. 549—552. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.12.153

12. Patent WO9610901A1 (US). Metal filaments for electro–magnetic interference shielding / CHUNG, Deborah, Duen, Ling, 1996.

13. Osnovy fiziki magnitnykh yavlenii v kristallakh [Fundamentals of the physics of magnetic phenomena in crystals]. Kiev: NTUU "KPI", 2004, 227 p. (In Russ.)

14. Vázquez E., Prato M. Carbon nanotubes and microwaves: interactions, responses, and applications. *Acs Nano*, 2009, vol. 3, no. 12, pp. 3819—3824. DOI: 10.1021/nn901604j

15. Moradi A. Microwave response of magnetized hydrogen plasma in carbon nanotubes: multiple reflection effects. *Appl. Opt.*, 2010, vol. 49, no. 10, pp. 1728—1733. DOI: 10.1364/AO.49.001728

16. Kawabata A., Kubo R. Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption. J. Phys. Soc. Jpn., 1966, vol. 21, no. 9, pp. 1765—1772. DOI: 10.1143/JPSJ.21.1765

17. Hong Zhu, Lan Zhang, Lizi Zhang, Yuan Song, Yi Huang, Yongming Zhang. Electromagnetic absorption properties of Sn– filled multi–walled carbon nanotubes synthesized by pyrolyzing. *Materials Lett.*, 2010, vol. 64, no. 3, pp. 227—230. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.07.023

18. Anufrieva S. I., Ozhigina E. G., Rogozhin A. A. Mineralogical and technical features of shungite raw materials, determining the choice of effective directions for creating new materials. *Materialy Vserossiiskogo mineralogicheskogo seminara s mezhdunarodnym uchastiem "Geomaterialy dlya vysokikh tekhnologii, almazy, blagorodnye metally, samotsvety Timano–Severoural'skogo regiona"* = Materials of the All–Russian Mineralogical Seminar with International Participation "Geomaterials for High Technologies, Diamonds, Precious Metals, Gems of the Timan–North Ural Region". Syktyvkar: Geoprint, 2010, pp. 31–32. (In Russ.)

19. Buseck P. R. Geological fullerenes: review and analysis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, vol. 203, nos. 3–4, pp. 781—792. DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00819-1

20. Mossman D., Eigendorf G., Tokaryk D., Gauthier–Lafaye F., Guckert K. D., Melezhik V., Farrow C. E. Testing for fullerenes in geologic materials: Oklo carbonaceous substances, Karelian shungites, Sudbury Black Tuff. *Geology*, 2003, vol. 31, no. 3, pp. 255—258. DOI: 10.1130/0091-7613(2003)031<0255:TFFIGM>2.0.CO;2

21. Tretyakov Yu. D., Goodilin E. A. Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials. *Russ. Chem. Rev.*, 2009, vol. 78, no. 9, pp. 801—820. DOI: 10.1070/RC2009v078n09A-BEH004029

22. Bahl O. P., Manocha L. M. Characterization of oxidized PAN fibers. *Carbon*, 1974, vol. 12, no. 4, pp. 417—423. DOI: 10.1016/0008-6223(74)90007-4

23. Zaporotskova I. V., Anikeev N. A., Kojitov L. V., Davletova O. A., Popkova A. V. Theoretical studies of the structure of the metal-carbon composites on the base of acryle-nitrile nanopolimer. *J. Nano- Electron. Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03035 (3pp.). URI: http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/36281

24. Wangxi Z, Jie L, Gang W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 14, pp. 2805—2812. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00391-9

25. Sanchez–Soto P. J., Aviles M. A., del Rio J. C., Gines J. M., Pascual J., Perez–Rodriguez J. L. Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2001, vols. 58–59, pp. 155—172. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00203-5

26. Zaporotskova I. V. Pirolizovannyi poliakrilonitril i nekotorye kompozity na ego osnove: osobennosti polucheniya, struktury i svoistv [Pyrolyzed polyacrylonitrile and some composites on its basis: peculiarities of preparation, structure and properties]. Volgograd: Izdatel'stvo Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta, 2016, 220 p. (In Russ.)

27. Muratov D. G., Kozhitov L. V., Zaporotskova I. V., Son'kin V. S., Boroznina N. P., Podkova A. V., Boroznin S. V., Shadrinov A. V. Sintez i svoistva nanochastits, splavov i kompozitsionnykh nanomaterialov na osnove perekhodnykh metallov [Synthesis and properties of nanoparticles, alloys and composite nanomaterials based on transition metals]. Volgograd: Izdatel'stvo Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta, 2017, 650 p. (In Russ.)

28. Zaporotskova I. V., Kozhitov L. V., Anikeev N. A., Davletova O. A., Popkova A. V., Muratov D. G., Yakushko E. V. Metalcarbon nanocomposites based on pyrolysed polyacrylonitrile. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*, 2014, no. 2, pp. 134—142. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-2-134-142

29. Matrenin S. V., Ovechkin B. B. Nanostrukturnye materialy v mashinostroenii [Nanostructural materials in mechanical engineering]. Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2009, 186 p. (In Russ.)

30. Basis Sets. URL: http://gaussian.com/basissets/ (accessed: 23.09.2020).

31. Radchenko D. P., Zaporotskova I. V., Kozitov L. V., Boroznina N. P. Theoretical study of the structure and electronic energy structure of a metal composite based on a monolayer of pyrolyzed polyacrylonitrile containing paired metal atoms Cu-Co, Cu-Ni, Ni-Co, Fe-Ni. Sbornik trudov po materialam VI Mezhdunarodnoi konferentsii i molodezhnoi shkoly "Informatsionnye tekhnologii i nanotekhnologii (ITNT-2020)" = Collection of works based on the materials of the VI International Conference and Youth School "Information Technology and Nanotechnology (ITNT-2020)". In 4 vol. Samara: Izdatel'stvo Samarskogo universiteta, 2020, vol. 3, pp. 559—564. (In Russ.)

32. Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. Self-consistent molecular orbital methods. IX. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 54, no. 2, p. 724. DOI: 10.1063/1.1674902

33. Rassolov V. A., Ratner M. A., Pople J. A., Redfern P. C., Curtiss L. A. 6–31G* basis set for third–row atoms. *J. Comp. Chem.*, 2001, vol. 22, no. 9, pp. 976—984. DOI: 10.1002/jcc.1058

34. Ackerbauer S., Krendelsberger N., Weitzer F., Hiebl K., Schuster J. C. The constitution of the ternary system Fe-Ni-Si. *Intermetallics*, 2009, vol. 17, no. 6, pp. 414—420. DOI: 10.1016/j.intermet.2008.11.016

35. Cioslowski J. A new population analysis based on atomic polar tensors. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, vol. 111, no. 22, pp. 8333—8336. DOI: 10.1021/ja00204a001

Acknowledgments

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research and the Administration of the Volgograd Region within the framework of scientific project No. 19–43–340005 r_a and the grant of the President of the Russian Federation MK–2483.2019.3. Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 203—212. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-203-212

УДК 538.971:621.315.592

Модификация поверхности германия при воздействии излучения наносекундного ультрафиолетового лазера

© 2020 г. В. Ю. Железнов¹, Т. В. Малинский¹, С. И. Миколуцкий¹, В. Е. Рогалин¹, С. А. Филин¹, Ю. В. Хомич¹, В. А. Ямщиков¹, И. А. Каплунов^{2,§}, А. И. Иванова²

¹ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Дворцовая наб., д. 18, Санкт–Петербург, 191186, Россия

> ² Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Аннотация. Методами оптической профилометрии, сканирующей электронной и зондовой микроскопии исследована модификация полированной поверхности {111} монокристаллического германия (*n*-тип проводимости, удельное сопротивление 47 Ом · см) в результате воздействия сфокусированным частотно-импульсным излучением наносекундного ультрафиолетового Nd : YaG лазера. Выявлено, что порог плазмообразования с образованием кратера на поверхности возникает при плотности энергии лазерного излучения $E \sim 1, 2 \div 1, 3 \, \text{Дж/см}^2$. При неподвижном положении образца при $E \sim 0, 1 \, \text{Дж/см}^2$ возникали необратимые поверхности излучением при $E \sim 0, 50 \div 1, 15 \, \text{Дж/см}^2$, в отсутствии заметных следов кратерообразования, наблюдалось образование ямок травления-с правильной трехгранной формой, концентрация которых составляла $(3-5) \cdot 10^5 \, \text{см}^{-2}$. Фигуры напоминают дислокационные ямки травления, получаемые селективным химическим травлением.

Выявление дислокаций происходило путем абляции в результате воздействия лазерного излучения. Центрами зарождения абляции являются дислокации, выходящие на поверхность кристалла. Поперечный размер ямок травления составил ~5—10 мкм, и их перекрытие привело к чередующейся картине трехгранных пирамид, образованных плоскостями {111}. Наблюдали скругленные грани и вершины пирамид, высота профиля фигур составила ~1—2 мкм. Линейные размеры ямок свидетельствуют о быстром протекании процесса. Исходя из суммарного времени воздействия излучения на поверхность ~200 нс установлена скорость формирования плоских граней в ямках, которая составляет ~0,1—0,3 м/с, что на несколько порядков превышает скорость формирования таких же граней при росте кристалла. Глубина поверхностного слоя, в котором происходило формирование структуры, составляла ~15 мкм.

Ключевые слова: УФ-лазер, наносекундный импульс, порог оптического пробоя, абляция, лазерное травление, монокристалл германия

Введение

Монокристаллический германий является первым материалом, в котором были обнаружены полупроводниковые свойства [1, 2]. В настоящее время германий также широко используется в инфракрасной (ИК) оптике [3]. В области прозрачности (1,8—23 мкм) германий ведет себя как многие оптические материалы с полупроводниковыми свойствами [4—7]. В частности, германий активно используется для изготовления различных оптических элементов для многочисленных приборов, которые применяют в окнах прозрачности атмосферы 3—5 и 8—14 мкм, в том числе в тепловизионных приборах и CO₂лазерах [8—14].

Монокристаллический германий как полупроводник применяется для изготовления изделий электроники и микроэлектроники [1—3]. В процессе Железнов Вячеслав Юрьевич¹ — младший научный сотрудник, ORCID: 0000-0001-9779-3323, e-mail: rragrid@gmail.com; Малинский Тарас Владимирович¹ — канд. техн. наук, доцент, заведующий лабораторией (московский филиал), ORCID: 0000-0001-5183-1240, e-mail: tmalinksy@yandex.ru; Миколуцкий Сергей Иванович¹ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ORCID: 0000-0001-6708-9140; Рогалин Владимир Ефимович¹ — доктор физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, ORCID: 0000-0002-2980-5385, e-mail: v-rogalin@mail.ru; Филин Сергей Александрович¹ — канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, ORCID: 0000-0002-6054-6510, e-mail: safilin@mail.ru; Хомич Юрий Владиславович¹ — научный сотрудник, ORCID: 0000-0003-1541-1614, e-mail: ykhomich@yandex.ru; Ямщиков Владимир Александрович¹ — член-корреспондент РАН, доктор техн. наук, директор Московского филиала, e-mail: rc@iperas.nw.ru; Каплунов Иван Александрович^{2,§} — доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики, ORCID: 0000-0002-1726-3451, e-mail: kaplunov.ia@ tversu.ru; Иванова Александра Ивановна² — канд. физ.-мат. наук, доцент, ORCID: 0000-0002-5517-2294, e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru

§ Автор для переписки

создании электронных изделий возможно использование лазерной техники для скрайбирования, резки, термообработки, очистки поверхности и др. Для эффективного применения лазерной техники в технологических процессах важно правильное понимание физико-химических процессов взаимодействия лазерного излучения с кристаллом.

Германий применяется для изготовления фотоприёмников разного назначения и радиационностойких фотоэлектрических преобразователей с высоким КПД. Для такого использования максимальный эффект преобразования излучения может быть достигнут, в том числе, путем модификации поверхности, обеспечивающей отсутствие отражения.

Воздействие мощного некогерентного излучения на поверхность монокристаллических полупроводников исследовано достаточно давно [15]. Оно стимулирует образование характерных локальных областей, имеющих форму растущих внутрь полупроводника сужающихся образований, которые в отдельных случаях представляют собой правильные геометрические фигуры. Эти области плавления в зависимости от параметров импульса излучения имели размеры 10—2000 мкм при концентрации до 10^7 см⁻². С ростом плотности таких областей их линейные размеры уменьшаются.

После появления достаточно мощных лазеров были проведены многочисленные эксперименты по исследованию результатов воздействия лазерного излучения на германий, кремний и другие полупроводниковые кристаллы [16—23]. В настоящее время воздействие лазерного излучения на материалы, в том числе на полупроводники, является одним из эффективных и управляемых средств контролируемого изменения кристаллической структуры и свойств материалов. Импульсная лазерная термообработка широко применяется в различных областях полупроводниковой микроэлектроники: изготовление двумерных фотонных кристаллов, резка пластин, предварительная обработка поверхности лазером перед травлением, формирование р-п-переходов, активация примесей, отжиг ионноимплантированных слоев, геттерирование дефектов, рекристаллизация аморфных слоев, отжиг и генерация дефектных центров в приповерхностных областях кристаллов [1, 2, 24].

Авторы работы [25] путем лазерного травления изготовили поверхность германия с наноразмерным рисунком. Пластины из монокристаллического германия *n*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией <111> погружали в раствор кислоты HF с концентрацией 48 % и травили в течение 10 и 60 мин при освещении лучом непрерывного аргон-ионного лазера с длиной волны 514,5 нм при плотности мощности лазерного излучения 4,4 кВт/см² (облучение лазером заметно ускоряло процесс травления). На образцах германия впервые было обнаружено образование поверхностных периодических структур в результате воздействия мощного импульсного лазерного излучения [26, 27].

На кристаллах кремния, близкого по физикохимическим свойствам к германию, также получен ряд интересных результатов [20—23, 28—34]. Так, при воздействии импульсно-периодического излучения на поверхности монокристалла кремния обнаружено создание микрорельефа, имеющего регулярную структуру.

Известны эффекты лазерного воздействия на металлы. В частности, в работе [35] было обнаружено возникновение на полированной меди следов высокотемпературной пластической деформации, приводящей к поднятию участка поверхности, облученного одиночным наносекундным импульсом ультрафиолетового (УФ) лазера допороговой интенсивности. Поскольку УФ–излучение хорошо поглощается многими материалами [36], представляет интерес изучение возможного подобного эффекта на образцах германия, так как в зоне поглощения он во многом подобен металлам [6, 37, 38].

Ниже рассмотрены результаты исследования морфологических особенностей поверхности монокристаллического германия после воздействия интенсивного импульсного УФ-лазерного излучения.

Образцы и методы экспериментаисследования

Исследование проводили на монокристаллах германия марки ГМО [39] *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 47 Ом · см и кристаллографической ориентацией <111>. Образцы полировали по обычной оптической технологии [40], а исходная шероховатость поверхности германия (до воздействия) составляла 0,50—0,60 нм.

Лазерная установка, на которой проводили обработку образцов излучением в стандартных условиях лабораторного помещения, подробно описана в работах [41—43]. Источник излучения — твердотельный Nd : YaG—лазер (третья гармоника, длина волны $\lambda = 355$ нм, длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе — до 8 мДж, частота следования импульсов f — до 100 Гц, диаметр лазерного пучка составлял 3 мм, расходимость — 1—2 мрад). Излучение фокусировалось кварцевой линзой на образец, расположенный на регулируемом трехкоординатном предметном столике.

Частота следования импульсов лазерного излучения, воздействовавших на неподвижный образец, составляла 10 Гц. Обычно на один участок образца воздействовали 30 импульсами. Также использовали режим сканирующего воздействия. В этом случае *f* составляла 100 Гц, а образец перемещался относительно неподвижного лазерного луча по растровой траектории («змейка») таким образом, что соседние пятна перекрывались с коэффициентом перекрытия ≥ 99 %. Длина «змейки» в этом эксперименте составляла 4 мм, а расстояние между горизонтальными строчками ~30 мкм. Коэффициент перекрытия *k* определяли как отношение площади, обработанной двумя импульсами излучения, к площади одного пятна:

$$t_{\rm cool} = \frac{4L^2}{\alpha \pi^2} \ln \frac{8T_{\rm m}}{T_{\rm in} \pi^2},\tag{1}$$

где S_i — площадь поверхности, обработанная i-м импульсом. В этом случае один и тот же участок подвергался воздействию порядка 20 лазерных импульсов.

Морфологию поверхности образцов после воздействия излучения исследовали на оптическом профилометре Zygo NewView 7300, растровом электронном микроскопе (**РЭМ**) JEOL JSM 6610LV и сканирующем зондовом микроскопе (**СЗМ**) Solver P47.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что порог появления на поверхности германия эрозионного кратера, сопровождаемого плазменным факелом, составлял ~1,2—1,3 Дж/см². При превышении порога на поверхности образца возникал типичный лазерный кратер, многократно и подробно описанный в работах различных авторов по воздействию лазерного излучения на непрозрачные материалы (см., например, [44]).

Результаты воздействия допорогового излучения на неподвижную поверхность германия ($E = 0,12 \text{ Дж/см}^2, 30 \text{ импульсов}, f = 10 \ {\Gamma}$ ц) представлены на рис. 1. Очевидно, что поверхность германия после воздействия лазерного излучения приподнята и царапина, присутствующая на исходной поверхности, в этой области отсутствует.

При сканирующем режиме и энергии ~0,5— 1,14 Дж/см² (рис. 2) на поверхности наблюдалось появление следов воздействия, имеющих регулярную структуру.



- Рис. 1. Поверхность монокристалла Ge после воздействия 30 лазерными импульсами (Nd : YAG–лазер, третья гармоника, λ = 355 нм, длительность импульса 10 нс, f = 10 Гц, E = 0,12 Дж/см²):
 - *а* оптическая микрофотография; б профиль поверхности по центру исследуемой области; *в* трехмерное изображение (рисунки *а б,в,* получены с помощью профилометра Zygo NewView 7300); *г* — РЭМ–микрофотография
- Fig. 1. Surface of a Ge single crystal after exposure to 30 laser pulses (Nd : YAG laser, third harmonic, λ = 355 nm, pulse duration 10 ns, f = 10 Hz, E = 0.12 J/cm²):

(a) optical micrograph (Żygo NewView 7300); (δ) surface profile at the center of the studied area; (в) 3D image; (д) SEM micrograph



Рис. 2. РЭМ-микрофотографии поверхности германия после лазерного воздействия с плотностью энергии E = 0,52 Дж/см² (а, б) и Е = 1,14 Дж/см² (в, г). Nd : YaG–лазер, λ = 355 нм, длительность импульса 10 нс, частота 100 Гц, сканирующий режим

Fig. 2. SEM micrographs of the germanium surface after laser exposure with an energy density E = 0.52 J/cm² (a, σ) and E = 1.14 J/cm² (B, r). Nd : YaG laser, $\lambda = 355$ nm, pulse width 10 ns, frequency 100 Hz, scanning mode



- Рис. 3. СЗМ-изображение фрагмента участка поверхности монокристалла германия после воздействия сканирующего лазерного излучения (Nd : YaG лазер, λ = 355 нм, длительность импульса 10 нс, частота 100 Гц, *E* = 1,14 Дж/см², сканирующий режим)
- Fig. 3. SPM image of a fragment of a surface area of a germanium single crystal after exposure to scanning laser radiation (Nd : YaG laser, λ = 355 nm, pulse duration 10 ns, frequency 100 Hz, E = 1.14 J/cm², scanning mode)

На поверхности кристалла отсутствуют зоны, характерные для затвердевшего расплава с соответствующей морфологией. Картина поверхности отражает структуру монокристаллического германия: соответствует ориентации, подвергнутой воздействию излучения плоскости германия {111}, и характерной для нее симметрии. На всей поверхности наблюдаются явно выраженные трехгранные выступы и впадины, образованные соответствующими для германия сингулярными гранями {111}.

Фигуры на поверхности (ямки-пирамиды), возникшие в процессе абляции, имеют поперечный размер ~5—10 мкм (см. рис. 2, г), и их перекрытие приводит к чередующейся картине трехгранных пирамид (почти правильной формы), образованных плоскостями (111). Изображение на рис. 2, в характеризует картину, появившуюся на поверхности германия после воздействия сканирующего лазерного излучения. На рис. 3 видны скругленные грани и вершины пирамид, высота профиля составляет порядка 1—2 мкм.

Аналогичные результаты получены при исследовании поверхности с помощью профилометра Zygo NewView 7300. На рис. 4 видны ямки, ограненные плоскостями {111}.

Показатель преломления германия для УФ– области изучался в работах [45—47]. На длине волны 355 нм значение показателя преломления n чуть выше, чем в ИК-области: $n_{\rm Ge} = 4,0746$ [45], 4,0238 [46] и 4,1150 [47]. Соответствующий коэффициент отражения несколько больше, чем обычный для ИК-области, равный ~0,36. Однако в работе [48] сообщается, что при воздействии интенсивного лазерного излучения полупроводник по своим оптическим свойствам приближается к металлам — его отражательная способность существенно возрастает. Так, для германия она удваивается при плотности мощности $q \sim 10^7$ Вт/см², а коэффициент поглощения при этом достигает значений 10^4 — 10^5 см⁻¹.

Оптическая стойкость материалов обычно определяется по величине порога появления кратера на поверхности, сопровождаемого плазменным факелом [49]. Для германия в данной статье порог составлял ~1,2—1,3 Дж/см². Тем не менее, и при допороговых значениях плотности мощности на поверхности образца наблюдались следы воздействия излучения (см. рис. 1).

Однако наиболее интересные результаты были получены при использовании сканирующего режима воздействия (см. рис. 2). Расчеты показали, что за время между импульсами поверхностный слой остывает полностью. Частота следования лазерных импульсов *f* в этом случае определяется уравнением теплопроводности, при решении которого получается зависимость

$$t_{\rm cool} = \frac{4L^2}{\alpha \pi^2} \ln \frac{8T_{\rm m}}{T_{\rm in} \pi^2},\tag{2}$$

где $t_{\rm cool}$ — время остывания поверхностного слоя; α — температуропроводность; $T_{\rm m}$ — температура



Рис. 4. Поверхность Ge {111} после воздействия сканирующим лазерным лучом (Nd : YaG лазер, λ = 0,355 мкм, длительность импульса 10 нс, частота 100 Гц, *E* = 1,14 Дж/см²): *a* — РЭМ–микрофотография; б — трехмерное изображение(Zygo NewView 7300); *в* — профилограмма (Zygo NewView 7300) Fig. 4. Ge {111} surface after exposure to a scanning laser

<sup>here (Nd : YaG laser, λ = 0.355 μm, pulse duration 10 ns, frequency 100 Hz, E = 1.14 J/cm²):
(a) SEM micrograph; (6) 3D image(Zygo NewView 7300);
(b) profilogram (Zygo NewView 7300)</sup>



плавления германия $T_{\rm m} = 1210$ К; L — толщина прогретого слоя, определяемая из уравнения (3); τ — длительность импульса;

$$L = 2\sqrt{\alpha\tau}.$$
 (3)

Таким образом, чтобы материал успевал остыть до следующего лазерного импульса, частота следования импульсов должна быть меньше величины $1/t_{\rm cool}$, которая в общем случае для германия составляет ~50 МГц, что намного превышает использованную в эксперименте частоту следования импульсов (100 Гц). Время остывания поверхности германия после воздействия лазерным импульсом с $\tau = 10$ нс составляет порядка 20 нс.

Морфология поверхности монокристалла германия после облучения сканирующим лазерным лучом при $E = 0.5 \div 1.14$ Дж/см² отражает особенности процесса формирования гранной структуры под воздействием высокоэнергетических источников.

За счет того, что на один и тот же участок попадает 20 имп., происходит перекрытие зон воздействия. Таким образом, за суммарное время ~200 нс происходит формирование структуры поверхности, и она отражает кристаллическую структуру монокристалла с учетом наличия структурных дефектов.

Обработка поверхности пучком лазера допороговой мощности вызывает абляцию монокристалла, и, прежде всего, этот эффект имеет место на нарушениях структуры, активно поглощающих световую энергию. В качестве таких структурных дефектов выступают в рассматриваемом случае типичные линейные дефекты кристаллов — дислокации. Полученная картина поверхности германия отражает протекание процесса под воздействием лазерного излучения, аналогичного селективному химическому травлению кристалла.

Излучение вызывает процесс образования ямок травления на германии, аналогично химическому травлению. Ямки травления ограняются плоскостями с минимальной поверхностной энергией, обладающими наибольшей химической стойкостью. Для германия такие грани — это сингулярные грани {111}. С увеличением плотности энергии ямки углубляются и расширяются.

При росте монокристалла формирование структуры поверхности происходит за счет послойного (тангенциального) роста на ступенях сингулярной грани [50]. При абляции германия наблюдается обратный процесс. Образование фигур на поверхности с правильной огранкой в местах выхода дислокаций происходит путем зарождения начальной ямки. Затем происходит удаление материала молекулярными ступеньками в глубь кристалла. Поскольку раньше испаряются плоскости с более низкой плотностью упаковки, более высокой поверхностной энергией и более высокой активностью, то таким образом постепенно формируются ямки, ограненные плоскостями {111}.

Линейные размеры характерных ямок информируют о достаточно быстром протекании процесса. Отсутствие следов затвердевшего расплава говорит о формировании поверхности, имеющей представленную морфологию, с участием небольшой толщины приповерхностного слоя исходного образца. Глубина формирования измененного слоя составляет менее 10—15 мкм. Скорость формирования плоских граней в ямках составила ~0,1—0,3 м/с, что на несколько порядков превышает скорость формирования граней при росте кристалла [50, 51].

Количество ямок травления на представленных структурах составило $(3-5) \cdot 10^5$ см⁻², что соответствует по порядку величины плотности дислокаций для такого монокристаллического германия. В то же время представляется возможным, что при лазерном воздействии на германий имела место генерация дополнительных структурных дефектов, в связи с чем может наблюдаться их повышенная концентрация.

Заключение

Обнаружено, что при использовании режима одиночного пятна и плотности энергии лазерного излучения в импульсе 0,1—0,5 Дж/см² (Nd : YaG лазер, длина волны 355 нм, длительность импульса 10 нс, частота 10 Гц) на поверхности монокристалла германия возникали следы повреждения, заключающиеся в поднятии поверхностного слоя на локальных участках в области воздействия.

При сканировании частотно-импульсного лазерного излучения с частотой 100 Гц на плоскости {111} монокристаллического германия при $E = 0.5 \pm 1.15$ Дж/см² возникали следы абляции, имевшие регулярную структуру. Сделано предположение, что это ямки травления, возникшие в местах выхода дислокаций на поверхность. Дальнейшее повышение плотности энергии лазерного излучения приводит к образованию стандартного лазерного кратера.

Библиографический список

1. Claeys L., Simoen E. Germanium–based technologies: from materials to devices. Berlin: Elsevier, 2007. 480 p. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70279-1

2. Bosi M., Atolini G. Germanium: Epitaxy and its application // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2010, V. 56, N 3–4. P. 146—174. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.002

3. Каплунов И. А., Рогалин В. Е. Оптические свойства и области применения германия в фотонике // Фотоника. 2019. Т. 13, № 1. С. 88—106. DOI: 10.22184/FRos.2019.13.1.88.106

4. Левинзон Д. И., Ровинский Р. Е., Рогалин В. Е., Рыкун Е. П., Ценина И. С., Шейхет Э. Г., Трайнин А. Л. Исследование монокристаллов профильного германия, облученных импульсным CO₂-лазером // Изв. АН СССР. Сер. физическая.1979. Т. 43, № 9. С. 2001—2005.

5. Алексеев Е. Е., Казанцев С. Ю., Кононов И. Г., Рогалин В. Е., Фирсов К. Н. Двухфотонное поглощение излучения нецепного НF-лазера в монокристаллах германия // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124, № 6. С. 790—794. DOI: 10.21883/ OS.2018.06.46082.180

6. Левинзон Д. И., Ровинский Р. Е., Рогалин В. Е., Рыкун Е. П., Ценина И. С., Шершель В. А. Поглощение ИК-излучения в германии // Материалы IX Совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применение в народном хозяйстве. Л.: ФТИ им. Иоффе, 1982. С. 123—126.

7. Armand Pilon F. T., Lyasota A., Niquet Y.–M., Reboud V., Calvo V., Pauc N., Widiez J., Bonzon C., Hartmann J. M., Chelnokov A., Faist J., Sigg H. Lasing in strained germanium microbridges // Nature Communications. 2019. V. 10, N 1. P. 2724. DOI: 10.1038/ s41467-019-10655-6

8. Смирнов Ю. М., Каплунов И. А. Монокристаллы германия для инфракрасной техники // Материаловедение. 2004. Т. 5. С. 48—52.

9. Коротаев В. В., Мельников Г. С., Михеев С. В., Самков В. М., Солдатов Ю. И. Основы тепловидения. СПб.: ИТМО, 2012. 122 с.

10. Mashanovich G. Z., Mitchell C. J., Penades J. S., Ali Z., Khokhar A. Z., Littlejohns C. G., Cao W., Zhibo Qu Z., Stanković S., Gardes F. Y., Masaud T. B., Chong H. M., Mittal V., Murugan G. S., James S. Wilkinson J. S., Peacock A. C., Nedeljkovic M. Germanium mid–infrared photonic devices // J. Lightwave Technol. 2017. V. 35, Iss. 4. P. 624—630. DOI: 10.1109/JLT.2016.2632301

11. Shimanskii A. F., Gorodishcheva A. N., Kopytkova S. A., Kulakovskaya T. V. Thermal stability of the properties of germanium crystals for IR optics // J. Physics: Conference Series. 2019. V. 1353, Iss. 1. P. 12062. DOI: 10.1088/1742-6596/1353/1/012062

12. Depuydt B., Theuwis A., Romandic I. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation–free wafers // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2006. V. 9, N 4. P. 437—443. DOI: 10.1016/j.mssp.2006.08.002

 Ordu M., Guo J., Pack G. Ng, Shah P., Ramachandran S., Hong M. K., Ziegler L. D., Basu S. N., Erramilli S. Nonlinear optics in germanium mid–infrared fiber material: Detuning oscillations in femtosecond mid–infrared spectroscopy // AIP Advances. 2017.
 V. 7, N 9. P. 095125. DOI: 10.1063/1.5003027

14. Peacock A. C., Healy N. Semiconductor optical fibres for infrared applications // Semiconductor Science and Technology. 2016. V. 31, N 10. P. 103004. DOI: 0.1088/0268-1242/31/10/103004

15. Heinig K.–H. Effect of local melting on semiconductor surfaces / In: Energy Pulse Modification of Semiconductors and Related Materials. Dresden: Zentralinstitut für Kernforshung, 1985. P. 265—279.

16. Harzic R. Le, Dörr D., Sauer D., Neumeier M., Epple M., Zimmermann H., Stracke F. Formation of periodic nanoripples on silicon and germanium induced by femtosecond laser pulses physics // Physics Procedia. 2011. V. 12. P. 29—36. DOI: 10.1016/j. phpro.2011.03.102

17. Qi D., Li X., Wang P., Chen S., Huang W., Li C., Huang K., Lai H. Evolution of laser-induced specific nanostructures on SiGe compounds via laser irradiation intensity tuning // IEEE Photonics Journal. 2014. V. 6, N 1. P. 2200005(1-5). DOI: 10.1109/ JPHOT.2013.2294631

18. Vadavalli S., Valligatla S., Neelamraju B., Dar M. H., Chiasera A., Ferrari M., Desail N. R. Optical properties of germanium nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in acetone // Front. Phys. 2014. V. 2. P. 57. DOI: 10.3389/fphy.2014.00057

19. Iqbal M. H., Bashir S., Rafique M. S., Dawood A., Akram M., Mahmood K., Hayat A., Ahmad R., Hussain T., Mahmood A. Pulsed laser ablation of germanium under vacuum and hydrogen environments at various fluences // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 344. P. 146—158. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.03.117

 Банишев А. Ф., Балыкина Е. А. Разрушение поверхности кремния и меди при импульсном и импульсно-периодическом воздействии Nd:YAG-лазера // Квантовая электроника. 1997. Т. 24, № 6. С. 557—559.

21. Вейко В. П., Дорофеев И. А., Калугина Т. И., Либенсон М. Н., Шандыбина Г. Д. Образование периодических структур на поверхности кремния под действием импульса неодимового лазера миллисекундной длительности // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10, № 1. С. 15—20.

22. Хайдуков Е. В., Храмова О. Д., Рочева В. В., Зуев Д. А., Новодворский О. А., Лотин А. А., Паршина Л. С., Поройков А. Ю., Тимофеев М. А., Унтила Г. Г. Лазерное текстурирование кремния для создания солнечных элементов // Известия вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54, № 2. С. 26—32. 23. Воронов В.В., Долгаев С.И., Лаврищев С.В., Лялин А. А., Смакин А. В., Шафеев Г. А. Формирование конических микроструктур при импульсном лазерном испарении твердых тел // Квантовая электроника. 2000. Т. 30, № 8. С. 710—714.

24. Бублик В. Т., Дубровина А. Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. М.: Металлургия, 1978. 272 с.

25. Manoj Kumar, Mavi H. S., Rath S., Shukla A. K., Vankar V. D. Fabrication of nanopatterned germanium surface by laser–induced etching: AFM, Raman and PL studies // Physica E: Low–dimensional Systems and Nanostructures. 2008. V. 40, N 9. P. 2904—2910. DOI: 10.1016/j.physe.2008.02.007

26. Makin V. S., Pestov Yu. I., Privalov V. E. Thermal waveguide and fine scale periodic relief on the semiconductor's surface induced by TEA CO_2 laser radiation // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2012. V. 21, N 1. P. 52—61. DOI: 10.3103/ S1060992X12010079

27. Конов В. И., Прохоров А. М., Сычугов В. А., Тищенко А. И., Токарев И. Н. Пространственно-временная эволюция периодических структур, индуцированных на поверхность облученных лазером твердых образцов // ЖТФ. 1983. Т. 53, Вып. 12. С. 2238—2286.

28. Ашиккалиева К. Х. Лазерно–стимулируемые периодические структуры на поверхности монокристаллического кремния // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 1. С. 21—24.

29. Ашиккалиева К. Х., Каныгина О. Н., Васильченко А. С. Модификации поверхности монокристаллического кремния при изотермическом и лазерном отжигах // Вестник Оренбургского государственного университета. 2012. № 9 (145). С. 96—100.

30. Ашиккалиева К. Х., Каныгина О. Н Формирование периодических структур на поверхности монокристаллического кремния при импульсном лазерном воздействии // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 5. С. 12—15.

31. Поляков Д. С., Сальников Н. М., Вейко В. П., Шимко А. А., Михайлова А. А. Формирование антиотражающего микрорельефа на поверхности кремния при облучении наносекундным иттербиевым лазером // Известия вузов. Приборостроение. 2017. Т. 60, № 11. С. 1070—1076. DOI: 10.17586/0021-3454-2017-60-11-1070-1076

32. Железный С. В. Модификация фотоэлектрических свойств полупроводниковых материалов мпульсным световым воздействием // Охрана, безопасность, связь. 2018. Т. 3, № 3. С. 18—26.

33. Железный С. В., Логинов В. А., Москалева Е. А. Анализ изменения морфологии поверхности полупроводниковых радиоматериалов при импульсном световом воздействии // Вестник Воронежского института МВД России. 2016. № 4. С. 210—218.

34. Пат. 2501057 (РФ). Способ обработки поверхности монокристаллического кремния ориентации (111) / К. Х. Ашиккалиева, О. Н. Каныгина, 2012.

35. Малинский Т. В., Миколуцкий С. И., Рогалин В. Е., Хомич Ю. В., Ямщиков В. А., Каплунов И. А., Иванова А. И. Пластическая деформация меди в результате воздействия мощного ультрафиолетового наносекундного лазерного импульса // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46, Вып. 16. С. 51—54. DOI: 10.21883/ PJTF.2020.16.49856.18157

36. Ursu I., Mihailescu I. N., Popa Al., Prohorov A. M., Ageev V. P., Gorbunov A. A., Konov V. I. Studies of the change of a metallic surface microrelief as a result of multiple-pulse action of powerful UV laser pulses // J. Appl. Phys. 1985. V. 58, Iss. 10. P. 3909—3913. DOI: 10.1063/1.335611

37. Li Y., Musaev O. R., Wrobel J. M., Kruger M. B. Laser ablation in liquids of germanium in externally applied electric fields // J. Laser Appl. 2016. V. 28, N2. P. 22004. DOI: 10.2351/1.4940793

38. Ивлев Г. Д., Малевич В. Л. Нагрев и плавление монокристаллического германия при наносекундном лазерном воздействии // Квантовая электроника. 1988. Т. 18, № 12. С. 2584— 2586.

 ТУ 48-4-330-75. Германий монокристаллический для оптоэлектроники. Технические условия.

40. Окатов М. А. Справочник технолога–оптика. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.

41. Mikolutskiy S. I., Khasaya R. R., Khomich Yu. V., Yamshchikov V. A. Formation of various types of nanostructures on germanium surface by nanosecond laser pulses // J. Physics: Conference Series. 2018. P. 012007. DOI: 10.1088/1742-6596/987/1/012007 42. Железнов Ю. А., Малинский Т. В., Миколуцкий С. И., Токарев В. Н., Хасая Р. Р., Хомич Ю. В., Ямщиков В. А. Экспериментальная установка для прямого лазерного микро– и наноструктурирования поверхности твердых тел // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2, № 3. С. 311—316.

43. Ганин Д. В., Миколуцкий С. И., Токарев В. Н., Хомич В. Ю., Шмаков В. А., Ямщиков В. А. Образование микронных и субмикронных структур на поверхности диоксида циркония при наносекундном лазерном воздействии // Квантовая электроника. 2014. Т. 44, № 4. С. 317—321.

44. Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов Г. С., Ходыко Ю. В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.

45. Nunley T. N., Fernando N. S., Samarasingha N., Moya J. M., Nelson C. M., Medina A. A., Zollner S. Optical constants of germanium and thermally grown germanium dioxide from 0.5 to 6.6 eV via a multi–sample ellipsometry investigation // J. Vacuum Science and Technology. 2016. V. 34, N 6. P. 061205. DOI: 10.1116/1.4963075

46. Aspnes D. E., Studna A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // Phys. Rev. B.: Condenced Matter. 1983. V. 27, N 2. P. 985—1009. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.985

47. Jellison G. E. Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry // Optical Materials. 1992. V. 1, N 3. P. 151—160. DOI: 10.1016/0925-3467(92)90022-F

48. Либенсон М. Н., Яковлев Е. Б., Шандыбина Г. Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Ч. І. Поглощение лазерного излучения в веществе. СПб.: СПб ГУ ИТМО, 2008. 141 с.

49. Бломберген Н. Электрический пробой в твердых телах под действием лазерного излучения // Квантовая электроника. 1974. Т. 1, № 4. С. 786—805.

50. Каплунов И. А., Колесников А. И., Иванова А. И., Подкопаев О. И., Третьяков С. А., Гречишкин Р. М. Микроморфология поверхности монокристаллических слитков германия, выращенных из расплава // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 5. С. 89—94. DOI: 10.7868/ S0207352815060128

51. Каплунов И. А., Шелопаев А. В., Колесников А. И. Структурные дефекты в монокристаллах германия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 12. С. 22—25.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0057–2019–0005 и № 0817–2020–0007 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materiały elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3, pp. 203—212. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-203-212

Modification of germanium surface exposed to radiation of a nanosecond ultraviolet laser

V. Yu. Zheleznov¹, T. V. Malinskiy¹, S. I. Mikolutskiy¹, V. E. Rogalin¹, S. A. Filin¹, Yu. V. Khomich¹, V. A. Yamshchikov¹, I. A. Kaplunov^{2,§}, A. I. Ivanova²

¹ Institute of Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences, 18 Dvortsovaya Nab., St. Petersburg 191186, Russia

> ² Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver, 170100, Russia

Abstract. Modification of the polished {111} surface of single–crystal germanium (*n*-type, resistivity 47 Ohm · cm), exposed to radiation of a focused frequency–pulse nanosecond ultraviolet Nd : YaG laser, was studied by optical profilometry, scanning electron and probe microscopy. It was revealed, that the threshold of plasma formation with generation of a crater on the surface, occurs at an energy density of $E \sim 1.2 - 1.3 \text{ J/cm}^2$. When the sample was stationary, at $E \sim 0.1 \text{ J/cm}^2$ irreversible damage to the surface occurred. When scanning the surface with radiation at $E \sim 0.50 - 1.15 \text{ J/cm}^2$, in the absence of noticeable traces of crater formation, the generation of etching pits with a regular triangular shape was observed, the concentration of which was $(3-5) \cdot 10^5 \text{ cm}^2$. The figures resemble dislocation–etching pits, usually obtained by selective chemical etching.

Dislocations were detected by ablation because of exposure to laser radiation. The centers of ablation nucleation are dislocations that come to the crystal surface. The transverse dimension of etching pits was ~ $5-10 \mu$ m and their overlap led to an alternating picture of trihedral pyramids, formed by the {111} planes. The presented images show the rounded edges and tops of the pyramids and the height of the profile of the figures ~ $1-2 \mu$ m. The linear dimensions of the pits testify

§ Corresponding author

Vyacheslav Yu. Zheleznov¹: Junior Researcher, ORCID: 0000-0001-9779-3323 (rragrid@gmail.com); Taras V. Malinskiy¹: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Laboratory (Moscow Branch), ORCID: 0000-0001-5183-1240 (tmalinksy@yandex.ru); Sergey I. Mikolutskiy¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, ORCID: 0000-0001-6708-9140; Vladimir E. Rogalin¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory, ORCID: 0000-0002-2980-5385 (v-rogalin@mail.ru); Sergey A. Filin¹: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher (Moscow Branch), ORCID: 0000-0002-6054-6510 (safilin@mail.ru); Yuriy V. Khomich¹: Researcher, ORCID: 0000-0003-1541-1614 (ykhomich@yandex.ru); Vladimir A. Yamshchikov¹: Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Director of Moscow Branch (rc@iperas.nw.ru); Ivan A. Kaplunov².[§]: Dr. Sci. (Eng.), Chief of the Department of Applied Physics, ORCID: 0000-0002-1726-3451 (kaplunov.ia@tversu.ru); Aleksandra I. Ivanova²: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, ORCID: 0000-0002-5517-2294 (alex.ivanova33@yandex.ru)

a rapid flow of the process. Based on the total time of exposure to radiation on the surface ~ 200 ns, the rate of formation of flat faces in the pits equal to ~ 0.1-0.3 m/s, which is several orders of magnitude higher, than the rate of formation of the same faces during crystal growth was established. The depth of the surface layer, in which the structure was formed, was ~ $15 \,\mu$ m.

Keywords: UV laser, nanosecond pulse, optical breakdown threshold, ablation, laser etching, germanium single crystal

References (проверить!)

1. Claeys L., Simoen E. Germanium-based technologies: from materials to devices. Berlin: Elsevier, 2007, 480 p. DOI: 10.1016/ S1369-7021(07)70279-1

2. Bosi M., Atolini G. Germanium: Epitaxy and its Application. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2010, vol. 56, no. 3–4, pp. 146—174. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.002

3. Kaplunov I. A., Rogalin V. E. Optical properties and application of germanium in photonics. *Photonics*, 2019, vol. 13, no. 1, pp. 88—106. DOI: 10.22184/FRos.2019.13.1.88.106

4. Levinzon D. I., Rovinsky R. E., Rogalin V. E., Rykun E. P., Tsenina I. S., Sheikhet E. G., Trainin A. L. Study of single crystals of profile germanium irradiated with a pulsed CO_2 -laser. *Izv. AN USSR. Ser. fizicheskaya*, 1979, vol. 43, no. 9, pp. 2001—2005. (In Russ.)

5. Alekseev E. E., Kazantsev S. Yu., Kononov I. G., Rogalin V. E., Firsov K. N. Two-photon absorption of nonchain HF laser radiation in germanium single crystals. *Opt. Spectrosc.*, 2018, vol. 124, no. 6, pp. 821—825. DOI: 10.1134/S0030400X18060036

6. Levinzon D. I., Rovinskii R. E., Rogalin V. E., Rykun E. P., Tsenina I. S. Shershel V. A. The absorption of IR radiation in germanium. Materialy IX soveshchaniya po polucheniyu profilirovannykh kristallov i izdelii sposobom Stepanova i ikh primeneniyu v narodnom khozyaistve = In Proc. Ninth Conference on Obtaining Profiled Crystals and Items by the Stepanov Method and Their Application in the National Economy. Leningrad: FTI im. Ioffe, 1982, pp. 123—126. (In Russ.)

7. Armand Pilon F. T., Lyasota A., Niquet Y.–M., Reboud V., Calvo V., Pauc N., Widiez J., Bonzon C., Hartmann J. M., Chelnokov A., Faist J., Sigg H. Lasing in strained germanium microbridges. *Nature Communications*, 2019, vol. 10, no. 1, p. 2724. DOI: 10.1038/ s41467–019–10655–6

8. Smirnov Yu. M., Kaplunov I. A. Germanium monocrystals for infrared technology. *Materialovedenie*, 2004, vol. 5, pp. 48—52. (In Russ.)

9. Korotaev V. V., Mel'nikov G. S., Miheev S. V., Samkov V. M., Soldatov Yu. I. Osnovy teplovideniya [Fundamentals of thermal imaging]. St. Petersburg: ITMO, 2012, 122 p. (In Russ.)

10. Mashanovich G. Z., Mitchell C. J., Penades J. S., Ali Z., Khokhar A. Z., Littlejohns C. G., Cao W., Zhibo Qu Z., Stanković S., Gardes F. Y., Masaud T. B., Chong H. M., Mittal V., Murugan G. S., James S. Wilkinson J. S., Peacock A. C., Nedeljkovic M. Germanium mid–infrared photonic devices. J. Lightwave Technol., 2017, vol. 35, no. 4, pp. 624—630. DOI: 10.1109/JLT.2016.2632301

11. Shimanskii A. F., Gorodishcheva A. N., Kopytkova S. A., Kulakovskaya T. V. Thermal stability of the properties of germanium crystals for IR optics. *J. Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1353, no. 1, p. 12062. DOI: 10.1088/1742-6596/1353/1/012062

12. Depuydt B., Theuwis A., Romandic I. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation–free wafers. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 2006, vol. 9, no. 4, pp. 437—443. DOI: 10.1016/j.mssp.2006.08.002

13. Ordu M., Guo J., Pack G. Ng, Shah P., Ramachandran S., Hong M. K., Ziegler L. D., Basu S. N., Erramilli S. Nonlinear optics in germanium mid–infrared fiber material: Detuning oscillations in femtosecond mid–infrared spectroscopy. *AIP Advances*, 2017, vol. 7, no. 9, p. 095125. DOI: 10.1063/1.5003027

14. Peacock A. C., Healy N. Semiconductor optical fibres for infrared applications: A review. *Semiconductor Science and Technology*, 2016, vol. 31, no. 10, p. 103004. DOI: 0.1088/0268-1242/31/10/103004

15. Heinig K.-H. Effect of local melting on semiconductor surfaces. In: Energy Pulse Modification of Semiconductors and Related Materials. Dresden: Zentralinstitut für Kernforshung, 1985, pp. 265—279.

16. Harzic R. Le, Dörr D., Sauer D., Neumeier M., Epple M., Zimmermann H., Stracke F. Formation of periodic nanoripples on silicon and germanium induced by femtosecond laser pulses physics. *Physics Procedia*, 2011, vol. 12, pp. 29—36. DOI: 10.1016/j. phpro.2011.03.102

17. Qi D., Li X., Wang P., Chen S., Huang W., Li C., Huang K., Lai H. Evolution of laser–induced specific nanostructures on SiGe compounds via laser irradiation intensity tuning. *IEEE Photon. J.*, 2014, vol. 6, no. 1, p. 2200005 (5pp.). DOI: 10.1109/JPHOT.2013.2294631

18. Vadavalli S., Valligatla S., Neelamraju B., Dar M. H., Chiasera A., Ferrari M., Desail N. R. Optical properties of germanium nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in acetone. *Front. Phys.*, 2014, vol. 2, p. 57. DOI: 10.3389/fphy.2014.00057

19. Iqbal M. H., Bashir S., Rafique M. S., Dawood A., Akram M., Mahmood K., Hayat A., Ahmad R., Hussain T., Mahmood A. Pulsed laser ablation of germanium under vacuum and hydrogen environments at various fluences. *Appl. Sur. Sci.*, 2015, vol. 344, pp. 146—158. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.03.117

20. Banishev A. F., Balykina E. A. Surface damage of silicon and copper by pulsed and pulse–periodic action of an Nd:YAG laser. *Quantum Electron.*, 1997, vol. 27, no. 6, pp. 542—544. DOI: 10.1070/ QE1997v027n06ABEH000985

21. Veiko V. P., Dorofeev I. A., Imas Ya. A., Kalugina T. I., Libenson M. N., Shandybina G. D. Formation of periodic structures on a silicon surface by a millisecond Nd–laser pulse. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 1984, vol. 10, no. 1, pp. 15—20. (In Russ.)

22. Khaydukov E. V., Khramova O. D., Roch'eva V. V., Zuev D. A., Novodvorsky O. A., Lotin A. A., Parshina L. S., Poroikov A. Yu., Timofeev M. A., Untila G. G. Laser texturing of silicon for creating solar cells. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Priborostroenie* = J. Instrument Engineering, 2011, vol. 54, no. 2, pp. 26—32. (In Russ.)

23. Voronov V. V., Dolgaev S. I., Lavrishchev S. V., Lyalin A. A., Simakin A. V., Shafeev G. A. Formation of conic microstructures upon pulsed laser evaporation of solids. *Quantum Electron.*, 2000, vol. 30, no. 8, pp. 710—714. DOI: 10.1070/QE2000v030n08ABEH001795

24. Bublik V. T., Dubrovina A. N. *Metody issledovaniya struktury poluprovodnikov i metallov* [Methods of studying the structure of semiconductors and metals]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 272 p. (In Russ.)

25. Manoj Kumar, Mavi H. S., Rath S., Shukla A. K., Vankar V. D. Fabrication of nanopatterned germanium surface by laser-induced etching: AFM, Raman and PL studies. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, vol. 40, no. 9, pp. 2904—2910 DOI: 10.1016/j.physe.2008.02.007

26. Makin V. S., Pestov Yu. I., Privalov V. E. Thermal waveguide and fine scale periodic relief on the semiconductor's surface induced by TEA CO₂ laser radiation. *Optical Memory and Neural Networks* (*Information Optics*), 2012, vol. 21, no. 1, pp. 52—61. DOI: 10.3103/ S1060992X12010079

27. Konov V. I., Prokhorov A. M., Sichugov V. A., Tischenko A. V., Tokarev V. N. Time and space evolution of the periodic structures induced onto the surface of laser–irradiated solid samples. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* = *Technical Physics*, 1983, vol. 53, no. 12, pp. 2238—2286. (In Russ.)

28. Asikkalieva K. H. Laser-driven periodic structures on the surface of monocrystalline silicon. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*, 2013, vol. 10, no. 1, pp. 21—24. (In Russ.)

29. Ashikkalieva K. H., Kanygina O. N., Vasilchenko A. S. Modifications of monocrystal silicon surface under isothermic and laser annealing. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2012, no. 9, pp. 96—100. (In Russ.)

30. Ashikkalieva K. H., Kanygina O. N. Formation of periodic structures on the surface of single–crystal silicon under pulsed laser action. *Deformaciya i razrushenie materialov*, 2012, no. 5, pp. 12—15. (In Russ.)

31. Polyakov D. S., Salnikov N. M., Veiko V. P., Shimko A. A., Mikhaylova A. A. Formation of antireflection microrelief on silicon surface irradiated with nanosecond itterbium laser. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Priborostroenie = J. Instrument* *Engineering*, 2017, vol. 60, no. 11, pp. 1070—1076. (In Russ.). DOI: 10.17586/0021-3454-2017-60-11-1070-1076

32. Zhelezny S. V. Modification of the photoelectric properties of semiconductor materials by pulsed light. *Ohrana, bezopasnost', svyaz'*, 2018, vol. 3, no. 3, pp. 18—26. (In Russ.)

33. Zhelezny S. V., Loginov V. A., Moskaleva E. A. Analysis of changes in the surface morphology of semiconductor radio materials under pulsed light exposure. *Vestnik Voronezhskogo instituta MVD Rossii*, 2016, no. 4, pp. 210–218. (In Russ.)

34. Patent 2501057 (RF). Sposob obrabotki poverhnosti monokristallicheskogo kremniya orientacii (111) [A method of surface treatment of monocrystalline silicon orientation (111)]. K. H. Ashikkalieva, O. N. Kanygina, 2012.

35. Malinskiy T. V., Mikolutskiy S. I., Rogalin V. E., Khomich Yu. V., Yamshchikov V. A., Kaplunov I. A., Ivanova A. I. Plastic deformation of copper under the action of high–power nanosecond UV laser pulse. *Tech. Phys. Lett.*, 2020, vol. 46, no. 8, pp. 831—834. DOI: 10.1134/S1063785020080234

36. Ursu I., Mihailescu I. N., Popa Al., Prohorov A. M., Ageev V. P., Gorbunov A. A., Konov V. I. Studies of the change of a metallic surface microrelief as a result of multiple-pulse action of powerful UV laser pulses. *J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 58, no. 10, pp. 3909—3913. DOI: 10.1063/1.335611

37. Li Y., Musaev O. R., Wrobel J. M., Kruger M. B. Laser ablation in liquids of germanium in externally applied electric fields. *J. Laser Appl.*, 2016, vol. 28, no. 2, p. 022004. DOI: 10.2351/1.4940793

38. Ivley G. D., Malevich V. L. Heating and melting of singlecrystal germanium by nanosecond laser pulses. *Soviet J. Quantum Electron.*, 1988, vol. 18, no. 12, pp. 1626—1627. DOI: 10.1070/ QE1988v018n12ABEH012781

39. TU 48–4–330–75. Germanij monokristallicheskij dlya optoelektroniki. Tekhnicheskie usloviya [Single–crystal germanium for optoelectronics. Technical conditions]. (In Russ.)

40. Okatov M. A. *Spravochnik tekhnologa-optika* [Handbook of the optical technologist]. St. Petersburg: Politekhnika, 2004, 679 p. (In Russ.)

41. Mikolutskiy S. I., Khasaya R. R., Khomich Yu. V., Yamshchikov V. A. Formation of various types of nanostructures on germanium surface by nanosecond laser pulses. J. Phys.: Conference Series, 2018, vol. 987, p. 012007 (5 pp.). DOI: 10.1088/1742-6596/987/1/012007

42. Zheleznov Yu. A., Malinskiy T. V., Mikolutskiy S. I., Tokarev V. N., Khasaya R. R., Khomich Yu. V., Yamschikov V. A. Experimental setup for direct laser micro-and nanostructuring of solid surface. *Uspekhi Prikladnoi Fiziki*, 2014, vol. 2, no. 3, pp. 311— 316. (In Russ.) 43. Ganin D. V., Mikolutskiy S. I., Tokarev V. N., Khomich V. Yu., Shmakov V. A., Yamshchikov V. A. Formation of micron and submicron structures on a zirconium oxide surface exposed to nanosecond laser radiation. *Quantum Electron.*, 2014, vol. 44, no. 4, pp. 317—321. DOI: 10.1070/QE2014v044n04ABEH015219

44. Anisimov S. I., Imas Ya. A., Romanov G. S., Khodyko Yu. V. *Dejstvie izlucheniya bol'shoj moshchnosti na metally* [The effect of high–power radiation on metals]. Moscow: Nauka, 1970, 272 p. (In Russ.)

45. Nunley T. N., Fernando N. S., Samarasingha N., Moya J. M., Nelson C. M., Medina A. A., Zollner S. Optical constants of germanium and thermally grown germanium dioxide from 0.5 to 6.6 eV via a multi-sample ellipsometry investigation. J. Vac. Sci. Technol., 2016, vol. 34, no. 6, p. 061205. DOI: 10.1116/1.4963075

46. Aspnes D. E., Studna A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 27, no. 2, pp. 985—1009. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.985

47. Jellison G. E. Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry. *Opt. Mat.*, 1992, vol. 1, no. 3, pp. 151–160. DOI: 10.1016/0925-3467(92)90022-F

48. Libenson M. N., Yakovlev E. B., Shandybina G. D. Vzaimodeistvie lazernogo izlucheniya s veshchestvom (silovaya optika). *Ch. I. Pogloshchenie lazernogo izlucheniya v veshchestve* [Interaction of laser radiation with matter (power optics). Pt I. Absorption of laser radiation in matter]. St. Petersburg: ITMO, 2008, 141 p. (In Russ.)

49. Bloembergen N. Electric breakdown in solids under the action of laser radiation. *Quantum Electron.*, 1974, vol. 1, no. 4, pp. 786—805. (In Russ.)

50. Kaplunov I. A., Kolesnikov A. I., Ivanova A. I., Podkopaev O. I., Tretiakov S. A., Grechishkin R. M. Surface micromorphology of germanium single crystal boules grown from melt. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2015, vol. 9, no. 3, pp. 630–635. DOI: 10.1134/S102745101503026X

51. Kaplunov I. A., Shelopaev A. V., Kolesnikov A. I. Structural defects in germanium single crystals. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2010, vol. 4, no. 6, pp. 994—997. DOI: 10.1134/S1027451010060194

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the state assignment for scientific activity No. 0057–2019–0005 and No. 0817–2020–0007 using the resources of the Shared Use Center of Tver State University.

Received November 10, 2020

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 213—221. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-213-221

УДК 621.315.592:546.668

Фотолюминесценция CaGa₂O₄, активированного редкоземельными ионами Yb³⁺, Er³⁺

© 2020 г. А. П. Марьин, У. А. Марьина[§], В. А. Воробьев, Р. В. Пигулев

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Россия

Аннотация. Галлат кальция является перспективным материалом для синтеза на его основе люминофоров. Большинство известных фотолюминофоров на основе галлата кальция излучают в видимой области спектра. В тоже время представляют научный интерес люминофоры, излучающие в ИК-диапазоне, которые используются для создания скрытых изображений, маркеров, в качестве фотопреобразователей излучения. Инфракрасные люминофоры на основе галлата кальция изучены мало. Представлены результаты исследования люминесцентных свойств галлата кальция, активированного трехвалентными редкоземельными ионами Yb³⁺ и Er³⁺. Изучены спектры ИК-люминесценции образцов с одним активатором Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄ и Ca_{1-x}Er_xGa₂O₄ при возбуждении источниками излучения с длиной волны 940 и 790 нм соответственно. Получена зависимость интенсивности люминесценции образцов от концентрации редкоземельных ионов. При возбуждении двухактиваторного состава Ca_{1-x-v}Yb_xEr_vGa₂O₄ полупроводниковым лазерным диодом с длиной волны 940 нм зарегистрирована ИК-люминесценция в областях 980-1100 и 1450-1670 нм. Излучение в этих полосах соответствует электронным переходам в ионах Yb3+ и Er3+ соответственно. Для полосы люминесценции с максимумом на длине волны 1540 нм измерены спектры возбуждения, максимум интенсивности приходится на длины волн: 930, 941, 970 и 980 нм. Исследована зависимость интенсивности ИК-люминесценции твердого раствора Са_{1-к-/}Уb_xEr_vGa₂O₄ от концентрации ионов Er³⁺. С увеличением концентрации ионов Er³⁺ в спектрах люминесценции наблюдается перераспределение в интенсивностях полос, принадлежащих ионам Yb³⁺ и Er³⁺, что указывает на наличии процессов переноса энергии между этими ионами. Исследована кинетика затухания ИК-люминесценции для серий с одним и двумя активаторами: Са_{1-х}Yb_xGa₂O₄, Са_{1-x}Er_xGa₂O₄, Са_{1-x-Y}Yb_xEr_yGa₂O₄. Установлено, что затухание люминесценции происходит преимущественно по экспоненциальному закону, что свидетельствует о преобладании внутрицентрового механизма люминесценции в исследуемых структурах. На основании анализа спектров возбуждения и спектров люминесценции экспериментальных образцов сделаны выводы о взаимодействии ионов активаторов Yb³⁺ и Er³⁺ в кристаллической решетке галлата кальция.

Ключевые слова: инфракрасные люминофоры, люминесценция, твердофазный синтез, редкоземельные элементы, галлат кальция

Введение

Галлат кальция является перспективным материалом для синтеза на его основе люминофоров. Он представляет собой широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ [1], которая может изменяться до 3,1 эВ, поскольку галлат кальция непрямозонный полупроводник [1]. Достаточно большая ширина запрещенной зоны делает его оптически прозрачным для люминесцентного излучения [2]. Большинство известных фотолюМарьин Александр Петрович — аспирант, кафедра электроники и нанотехнологий, Инженерный институт, ORCID: 000-0001-6586-449X, e-mail: kosmostech@yandex.ru; Марьина Ульяна Андреевна[§] — канд. техн. наук, доцент, кафедра электроники и нанотехнологий, Инженерный институт, ORCID: 0000-0003-4261-4054, e-mail: ulyana-ne@mail.ru; Воробъев Виктор Андреевич — доктор техн. наук, профессор, старший научный сотрудник, кафедра электроники и нанотехнологий, Инженерный институт, e-mail: lum@mail.ru; Пигулев Роман Витальевич — канд. техн. наук, доцент, и.о. заведующего кафедрой электроники и нанотехнологий, Инженерный институт, e-mail: pigulev_r.v@mail.ru

§ Автор для переписки

минофоров на основе галлата кальция излучают в видимой области спектра [1, 3, 4]. В то же время представляют научный интерес люминофоры, излучающие в ИК-диапазоне. Они используются для создания скрытых изображений, маркеров, в качестве фотопреобразователей излучения, например в солнечных элементах [5—9]. Инфракрасные (ИК) люминофоры на основе галлата кальция изучены мало [9—11]. Проведенные нами исследования [12] соединения CaGa₂O₄ : Yb³⁺ показали, что при возбуждении вещества излучением с длиной волны 940 и 980 нм возникает люминесценция в диапазоне длин волн 980—1100 нм, вызванная оптическими переходами электронов в ионах Yb³⁺.

В последние годы возрос интерес к двухактиваторным люминесцентным составам [13—17], поэтому предметом наших исследований стали твердые растворы на основе галлата кальция, активированные ионами Yb³⁺ и Er³⁺. Как известно, ионы Er³⁺ имеют характерную полосу люминесценции в области 1550 нм [18]. При совместном легировании с ионами Yb³⁺ возможно увеличение интенсивности люминесценции в этой полосе за счет дополнительной передачи энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Er³⁺[19]. Излучение в этом диапазоне представляет практический интерес, поскольку в большинстве современных оптических линий реализована передача информации на длине волны 1550 нм. Такое излучение практически не поглощается материалом волновода и передается с наименьшими потерями на большие расстояния. Основной задачей исследования было синтезировать люминесцентные составы Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄, Ca_{1-x}Er_xGa₂O₄, Ca_{1-x-u}Yb_xEr_vGa₂O₄ и изучить их спектральные характеристики, а затем, опираясь на полученные данные, сделать выводы о механизме взаимодействия ионов Yb³⁺ и Er³⁺ в решетке CaGa₂O₄.

Образцы и методы исследования

Синтез экспериментальных образцов проводился на воздухе твердофазным способом при температуре 1250 °С в течение 18 ч. В качестве исходных компонентов использовали особо чистые реактивы: карбонат кальция CaCO₃ (ТУ 6-09-895-77) и оксид галлия Ga₂O₃ (ТУ-6-09-3777-80), которые смешивали в сухом виде в стехиометрическом соотношении 1:1. Затем в шихту добавляли растворы нитратов редкоземельных элементов Yb(NO₃)₃ и Er(NO₃)₃, тщательно перемешивали и ставили пасту в сушильный шкаф на 2 ч при температуре 150 °С. После сушки шихту просеивали через сито № 100. засыпали в алундовые тигли и помещали в высокотемпературную печь для термообработки. После прокалки тигли постепенно охлаждали на воздухе до комнатной температуры, затем образцы извлекали из тиглей, размалывали в керамической ступке

до порошкообразного состояния и просеивали через сито № 100.

В матрицах Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄ и Ca_{1-x}Er_xGa₂O₄ концентрации ионов активаторов Yb³⁺ и Er³⁺ изменялись от 0,1 до 5 % (мол.). В двухактиваторных составах Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa₂O₄ концентрация ионов Yb³⁺ не изменялась в пределах серии и составила в первой серии 0,5 % (мол.), во второй — 1 % (мол.). Концентрация ионов Er³⁺ составила: 0,01, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1, 2 и 5 % (мол.) в каждой серии.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре «ДИФРЕЙ 401» (СиК_α-излучение, Ni-фильтр).

Для исследования спектров люминесценции использовали монохроматор МДР–204. Перед началом измерений образцы наносили на поверхность кювет из нержавеющей стали диаметром 20 мм. После этого кюветы помещали в камеру монохроматора и снимали спектры люминесценции исследуемых составов в диапазоне от 400 до 2100 нм. Спектры люминесценции в видимой и ИК–области снимали при возбуждении вещества полупроводниковыми лазерными диодами с длиной волны 790 и 940 нм. Длину волны возбуждающего излучения выбирали на основании результатов анализа данных о спектрах возбуждения люминесценции исследуемых образцов.

В качестве приемников люминесцентного излучения использовали фотоприемное устройство (ФПУ) (PbS). Кинетику затухания люминесценции в области 900—2100 нм исследовали с использованием монохроматора МДР-204 и фотоприемного устройства для приема и регистрации ИКизлучения ФПУ-2. Возбуждение осуществляли ИК-светодиодами с длиной волны 790 и 940 нм и длительностью импульса 10—50 мс. Регистрацию оптических сигналов осуществляли фотоприемным устройством ФПУ-2, состоящим из фоточувствительного элемента и операционного усилителя.

Выходные данные с регистрирующих устройств поступали на персональный компьютер и обрабатывались в программах «Monochromator» и «Advanced Grapher 2.2» [20].

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что основные дифракционные максимумы принадлежат кристаллической фазе галлата кальция CaGa₂O₄ (PDF–140143). Элементарная ячейка имеет орторомбическое строение с параметрами a = 0,773, b = 0,914, c = 1,036 нм, пространственная группа $Pna2_1$ (C_{2v}). Такое кристаллическое строение характерно для α -модификации CaGa₂O₄, которая, согласно исследованиям авторов работы [21], формируется при температуре твердофазного синтеза ~1050 °C.



Рис. 1. Спроектированные структурные виды для α –CaGa₂O₄ и β –CaGa₂O₄ модификаций [13] Fig. 1. Designed structural views for α –CaGa₂O₄ and β –CaGa₂O₄ modifications [13]

При более высоких температурах (более 1350 °C), близких к температуре плавления, формируется вторая фаза β –CaGa₂O₄. На рис. 1 представлены два возможных структурных вида элементарной ячейки галлата кальция.

Фазы α – и β –СаGа₂O₄ кристаллизуются в структуру тридимита с различными ориентациями тетраэдров. В узлах решетки расположены ионы Ca²⁺, окруженные тетраэдрами GaO₄. Переход от фазы α –CaGa₂O₄ к β -CaGa₂O₄ сопровождается изменением длины связей Ga—O, в результате 6–членное кольцо вынуждено расширяться, чтобы обеспечить большее пространство для ионов Ca²⁺ в β –CaGa₂O₄ модификации [21].

Примеси редкоземельных металлов Yb и Er вводили в структуру галлата кальция в качестве активаторов для создания центров люминесценции. В процессе твердофазного синтеза ионы Yb³⁺ и Er³⁺ (радиусы 0,086 и 0,089 нм соответственно) замещают ионы Ca²⁺ (радиус 0,099 нм) [22] в решетке основания CaGa₂O₄. При этом в запрещенной зоне полупроводника формируются примесные уровни трехвалентных ионов, участвующие в процессах возбуждения и излучения люминесценции.

При возбуждении порошковых образцов Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄ излучением с длиной волны 940 нм зарегистрирована люминесценция в ИК-диапазоне. На рис. 2 представлены спектр ИК-люминесценции Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga₂O₄ при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм и зависимость интенсивности люминесценции от концентрации Yb³⁺ для полос с длиной волны 987, 1025 и 1075 нм.

Широкая полоса люминесценции $Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga_2O_4$ в диапазоне 980—1130 нм с максимумами на длинах волн 987, 1025 и 1075 нм соответствует переходам электронов в ионах Yb^{3+} из возбужденных состояний уровня $^2F_{5/2}$ в основное



- Рис. 2. Спектр ИК–люминесценции Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga₂O₄ при возбуждении лазером с длиной волны 940 нм (*a*) и зависимости интенсивности ИК–люминесценции в полосах 987, 1025, 1075 нм от концентрации ионов Yb³⁺ (*б*)
- Fig. 2. IR luminescence spectrum of $Ca_{0.995}Yb_{0.005}Ga_2O_4$ upon excitation by a laser with a wavelength of 940 nm (*a*) and the dependence of the IR luminescence intensity in the 987, 1025, 1075 nm bands on the concentration of Yb³⁺ ions (δ)



Рис. 3. Спектры ИК–люминесценции Са_{0,995}Er_{0,005}Ga₂O₄ при возбуждении лазером с длиной волны 790 нм (*a*) и зависимость интенсивности ИК–люминесценции в полосе 1540 нм от концентрации Er³ (б)

Fig. 3. IR luminescence spectra of $Ca_{0.995}Er_{0.005}Ga_2O_4$ upon excitation by a laser with a wavelength of 790 nm (*a*) and dependence of the intensity of IR luminescence in the 1540 nm band on the Er^3 concentration (δ)

состояние уровня $^2F_{7/2}$ (см. рис. 2, *a*) [12]. Анализ концентрационных серий образцов показал, что с ростом концентрации Yb³⁺ интенсивность люминесценции в полосах 987, 1025 и 1075 нм растет до значения 0,5 % (мол.), а затем постепенно падает.

Возбуждение люминесценции образцов $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$ осуществляли источником излучения с длиной волны 790 нм. Обнаружена люминесценция в диапазоне длин волн 1450—1670 нм с наиболее интенсивным пиком в полосе 1540 нм (рис. 3, *a*). Зависимость интенсивности люминесценции в этой полосе от концентрации активатора представлена на рис. 3, *б*.

Спектр люминесценции $Ca_{0,995}Er_{0,005}Ga_2O_4$ представляет собой широкую полосу с одним явным максимумом на длине волны 1540 нм и тремя неявными максимумами: 1500, 1552 и 1596 нм. Излучение в этой области обусловлено излучательными переходами электронов в ионах Er^{3+} из возбужденного состоя-

ния ${}^{4}I_{13/2}$ в основное состояние ${}^{4}I_{15/2}$ [20]. Расщепление спектральных линий вызвано мультиплетным расщеплением энергетических уровней на подуровни под воздействием кристаллического поля матрицы. Максимальная интенсивность люминесценции соответствует концентрации Er^{3+} 0,5 % (мол.), далее с увеличением концентрации активатора наблюдается ее спад, что может быть вызвано процессами концентрационного тушения.

Для возбуждения люминофора использовали ИК-излучение, энергия квантов которого значительно меньше ширины запрещенной зоны галлата кальция, основание люминофора лишь косвенно влияет на люминесценцию активаторов. Возбуждающее излучение с длиной воны 940 нм (для $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$) и 790 нм (для $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$) вызывает переходы электронов в ионах активатора из основного в возбужденное состояние, при этом



Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции образцов: *a* — Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga₂O₄ в полосе 985 нм при возбуждении лазером с длиной волны 940 нм; *б* — Ca_{0,995}Er_{0,005}Ga₂O₄ в полосе 1540 нм при возбуждении лазером с длиной волны 790 нм. Пунктир — график экспоненты *y* = *e*^x

Fig. 4. Kinetics of luminescence decay of the samples: (a) $Ca_{0.995}Yb_{0.005}Ga_2O_4$ in the 985 nm band when excited by a laser with a wavelength of 940 nm; (σ) $Ca_{0.995}Er_{0.005}Ga_2O_4$ in the 1540 nm band upon excitation by a laser with a wavelength of 790 nm. Dotted line is exponent graph $y = e^x$ поглощение света не будет вызывать ионизацию центров свечения. Время жизни электронов на возбужденном уровне мало, поэтому они возвращаются в основное состояние и рекомбинируют с дырками, в результате чего выделяются кванты света. Таким образом, механизм излучения в данном случае является внутрицентровым [23, 24]. В этом можно убедиться также, изучив кинетику затухания люминесценции экспериментальных образцов (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что затухание люминесценции образцов $Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga_2O_4$ в полосе 985 нм и $Ca_{0,995}Er_{0,005}Ga_2O_4$ в полосе 1540 нм носит экспоненциальный характер.

В этом случае излучательный переход в каждом центре не зависит от состояния других центров, поэтому доля возбужденных центров, переходящих в основное состояние в единицу времени, остается постоянной. Процесс затухания протекает по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-\frac{\tau}{\tau}},\tag{1}$$

где I — интенсивность люминесценции в момент времени t; I_0 — интенсивность люминесценции в начальный момент после прекращения возбуждения; t — время; τ — время, в течение которого интенсивность уменьшается в e раз.

Анализ кривых затухания люминесценции образцов с различной концентрацией ионов редкоземельных элементов показал, что с ростом концентрации активаторов время жизни центров люминесценции в возбужденном состоянии уменьшается. На рис. 5 представлены зависимости среднего времени жизни центров свечения в возбужденном состоянии от концентрации активаторов в соединениях Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄ и Ca_{1-x}Er_xGa₂O₄.

С увеличением концентрации активатора в основании люминофора происходит сближение центров люминесценции, увеличивается вероятность концентрационного тушения. В результате этого среднее время жизни центров люминесценции в возбужденном состоянии уменьшается [25].

Получены серии образцов галлата кальция с двумя активаторами $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$. Максимальная интенсивность люминесценции в полосе 1450—1670 нм зафиксирована у состава с $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$ (рис. 6, *a*). Для полосы люминесценции с максимумом на длине волны 1540 нм измерен спектр возбуждения, максимум интенсивности приходится на длины волн: 930, 941, 970 и 980 нм (рис. 6, *б*).

В спектре люминесценции зарегистрированы полосы, принадлежащие обоим активаторам, поэтому можно считать, что в исследуемом люминофоре два типа центров люминесценции, которые создаются примесями иттербия и эрбия.



Рис. 5. Зависимости среднего времени жизни τ центра люминесценции от концентрации активатора *n*:
 a — Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄, полоса излучения 987 нм;
 б — Ca_{1-x}Er_xGa₂O₄, полоса излучения 1540 нм
 Fig. 5. Dependences of the average lifetime τ of the lumines-

Fig. 5. Dependences of the average inferime t of the luminescence center on the concentration of the activator *n*:
 (a) Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄, emission band 987 nm;
 (b) Ca_{1-x}Er_xGa₂O₄, emission band 1540 nm

Из литературных данных известно, что в люминофоре с двумя центрами люминесценции возможны такие виды взаимодействия этих центов, как рекомбинационное, реабсорбция, резонансная передача энергии и передача энергии посредством экситонов [25]. Рекомбинационное взаимодействие двух центров люминесценции возможно при участии кристаллической решетки основания, через которую осуществляется перенос зарядов между центрами люминесценции. Нерекомбинационное взаимодействие удаленных друг от друга центров посредством экситонов также осуществляется через кристаллическую решетку. Поскольку в нашем случае возбуждение и излучение происходят непосредственно на уровнях активаторов, то вероятность рекомбинационного и экситонного взаимодействия центров люминесценции через решетку основания минимальна. С учетом того, что уровни активаторов расположены достаточно близко друг к другу, наиболее вероятны явления реабсорбции и резонансной передачи энергии в ионах Yb³⁺ и Er³⁺. Рассмотрим каждый из этих случаев более подробно.



- Рис. 6. Спектры ИК–люминесценции Са_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga₂O₄ при возбуждении лазером с длиной волны 940 нм (*a*) и Са_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga₂O₄ для полосы 1540 нм в диапазоне 890—1000 нм (б)
- Fig. 6. IR luminescence spectra of $Ca_{0.987}Yb_{0.01}Er_{0.003}Ga_2O_4$ upon excitation by a laser with a wavelength of 940 nm (*a*) and $Ca_{0.987}Yb_{0.01}Er_{0.003}Ga_2O_4$ for the 1540 nm band in the 890—1000 nm range (δ)

Резонансная передача энергии [26] между ионами активаторов возможна при условии, что они расположены достаточно близко друг к другу и энергия фононов в кристаллической решетке основания не превышает 1,5 от энергетического зазора между возбужденными уровнями редкоземельных ионов. Авторы работы [27] утверждают, что в системе ионов

Yb³⁺—Er³⁺ осуществляется фёрстеровский резонансный перенос энергии [28] (электростатическое взаимодействие без обмена электронами). Это взаимодействие проявляется на расстояниях меньше длины волны, соответствующей энергетическому переходу данной системы.

Реабсорбция — это поглощение одним активатором света люминесценции другого активатора. Реабсорбция возможна, если полосы поглощения этих активаторов перекрываются. Область поглощения ионов Yb³⁺ лежит в пределах 880—1060 нм [29—32], ионы Er³⁺ в ИК-диапазоне поглощают в полосе 950—1000 нм [33, 34].

Таким образом, полосы поглощения этих ионов перекрываются. Для исключения вероятности реабсорбции ионов Yb³⁺ и Er³⁺ в структуре



- Рис. 7. Спектры люминесценции соединений на основе галлата кальция при возбуждении лазером с длиной волны 940 нм: $1 - Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4; 2 - Ca_{0,99}Yb_{0,01}Ga_2O_4; 3 - двухкомпонентная смесь Ca_{0,99}Yb_{0,01}Ga_2O_4$ и Ca_{0,997}Er_{0,003}Ga_2O_4; $4 - Ca_{0,997}Er_{0,003}Ga_2O_4$
- Fig. 7. Luminescence spectra of compounds based on calcium gallate when excited by a laser with a wavelength of 940 nm: (1) Ca_{0.987}Yb_{0.01}Er_{0.003}Ga₂O₄; (2) Ca_{0.99}Yb_{0.01}Ga₂O₄; (3) two-component mixture of Ca_{0.99}Yb_{0.01}Ga₂O₄ and Ca_{0.997}Er_{0.003}Ga₂O₄; (4) Ca_{0.997}Er_{0.003}Ga₂O₄

галлата кальция был проведен следующий эксперимент. В одной прокалке были синтезированы $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$ (максимальная интенсивность люминесценции в полосе 1540 нм) и $Ca_{0,99}Yb_{0,01}Ga_2O_4$, $Ca_{0,997}Er_{0,003}Ga_2O_4$ с теми же концентрациями, что и двухактиваторный состав. Затем отобрали часть образцов $Ca_{0,99}Yb_{0,01}Ga_2O_4$ и $Ca_{0,997}Er_{0,003}Ga_2O_4$ и смешали в равных пропорциях, получив двухкомпонентную смесь. Для возбуждения люминесценции экспериментальных образцов и двухкомпонентной смеси использовали излучение с длиной волны 940 нм. Как известно, ионы Er^{3+} плохо возбуждаются в этом диапазоне [19, 33]. Результаты исследования спектров люминесценции образцов приведены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что при возбуждении образцов излучением с длиной волны 940 нм люминесценция в образце, активированном ионами Er³⁺, отсутствует. Однако, в спектре образца с двумя активаторами $Ca_{0.987}Yb_{0.01}Er_{0.003}Ga_2O_4$ присутствуют характерные полосы Yb³⁺ и Er³⁺ в диапазонах 980—1100 нм и 1450—1670 нм соответственно. Это указывает на наличие процесса передачи энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Er³⁺ [34]. Поскольку в спектре двухкомпонентной смеси нет характерной полосы люминесценции Er³⁺, можно исключить передачу энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Er³⁺ через реабсорбцию. Резонансная передача энергии в двухкомпонентной смеси также невозможна, так как ионы Yb³⁺ и Er³⁺ разделены большим расстоянием и не могут взаимодействовать, как в единой кристаллической решетке. Таким образом, можно сделать вывод, что в исследуемых двухактиваторных составах с общей формулой $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ присутствуют два центра люминесценции с резонансным механизмом взаимодействия.

Заключение

В результате проведенных исследований изучены спектральные характеристики люминофоров на основе CaGa₂O₄, активированных редкоземельными ионами Yb³⁺ и Er³⁺. Максимальная интенсивность люминесценции соединения Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄ в области 980—1100 нм наблюдается при концентрации ионов Yb³⁺ 0,5 % (мол.), соединения Ca_{1-x}Er_xGa₂O₄ в области 1450—1670 нм — при концентрации ионов Er³⁺ 0,5 % (мол.). Кривые затухания люминесценции в образцах с одним и двумя активаторами имеют экспоненциальный вид, что указывает на внутрицентровой механизм излучения. В спектрах люминесценции $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ присутствуют характерные полосы ионов Yb³⁺ и Er³⁺ с длиной волны 980—1100 и 1450—1670 нм соответственно. С изменением концентрации ионов Er³⁺ наблюдается перераспределение в интенсивности люминесценции характерных полос активаторов. Максимальная интенсивность для полосы 1540 нм соответствует составу $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$. Установлено, что в исследуемой матрице осуществляется резонансная передача энергии между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} .

Библиографический список

1. Rai M., Singh S. K., Mishra K., Shankar R., Srivastava R. K., Rai S. B. Eu³⁺-activated CaGa₂O₄ wide band gap (WBG) material for solar blind UV conversion: fluorescence and photo-conductivity performance // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2, N 37. P. 7918—7926. DOI: 10.1039/C4TC00965G

2. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. шк., 1982. С. 59—71.

3. Ye D., Hu Z., Zhang W., Cui Y., Luo L., Wang Y. Inner energy transfer and its influence on luminescence properties of CaGa₂O₄:Eu³⁺ reddish emission phosphors // Opt. Mater. 2014. V. 39, Iss. 11. P. 1879—1882. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.028

4. Wang S, Chen W., Zhou D., Qiu J., Xu X., Yu X. Long persistent properties of $CaGa_2O_4$:Bi³⁺ at different ambient temperature // Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100, N 8. P. 3514—3521. DOI: 10.1111/jace.14875

5. Пат. 2381048 (РФ). Люминесцентный состав для скрытой маркировки, противопожарная композиция и способ идентификации маркировки противопожарных композиций с использованием люминесцентного состава для скрытой маркировки / Л. Н. Смирнов, В. А. Большухин, Д. Г. Снегирёв, М. Ю. Овсянников, С. В. Баженов, Н. П. Копылов, 2010.

6. Пат. 2546465 (РФ). Признак подлинности в виде люминофора / Т. Гиринг, П. Керстен, У. Магг, Г. Грауфольг, 2015.

 Поминова Д. В. Ап–конверсионное преобразование лазерного излучения кристаллическими биомаркерами, содержащими ионы Yb³⁺–Er³⁺: дис. ... канд. физ.–мат. наук. М., 2017. 124 с.

 Георгобиани А. Н., Гутан В. Б. Манаширов О. Я. Синтез и исследование ИК–люминесценции Ln₂O₂S:Yb (Ln=Y, La, Gd) при лазерном возбуждении // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2010. № 10. С. 14—22.

9. Rai M., Mishra K., Rai S. B., Paulramasamy M. Tailoring UV–blue sensitization effect in enhancing near infrared emission in X,Yb³⁺:CaGa₂O₄ (X = 0, Eu³⁺, Bi³⁺, Cr³⁺) phosphor for solar energy conversion // Mater. Res. Bull. 2018. V. 105. P. 192—201. DOI: 10.1016/j. materresbull.2018.04.051

10. Rai M., Singh S. K., Morthekai P. Laser–induced excited–state crossover and spectral variation of $\rm Cr^{3+}$ in the high–crystal–field environment of $\rm CaGa_2O_4$ // Opt. Lett. 2016. V. 41, Iss. 15. P. 3635–3638. DOI: 10.1364/OL.41.003635

11. Qin X., Li Y., Zhang R., Ren J., Gecevicius M., Wu Y., Sharafudeen K., Dong G., Zhou S., Ma Z., Qiu J. Hybrid coordination–network–engineering for bridging cascaded channels to activate long persistent phosphorescence in the second biological window // Sci. Rep. 2016. V. 6, N 1. P. 20275. DOI: 10.1038/srep20275

 Иконников Д. А. Спектры поглощения, люминесценции и апконверсионные свойства редкоземельных ионов в боратах, фторидах и молибдатах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Красноярск, 2018. 133 с.

13. Baklanova Y. V., Enyashin A. N., Maksimova L. G., Tyutyunnik A. P. Sensitized IR luminescence in $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$: Nd^{3+} , Ho^{3+} under 808 nm laser excitation // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 6959—6967. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.128

14. Hu M., Wang Y., Zhu Z., You Z., Li J., Yu C. Investigation of mid–IR luminescence properties in Dy^{3+}/Tm^{3+} –codoped LaF₃ single crystals // J. Luminescence. 2019. V. 207. P. 226—230. DOI: 10.1016/j. jlumin.2018.11.027

15. David P. S., Panigrahi P., Nagarajan G. S. Enhanced near IR downconversion luminescence in Eu³⁺–Yb³⁺ co-doped V activated ZnO host: An effort towards efficiency enhancement in Si–Solar cells // Mater. Lett. 2019. V. 249. P. 9—12. DOI: 10.1016/j. matlet.2019.03.046

16. Марьина У. А., Марьин А. П., Воробьев В.А. Синтез и исследование люминесцентных свойств CaSnO₃:Yb³⁺,RE³⁺ (RE = Er, Ho,Tm) // Вестник Северо–Кавказского федерального университета. 2017. № 2 (59). С. 21—26.

17. Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П., Пигулев Р. В. Исследование люминесценции станната кальция CaSnO₃:Yb³⁺,Er³⁺,Ho³⁺ в области 2000 нм при ИК-возбуждении // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2019. № 5. С. 413—419.

18. Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П. Синтез системы CaSnO₃:Yb³⁺,Er³⁺,Ho³⁺ и исследование ее люминесцентных свойств при ИК-возбуждении // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 43—48. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-45-50

 Марьина У. А. Разработка технологии синтеза и исследование люминофоров на основе CaSnO₃, BaSnO₃, SrSnO₃, aктивированных редкоземельными ионами: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2018. 184 с.

20. Jiang F., Jiang P., Yue M., Gao W., Cong R., Yang T. Temperature–induced phase transitions for stuffed tridymites $SrGa_2O_4$ and $CaGa_2O_4$ // J. Solid State Chem. 2017. V. 254. P. 195—199. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.024

21. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Part l. Ionic radii of the elements // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1952. V. 2, N 3. P. 155—169. DOI: 10.1016/0016-7037(52)90004-5

22. Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A., Mar'in A. P. IR luminescence of $CaGa_2O_4$:Yb³⁺ excited by 940 and 980 nm radiation // Mod. Electron. Mater. 2020. V. 6, N 1. P. 31—36. DOI: 10.3897/j.moem.6.1.55165

 Горобец Б. С., Рогожин Б. С. Спектры люминесценции минералов: справочник. М.: Изд-во ВИМС, 2001. 316 с.

24. Казанкин О. Н., Марковский Л. Я., Миронов И. А., Пекерман Ф. М., Петошина Л. Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.

25. Фок М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1964. 284 с.

26. Шендрик Р. Ю. Механизмы переноса возбуждения в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами церия и празеодима: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Иркутск, 2011. 147 с.

27. Налбантов Н. Н. Исследование энергетических характеристик градиентных лазерных кристаллов с двойным легированием. Краснодар: ФГБОУ ВПО «КубГУ», 2014. 46 с. 28. Medintz I., Hildebrandt N. FRET – Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2013. 816 p. DOI:10.1002/9783527656028

29. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G. Spectroscopic properties, concentration quenching and Yb³⁺ site occupations in vacancied scheelite–type molybdates // J. Luminescence. 2016. V. 169. P. 755—764. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.043

30. Guzik M., Bieza M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Boulon G. Research on the Yb³⁺ ion activated cubic molybdates and molybdato-tungstates for optical transparent ceramics // Quantum Nano-Photonics. 2017. Ch. 17. P. 315—354. DOI: 10.1007/978-94-024-1544-5 17

31. Jiang C., Song P. Spectral Properties of Ytterbium– Doped Glasses. In: Nonlinear–Emission Photonic Glass Fiber and Waveguide Devices. Cambrige: Cambrige University Press, 2019. P. 16—64. DOI: 10.1017/9781108290074.004

32. Klimin S. A., Popova M. N., Chukalina E. P., Malkin B. Z., Zakirov A. R., Antic–Fidancev E., Goldne Ph., Aschehoug P., Dhalenne G. Stark structure of the Yb³⁺ ion levels in (Yb_xY_{1-x})₂Ti₂O₇ and the crystal field in rare–earth titanates with a pyrochlore structurex // Phys. Solid State. 2005. V. 47, N 8. P. 1425–1430. DOI: 10.1134/1.2014481

33. Shimin L., Gaoling Z., Yang L., Hao Y., Jianxun W., Gaorong H. Optical absorption and emission properties of Er³⁺ doped mixed alkali borosilicate glasses // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 1393—1398. DOI: 10.1016/j.optmat.2007.08.002

34. Strohhofer C., Polman A. Absorption and emission spectroscopy in $Er^{3+}-Yb^{3+}$ doped aluminum oxide waveguides // Opt. Mater. 2003. V. 21. P. 705—712. DOI: 10.1016/s0925-3467(02)00056-3

Статья поступила в редакцию 29 июня 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3, pp. 213—221. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-213-221

Kinetics of luminescence calcium gallate activated by Yb³⁺, Er³⁺ ions

A. P. Mar'in¹, U. A. Mar'ina^{1,§}, V. A. Vorob'ev¹, R. V. Pigulev¹

¹North–Caucasus Federal University,

1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russia

Abstract. The paper presents the results of a study of the luminescent properties of calcium gallate activated by trivalent rare earth ions Yb³⁺ and Er³⁺. IR luminescence spectra of samples with a single activator Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄, Ca_{1-x}Er_xGa₂O₄ were studied when excited by radiation sources with a wavelength of 940 and 790 nm, respectively. The dependence of the luminescence intensity of samples on the concentration of rare earth ions is obtained. When the two-activator composition of Ca1-x-vYbxErvGa2O4 is excited by a semiconductor laser diode with a wavelength of 940 nm, IR luminescence is registered in the regions of 980–1100 nm and 1450–1670 nm. The radiation in these bands corresponds to electronic transitions in Yb³⁺ and Er³⁺ ions, respectively. For a luminescence band with a maximum at a wavelength of 1540 nm, the excitation spectra were measured, the maximum intensity is at the wavelengths: 930, 941, 970, 980 nm. The dependence of the IR luminescence intensity of a solid solution of $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ on the concentration of Er^{3+} ions was studied. With an increase in the concentration of Er³⁺ ions in the luminescence spectra, there is a redistribution in the intensity of the bands belonging to Yb³⁺ and Er³⁺ ions, which indicates the presence of energy transfer processes between these ions. The kinetics of IR luminescence attenuation was studied for series with one and two activators: Ca_{1-x}Yb_xGa₂O₄, Ca_{1-x}Er_xGa₂O₄, Ca1-x-yYbxErvGa2O4. It is established that the luminescence attenuation occurs mainly according to the exponential law, which indicates the predominance of the intracenter luminescence mechanism in the studied structures. Based on the analysis of the excitation and luminescence spectra of experimental samples, conclusions are made about the interaction of Yb³⁺ and Er³⁺ activator ions in the crystal lattice of calcium gallate.

Keywords: infrared (IR) phosphors, luminescence, solid phase synthesis, rare earths, calcium gallate

Information about authors:

Alexandr P. Mar'in¹: Postgraduate Student, ORCID: 000-0001-6586-449X (kosmostech@yandex.ru); Ul'ana A. Mar'ina: Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, ORCID: 0000-0003-4261-4054 (ulyana ne@mail.ru); Viktor A. Vorob'ev: Dr. Sci. (Eng.), Professor, Senior Researcher (lum@mail.ru); Roman V. Pigulev: Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Acting Head of the Department (pigulev_r.v@mail.ru)

References

1. Rai M., Singh S. K., Mishra K., Shankar R., Srivastava R. K., Rai S. B. Eu³⁺-activated CaGa₂O₄ wide band gap (WBG) material for solar blind UV conversion: fluorescence and photo-conductivity performance. J. Materials Chemistry C, 2014, vol. 2, no. 37, pp. 7918—7926. DOI: 10.1039/C4TC00965G

2. Gurvich A. M. Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu kristallofosforov [Introduction to physical chemistry of crystalline phosphors]. Moscow: Vysshaya shkola, 1982, pp. 59–71. (In Russ.)

3. Ye D., Hu Z., Zhang W., Cui Y., Luo L., Wang Y. Inner energy transfer and its influence on luminescence properties of $CaGa_2O_4$:Eu³⁺ reddish emission phosphors. *Optical Materials*, 2014, vol. 39, no. 11, pp. 1879—1882. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.028

4. Wang S, Chen W., Zhou D., Qiu J., Xu X., Yu X. Long persistent properties of $CaGa_2O_4$:Bi³⁺ at different ambient temperature. *The American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, no. 8, pp. 3514—3521. DOI: 10.1111/jace.14875

5. Patent 2381048 (RF). Lyuminestsentnyi sostav dlya skrytoi markirovki, protivopozharnaya kompozitsiya i sposob identifikatsii markirovki protivopozharnykh kompozitsii s ispol'zovaniem lyuminestsentnogo sostava dlya skrytoi markirovki [Luminescent composition for hidden marking, fire-fighting composition and a method for identifying marking of fire-prevention compositions using a luminescent composition for hidden marking]. L. N. Smirnov, V. A. Bolsukhin, D. G. Snegirev, M. Yu. Ovsyannikov, S. V. Bazhenov, N. P. Kopylov, 2010.

6. Patent 2546465 (RF). *Priznak podlinnosti v vide lyuminofora* [Sign of authenticity in the form of a phosphor]. T. Giring, P. Kersten, U. Magg, G. Graufol'g, 2015. (In Russ.)

7. Pominova D. V. Ap–konversionnoe preobrazovanie lazernogo izlucheniya kristallicheskimi biomarkerami, soderzhashchimi iony $Yb^{3+}-Er^{3+}$ [Up–conversion of laser radiation by crystalline biomarkers containing Yb^{3+} – Er^{3+} ions]: Diss. ... Cand. Sci. (Phys.–Math.)]. Moscow, 2017. 124 p. (In Russ.)

8. Georgobiani A. N., Gutan V. B., Manashirov O. Y. Synthesis and study of IR luminescence of Ln_2O_2S :Yb (Ln = Y, La, Gd) under laser excitation. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2010, vol. 37, no. 10, pp. 304–308. DOI: 10.3103/S1068335610100027

9. Rai M., Mishra K., Rai S. B., Paulramasamy M. Tailoring UV–blue sensitization effect in enhancing near infrared emission in X,Yb³⁺:CaGa₂O₄ (X = 0, Eu³⁺, Bi³⁺, Cr³⁺) phosphor for solar energy conversion. *Materials Research Bulletin*, 2018, vol. 105, pp. 192–201. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.04.051

10. Rai M., S. K. Singh, P. Morthekai Laser–induced excited– state crossover and spectral variation of Cr^{3+} in the high–crystal– field environment of $CaGa_2O_4$. *Optics Letters*, 2016, vol. 41, no. 15, pp. 3635–3638. DOI: 10.1364/OL.41.003635

11. Qin X., Li Y., Zhang R., Ren J., Gecevicius M., Wu Y., Sharafudeen K., Dong G., Zhou S., Ma Z., Qiu J. Hybrid coordination–network–engineering for bridging cascaded channels to activate long persistent phosphorescence in the second biological window. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, no. 1, pp. 20275. DOI: 10.1038/srep20275

12. Ikonnikov D. A. Spektry pogloshcheniya, lyuminestsentsii i apkonversionnye svoistva redkozemeľnykh ionov v boratakh, ftoridakh i molibdatakh [Absorption spectra, luminescence and upconversion properties of rare earth ions in borates, fluorides and molybdates: Diss. ... Cand. Sci. (Phys.–Math.)]. Krasnoyarsk, 2018, 133 p. (In Russ.)

13. Baklanova Y. V., Enyashin A. N., Maksimova L. G., Tyutyunnik A. P. Sensitized IR luminescence in $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$:Nd³⁺, Ho³⁺ under 808 nm laser excitation. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, pp. 6959—6967. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.128

14. Hu M., Wang Y., Zhu Z., You Z., Li J., Yu C. Investigation of mid–IR luminescence properties in Dy^{3+}/Tm^{3+} -codoped LaF₃ single crystals. J. Luminescence, 2019, vol. 207, pp. 226–230. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.11.027

15. David P. S., Panigrahi P., Nagarajan G. S. Enhanced near IR downconversion luminescence in Eu³⁺–Yb³⁺ co–doped V activated ZnO host: An effort towards efficiency enhancement in Si–Solar cells. *Materials Letters*, 2019, vol. 249, pp. 9—12. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.03.046

16. Mar'ina U. A., Mar'in A. P., Vorob'ev V. A. Synthesis and study of the luminescent properties of $CaSnO_3$:Yb³⁺, RE³⁺ (RE = Er, Ho, Tm). *Vestnik Severo–Kavkazskogo federalnogo universiteta* = *Newsletter of North–Caucasus Federal University*, 2017, no. 2, pp. 21–26 (In Russ.)

17. Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A., Mar'in A. P., Pigulev R. V. Investigation of the luminescence of calcium stannate $CaSnO_3:Yb^{3+}$,

 Er^{3+} , Ho³⁺ in the region of 2000 nm under IR excitation. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta*. *Tekhnicheskie nauki*, 2019, no. 5, pp. 413—419. (In Russ.)

18. Mar'ina U. A., Mar'in A. P., Vorob'ev V. A. Synthesis of the $CaSnO_3$; Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} system and investigation of its luminescent properties under IR excitation. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering, 2017, vol. 20, no. 1, pp. 43—48. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-45-50

19. Mar'ina U. A. Razrabotka tekhnologii sinteza i issledovanie lyuminoforov na osnove CaSnO₃, BaSnO₃, SrSnO₃, aktivirovannykh redkozemel'nymi ionami [Development of synthesis technology and study of phosphors based on CaSnO₃, BaSnO₃, SrSnO₃, activated by rare–earth ions: Diss ... Cand. Sci. (Eng.)]. Novocherkassk, 2018, 184 p. (In Russ.)

20. Jiang F., Jiang P., Yue M., Gao W., Cong R., Yang T. Temperature–induced phase transitions for stuffed tridymites $SrGa_2O_4$ and $CaGa_2O_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, vol. 254, pp. 195–199. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.024

21. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Part l. Ionic radii of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1952, vol. 2, no. 3, pp. 155—169. DOI: 10.1016/0016-7037(52)90004-5

22. Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A., Mar'in A. P. IR luminescence of $CaGa_2O_4$:Yb³⁺ excited by 940 and 980 nm radiation. *Modern Electronic Materials*, 2020, vol. 6, no. 1, pp. 31—36. DOI: 10.3897/j. moem.6.1.55165

23. Gorobets B. S., Rogozhin B. S. Spektry lyuminestsentsii mineralov [Spectra of luminescence of minerals]. Moscow: Izdatel'skiy dom VIMS, 2001, 316 p. (In Russ.)

24. Kazankin O. N., Markovskii L. Ya., Mironov I. A., Pekerman F. M., Petoshina L. N. *Neorganicheskie lyuminofory* [Inorganic phosphors]. Leningrad: Khimiya, 1975, 192 p. (In Russ.)

25. Fok M. V. Vvedenie v kinetiku lyuminestsentsii kristallofosforov [Introduction to the kinetics of luminescence of crystalline phosphors]. Moscow: Nauka, 1964, 284 p. (In Russ.)

26. Shendrick R. Yu. Mekhanizmy perenosa vozbuzhdeniya v kristallakh shchelochno-zemel'nykh ftoridov, aktivirovannykh ionami tseriya i prazeodima [Excitation transfer mechanisms in alkaline-earth fluoride crystals activated by cerium and praseodymium ions: Diss. ... Cand. Sci. (Phys.-Math.)]. Irkutsk, 2011, 147 p. (In Russ.)

27. Nalbantov N. N. Issledovanie energeticheskikh kharakteristik gradientnykh lazernykh kristallov s dvoinym legirovaniem [Investigation of the energy characteristics of double doped gradient laser crystals]. Krasnodar: FGBOU VPO "KubGU", 2014, 46 p. (In Russ.)

28. Medintz I., Hildebrandt N. FRET – Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2013, 815 p.

29. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G. Spectroscopic properties, concentration quenching and Yb³⁺ site occupations in vacancied scheelite-type molybdates. *Journal of Luminescence*, 2016, vol. 169, pp. 755—764. DOI: 10.1016/j. jlumin.2015.02.043

30. Guzik M., Bieza M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Boulon G. Research on the Yb³⁺ ion activated cubic molybdates and molybdato-tungstates for optical transparent ceramics. *Quantum Nano-Photonics*, 2017, ch. 17, pp. 315—354. DOI: 10.1007/978-94-024-1544-5 17

31. Jiang C., Song P. Spectral Properties of Ytterbium-Doped Glasses. In: Nonlinear-Emission Photonic Glass Fiber and Waveguide Devices. Cambrige: Cambrige University Press, 2019, pp. 16—64. DOI: 10.1017/9781108290074.004

32. Klimin S. A., Popova M. N., Chukalina E. P., Malkin B. Z., Zakirov A. R., Antic–Fidancev E., Goldne Ph., Aschehoug P., Dhalenne G. Stark structure of the Yb³⁺ ion levels in (Yb_xY_{1-x})₂Ti₂O₇ and the crystal field in rare–earth titanates with a pyrochlore structurex. *Physics of the Solid State*, 2005, vol. 47, no. 8, pp. 1425—1430. DOI: 10.1134/1.2014481

33. Shimin L., Gaoling Z., Yang L., Hao Y., Jianxun W., Gaorong H. Optical absorption and emission properties of Er^{3^+} doped mixed alkali borosilicate glasses. *Optical Materials*, 2008, vol. 30, pp. 1393—1398. DOI:10.1016/j.optmat.2007.08.002

34. Strohhofer C., Polman A. Absorption and emission spectroscopy in Er^{3+} -Yb³⁺ doped aluminum oxide waveguides. *Optical Materials*, 2003, vol. 21, pp. 705-712. DOI: 10.1016/s0925-3467(02)00056-3

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 222—228. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-222-228

УДК 621.315.5:536.7

Влияние щелочноземельных металлов на теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава AK1M2 на основе особо чистого алюминия

© 2020 г. И. Н. Ганиев^{1,§}, С. Э. Отаджонов², М. Махмудов², М. М. Махмадизода¹, В. Д. Абулхаев³

¹ Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, ул. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Таджикистан

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

³ Институт химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан, ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан

Аннотация. В последние годы наметился поворот в производстве интегральных микросхем — переход от использования материалов на основе металлов к высокочистым сплавам. Использование чистых металлов в качестве проводникового материала приводит к ряду технологических отклонений. Микролегирование металла основы позволяет устранить эти недостатки. Особо чистый алюминий с минимальным содержанием примесей широко используется в электронной технике для изготовления токопроводящих дорожек интегральных микросхем. Поэтому разработка составов новых сплавов на основе этого металла является актуальной задачей. Одним из представителей данной группы сплавов на основе особо чистого алюминия является сплав АК1М2 (AI + 1 % Si + 2 % Cu). Последний сплав был принят в качестве модельного и подвергнут модифицированию щелочноземельными металлами (ЩЗМ).

В режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталонного образца из меди определена теплоемкость сплава AK1M2 с ЩЗМ. При этом получены полиномы, описывающие скорости охлаждения образцов из сплава AK1M2 с ЩЗМ и из эталона. По экспериментально найденным значениям скоростей охлаждения образцов из сплавов и эталона (с учетом их массы) установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости сплавов. Температурная зависимость теплоемкости сплавов описывается четырехчленным уравнением. Используя интегральную зависимость удельной теплоемкости сплавов, построены модели температурной зависимости изменений их термодинамических функций.

С помощью полученных зависимостей установлено, что с ростом температуры теплоемкость и термодинамические функции сплавов увеличиваются. Добавки ЩЗМ незначительно уменьшают теплоемкость, энтальпию и энтропию исходного сплава AK1M2 и увеличивают значение энергии Гиббса. В пределах подгруппы ЩЗМ теплоемкость сплавов уменьшается, что коррелирует с теплоемкостью чистых ЩЗМ в пределах подгруппы.

Ключевые слова: алюминиевый сплав АК1М2, кальций, стронций, барий, теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

Введение

В последние годы наметился поворот в производстве интегральных микросхем, что заключается в переход от использования материалов на основе металлов, к высокочистым сплавам. Использование чистых металлов в качестве проводникового материала приводит к ряду технологических отклонений. Микролегирование металла основы позволяет устранить эти недостатки. Однако при подборе и использовании легирующих добавок появляются новые проблемы, которыми нельзя пренебрегать:

 выбор вида добавок и их оптимального состава; степень чистоты легирующих добавок, что на сегодняшний день является проблемой;

 необходимость надежной технологии и аппаратуры для синтеза высокочистых сплавов;

Ганиев Изатулло Наврузович^{1,§} — доктор хим. наук, профессор, академик АН РТ, профессор кафедры технологии химических производств, e-mail: ganiev48@mail.ru; Отаджонов Сухроб Эргашалиевич² — докторант PhD кафедры общей физики и твердого тела, e-mail: suhrob_22.10.91@mail.ru; Махмудов Мухамаджон² — канд. хим. наук, доцент кафедры электроники; Махмадизода Муродали Махмади¹ — канд. техн. наук, доцент, декан факультета Инновационные технологии, e-mail: sangov72@ mail.ru; Абулхаев Владимир Джалолович³ — доктор хим. наук, профессор, зам. директора, e-mail: abulkhaev-48@mail.ru [§] Автор для переписки

 – отсутствие надежно разработанной теоретической основы для подбора необходимых композиций.

Изучение структуры и свойств алюминиевых сплавов, знание их природы позволяют изменить эксплуатационные характеристики приборов в лучшую сторону. Подобные сведения являются основой для широкого применения особо чистого (ос. ч.) алюминия в ряде других областей науки и техники. Сплавы на основе ос. ч. алюминия являются источником для широко применения металлического алюминия особой степени чистоты в различных областях науки и техники. Поэтому научные разработки, связанные с применением новых сплавов на основе ос. ч. алюминия, являются своевременными и актуальными [1—3].

На сегодняшний день, к сожалению, в стороне от внимания исследователей остались вопросы разработки теоретических основ синтеза новых композиций сплавов. К их числу относится изучение различных свойств сплавов ос. ч. алюминия, в том числе исследование физико-химических свойств таких сплавов. В эту группу входят алюминиевокремниевый сплав АК1 и сплав с медью АК1М2 (Al + 1 % Si + 2 % Cu) с участием щелочноземельных металлов (ЩЗМ) [4]. В связи с этим изучение теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава марки АК1М2 с ЩЗМ от температуры и состава представляет научный и практический интерес.

Цель работы — экспериментальное определение зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава AK1M2 от температуры с помощью эталона меди марки M00.

Методика эксперимента

Для измерения удельной теплоемкости сплавов и установления ее температурной зависимости широко используется закон охлаждения Ньютона—Рихмана. Изучая термограмму определяемого образца, зная теплоемкость эталона можно определить теплоемкость неизвестного вещества. При этом эталон и исследуемые образец должны имеет одинаковую форму и охлаждаться от одной температуры.

Теплоемкость сплавов определяют по соотношению (1) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$ и $\alpha_1 = \alpha_2$:

$$C_{P_{2}}^{0} = C_{P_{1}}^{0} \frac{m_{1}}{m_{2}} \frac{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_{1}}{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_{2}},$$
 (1)

где $m_1=
ho_1V_1$ — масса первого образца; $m_2=
ho_2V_2$ —

масса второго образца; $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_1, \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\right)_2$ — скорости

охлаждения эталона и исследуемого образца; *Т* — температура; *т* — время охлаждения.

Одним из экспериментальных параметров, служащих для определения теплоемкости, является скорость охлаждения, которая определяется из термограммы образцов.

Подробно методика исследования теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждение» приведена в работах [5—18]. Схема установки для измерения теплоемкости твердых тел представлено на рис. 1. Электропечь (3) смонтирована на стойке (6), она может перемещаться вверх и вниз. Образец (4) и эталон (5) тоже могут перемещаться. Они представляют собой цилиндр диаметром 16 мм и длиной 30 мм с высверленными каналами. С одного конца в канал вставляются термопары. К цифровым термометрам Digital Multimeter DI9208L (7, 8 и 9) подведены концы термопар. Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1). При этом нужная температура устанавливается с помощью терморегулятора (2). Начальная температура фиксируется по показаниям цифровых термометров. Образец и эталон вдвигают в электропечь и нагревают до нужной температуры. Контроль температуры



Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения» Fig. 1. Installation for determining the heat capacity of solids in the «cooling» mode

при этом осуществляется по показаниям цифровых термометров на компьютере (10). Из электропечи одновременно выдвигают образец и эталон, и с этого момента фиксируют температуру. Показания цифрового термометра записывают на компьютер через



Рис. 2. Зависимости температуры образцов от времени охлаждения для эталона меди марки M00 (1) и сплавов АК1M2 с различным содержанием ЩЗМ (2—5): 2 — АК1M2(1); 3 — (1) + 1,0 Са; 4 — (1) + 1,0 Sr; 5 — (1) + 1,0 Ва

Fig. 2. The dependence of the temperature of the samples on the cooling time for the alloy AK1M2 with alkaline earth metals

каждые 10 с. Процесс охлаждения образца и эталона проводят до температуры 35 °C.

Результаты и их обсуждение

Кривые охлаждения образцов из сплава AK1M2 с ЩЗМ, полученные экспериментально, представлены на рис. 2. Интервал фиксации температуры составлял 10 с. В интервале от 40 до 400 °C относительная ошибка измерения температуры составляла ± 1 %, а в интервале более 400 °C — $\pm 2,5$ %. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4%.

Термограммы сплавов (см. рис. 2) можно описать уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau},$$
(2)

где *a*, *b*, *p*, *k* — постоянные для данного образца.

Дифференцируя уравнение (2) по т, получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}.$$
(3)

Значения коэффициентов *a*, *b*, *p*, *k*, *ab*, *pk* в уравнении (3) для исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов *a*, *b*, *p*, *k*, *ab*, *pk* в **уравнении (3)** для сплава AK1M2 с ЩЗМ [The values of the coefficients *a*, *b*, *p*, *k*, *ab*, *pk* in equations (3) for the alloy AK1M2 with alkaline earth metals]

Содержание ЩЗМ в сплаве АК1М2, % (мас.)	<i>а,</i> К	$b \cdot 10^{-3}$, c ⁻¹	р, К	$k \cdot 10^{-5}, \mathrm{c}^{-1}$	ab, ₭/c	pk, K/c
0	569,65	5,74	317,71	3,29	3,27	0,011
1,0 (Ca)	544,94	5,56	320,93	3,99	3,03	0,013
1,0 (Sr)	569,75	5,73	311,07	3,31	3,26	0,010
1,0 (Ba)	567,66	5,76	310,04	1,68	3,27	0,0053
Эталон (Си марки М00)	481,72	6,49	329,53	8,17	3,13	0,027

Таблица 2

Значения коэффициентов *a*, *b*, *c*, *d* в уравнении (4) для сплава АК1М2 с ЩЗМ и эталона [The values of the coefficients *a*, *b*, *c*, *d* for AK1M2 alloy with alkaline earth metals and standard]

Содержание ЩЗМ в сплаве АК1М2, % (мас.)	а, Дж/(кг · К)	b, Дж∕(кг∙К)²	с, Дж∕(кг∙К) ³	d, Дж/(кг · К) ⁴	Коэффициент регрессии <i>R</i>
0	293,75	2,84	2,88	1,25	0,9991
1,0 (Ca)	82,80	3,39	2,71	0,83	0,9989
1,0 (Sr)	322,31	2,61	2,59	1,12	0,9995
1,0 (Ba)	418.09	1.84	1,58	6,29	0,9998
Эталон (Си марки М00)	324,454	0,2751	0,28	0,142	1,00

Таблица 3

Изменение удельной теплоемкости (Дж/(кг·К)) сплава АК1М2 с ЩЗМ в зависимости от

температуры [Specific heat capacity $(J/(kg \cdot K))$ of AK1M2 alloy with alkaline earth metals on temperature]

Содержание ЩЗМ в сплаве	Температура, К						
АК1M2, % (мас.)	300	400	500	600	700	800	%
0	919,9	1048,5	1149,4	1230,3	1298,6	1361,8	32,5
1,0 (Ca)	877,6	1057,3	1202,6	1318,7	1410,4	1482,7	40,8
1,0 (Sr)	902,4	1023,4	1119,4	1197,2	1263,3	1324,5	31,8
1,0 (Ba)	844,9	941,6	1021,9	1089,4	1148,0	1201,4	29,6
Эталон (Си марки М00)	384,99	397,66	408,00	416,87	425,10	433,56	11,2

Получен следующий полином, который описывает температурную зависимость удельной теплоемкости сплава AK1M2 с ЩЗМ:

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 + dT^3.$$
 (4)



Рис. 3. Температурные зависимости изменения энтальпии для сплава AK1M2 с ЩЗМ и эталона (Си марки M00)

Fig. 3. Temperature dependence of changes in enthalpy for AK1M2 alloy with alkaline earth metals and standard (Cu grade M00) Значения коэффициентов уравнения (4) представлены в табл. 2.

Обработку результатов проводили с помощью программы MS Excel. Графики строили с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент корреляции составил не менее 0,998. Удельную теплоемкость



Рис. 4. Температурные зависимости изменения энтропии для сплава АК1М2 с ЩЗМ и эталона (Си марки М00)

Fig. 4. The temperature dependence of the changes in entropy for the AK1M2 alloy with alkaline earth metals and standard (Cu grade M00)

Таблица 4

Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для сплава AK1M2 с ЩЗМ и эталона (Си марки M00) [Temperature dependence of Gibbs energy changes for AK1M2 Alloy with alkaline earth metals and standard (Cu of M00 mark)]

Содержание ЩЗМ в сплаве	Температура, К						
АК1М2, % (мас.)	300	400	500	600	700	800	
0	-0,005	-15,1	-56,5	-120,9	-205,9	-309,5	
1,0 (Ca)	-0,005	-14,7	-55,8	-121,0	-208,3	-315,6	
1,0 (Sr)	-0,005	-14,8	-55,2	-118,1	-201,1	-302,1	
1,0 (Ba)	-0,005	-13,8	-51,1	-109,1	-185,2	-277,7	
Эталон (Си марки М00)	-0,002	-6,11	-22,24	-46,58	-77,90	-115,31	

сплава AK1M2 с ЩЗМ рассчитывали по уравнению (1), используя значения скорости охлаждения образцов и эталона. При этом использовали программу Sigma Plot. Результаты расчета удельной теплоемкости сплавов по формулам (1) и (4) для различных значений температуры (с шагом 100 К) представлены в табл. 3.

С ростом температуры теплоемкость сплавов увеличивается независимо от содержания добавки ЩЗМ. Добавки ЩЗМ к сплаву АК1М2 уменьшают его теплоемкость. Теплоемкость сплава АК1М2, легированного ЩЗМ при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием уменьшается. Это коррелируется с изменением теплоемкости чистых ЩЗМ в пределах подгруппы (Са — 670,4 Дж/(кг·К); Sr — 313,6 Дж/(кг·К) и Ва — 258,7 Дж/(кг·К)) при 400 К [19].

Температурные зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов рассчитывали по уравнениям (5)—(7). При этом были использованы интегралы от удельной теплоемкости (см. уравнение (4)):

$$\begin{bmatrix} H^{0}(T) - H^{0}(T_{0}) \end{bmatrix} = a (T - T_{0}) + \frac{b}{2} (T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{c}{3} (T^{3} - T_{0}^{3}) + \frac{d}{4} (T^{4} - T_{0}^{4}), \quad (5)$$

$$\begin{bmatrix} S^{0}(T) - S^{0}(T_{0}) \end{bmatrix} = a \ln \frac{T}{T_{0}} + b \left(T - T_{0} \right) + \frac{c}{2} \left(T^{2} - T_{0}^{2} \right) + \frac{d}{3} \left(T^{3} - T_{0}^{3} \right),$$
(6)

$$\begin{bmatrix} G^{0}(T) - G^{0}(T_{0}) \end{bmatrix} = \\ = \begin{bmatrix} H^{0}(T) - H^{0}(T_{0}) \end{bmatrix} - T \begin{bmatrix} S^{0}(T) - S^{0}(T_{0}) \end{bmatrix},$$
(7)

где $T_0 = 298,15$ К.

Результаты расчета температурных зависимостей изменения энтальпии (кДж/кг) и энтропии (кДж/(кг·К)) для сплава АК1М2 с ЩЗМ представлены на рис. 3 и 4. В табл. 4 приведена температурная зависимость изменений энергии Гиббса для сплава АК1М2 с ЩЗМ.

Все изменения термодинамических функций и теплоемкости сплава AK1M2 с ЩЗМ объясняются ростом степени гетерогенности структуры сплавов, что связано с модифицированием их структуры при микролегировании ЩЗМ [20, 21].

Заключение

В режиме «охлаждения» с учетом известной теплоемкости эталонного образца из меди установлено влияние ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) на температурные зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава AK1M2. Отмечено, что рост теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов с повышением температуры не зависит от концентрации ЩЗМ в сплаве АК1М2. При этом значение энергии Гиббса уменьшается. Легирование сплава АК1М2 до 1,0 % (мас.) ЩЗМ увеличивает теплоемкость, энтальпию, энтропию и уменьшает значение энергии Гиббса. Выявлено уменьшение значения теплоемкости при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием. Это коррелирует с теплоемкостью чистых ЩЗМ в пределах подгруппы. Аналогичным образом изменяются термодинамические функции сплава АК1М2 в пределах подгруппы ЩЗМ.

Библиографический список

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

2. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1979. 639 с.

3. Луц А. Р., Суслина А. А. Алюминий и его сплавы. Самара: Самарск. гос. тенх. ун–т. 2013. 81 с.

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

5. Азимов Х. Х., Ганиев И. Н., Амонов И. Т., Иброхимов Н. Ф. Влияние лития на теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2018. Т. 16. № 1. С. 37—44. DOI: 10.18503/1995-2732-2018-16-1-37-44

6. Иброхимов Н. Ф., Ганиев И. Н., Ганиева Н. И. Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава АМг2 // Научный вестник НГТУ. 2017. № 2. С. 177—187. DOI: 10.17212/1814-1196-2017-2-177-187

7. Зокиров Ф. Ш., Ганиев И. Н., Бердиев А. Э., Иброхимов Н. Ф. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АК12М2, модифицированного стронцием // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. № 41 (67). С. 22—26.

8. Ганиев И. Н., Ниезов Х. Х., Гулов Б. Н., Низомов З., Бердиев А. Э. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава AKLM2, легированного празеодимом и неодимом // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 3 (21). С. 32—39.

9. Ганиев И. Н., Муллоева Н. М., Эшов Б. Б., Аминбекова М.С. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функции сплавов системы Pb–Ba // Вестник Санкт–Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. 2018. № 2. С. 69—75.

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

11. Гулов С. С., Ганиев И. Н., Сафаров М. М., Ганиева Н. И. Влияние добавок германия и олова на теплопроводность сплава АК7М2 в зависимости от температуры // Доклады АН Республики Таджикистан. 2016. Т. 59, № 3–4. С. 142—145.

12. Ганиев И. Н., Сафаров А. Г., Одинаев Ф. Р., Якубов У. Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом // Известия вузов. Цветная металлургия. 2019. № 1. С. 50—58. DOI: 10.17073/0021-3438-2019-1-50-58

13. Ганиев И. Н. Якубов У. Ш., Сангов М. М., Сафаров А. Г. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкость и изменений термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестник Казанского технологического университета. 2018. Т. 21, № 8. С. 11—15.

14. Ганиев И. Н., Муллоева Н. М., Низомов З. А., Махмадуллоев Х. А. Теплофизическое свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb–Sr // Известия Самарского научно центра PAH. 2014. Т. 16, № 6. С. 38—42. URL: http://www.ssc.smr. ru/media/journals/izvestia/2014/2014_6_38_42.pdf 15. Ганиев И. Н., Алиев Д. Н., Иброхимов Н. Ф., Алиханова С. Д., Одинаева Н. Б. Температурная зависимость термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al // Доклады АН Республики Таджикистан. 2014. Т. 57, № 7. С. 588—593.

16. Зокиров Ф. Ш., Ганиев И. Н., Ибрахимов Н. Ф., Бердиев А.Э. Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АК12М2 // Вестник технологического университета Таджикистана. 2014. № 1 (22). С. 22—24.

17. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Махмадизода М. М., Сафаров А. Г., Ганиева Н. И. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ5К10 // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. 2018. № 3. С. 61—67. 18. Умаров М. А., Ганиев И. Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамические функций свинца марки С2 // Известия Самарского научно центра РАН. 2018. Т. 20, № 1. С. 23—29. URL: http://www.ssc.smr.ru/media/journals/ izvestia/2018/2018_1_23_29.pdf

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

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

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

Статья поступила в редакцию 29 июня 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materiały elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3, pp. 222—228. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-222-228

Effect of alkaline earth metals on the heat capacity and change of thermodynamic function of AK1M2 alloy on the basis of specific aluminum

I. N. Ganiev^{1,§}, C. E. Otajonov², M. Makhmudov², M. M. Mahmadizida¹, V. D. Abulkhaev³

¹ Tajik Technical University named after academician M. S. Osimi, 10 Radjabovs Str., Dushanbe 734042, Tajikistan

² Khujand State University named after academician B. Gafurov, 1 Mavlonbekova Proezd, Khujand, 735700, Tajikistan

³ Institute of Chemistry named after V. I. Nikitina, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, 299/2 Sadriddin Ayni Str., Dushanbe 734063, Tajikistan

Abstract. It is known that high purity aluminum with a minimum content of impurities is widely used in electronic technology for the manufacture of conductive paths in integrated circuits. Hence the development of new compositions of alloys based on such a metal is a very urgent task. One of the promising alloys based on such a metal is alloy AK1M2 (Al + 1 % Si + 2 % Cu). This alloy was accepted by us as a model alloy and subjected to modification by alkaline earth metals.

Heat capacity is the most important characteristic of substances and by its variation with temperature one can determine the type of phase transformation, the Debye temperature, the energy of formation of vacancies, the coefficient of electronic heat capacity, and other properties. In the present work, the heat capacity of the AK1M2 alloy with alkaline earth metals was determined in the "cooling" mode from the known heat capacity of a reference sample from copper. For which, by processing the curves of the cooling rate of samples from the alloy AK1M2 with alkaline earth metals and the standard, polynomials were obtained which describe their cooling rates. Further, by experimentally found values of the cooling rates of the standard and samples from alloys, knowing their masses, the polynomials of the temperature dependence of the heat capacity of the alloys and the standard were established, which are described by a four–term equation. Using the integrals of the specific heat, the models of temperature dependence of the change in enthalpy, entropy and Gibbs energy were established.

The dependences obtained show that with an increase in temperature, the heat capacity, enthalpy, and entropy of alloys increase, and the values of Gibbs energy decrease. At the same time, additives of alkaline earth metals do not significantly reduce the heat capacity, enthalpy and entropy of the original alloy AK1M2 and increase the value of Gibbs energy. During the transition from alloys with calcium with barium, the heat capacity of the alloys decreases, which correlates with the heat capacity of pure alkaline earth metals within the subgroup.

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

References

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

2. Mondolfo L. F. Aluminum alloys: structure and properties. Oxford (UK): Butterworth–Heinemann, 1976, 982 p.

3. Luts A. R., Suslina A. A. *Alyuminii i ego splavy* [Aluminum and its alloys]. Samara: Samara State Technical University, 2013, 81 p. (In Russ.)

4. 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.)

Information about authors:

Izatullo N. Ganiev^{1,§}: Dr. Sci. (Chem.), Professor, Academican Academy Science of the Republic of Tajikistan, Professor of the Department "Technology of Chemical Production" (ganiev48@mail.ru); Suhrob E. Otajonov²: Doctoral Student PhD Department of General Physics and Solid Bodies (suhrob_22.10.91@mail.ru); Muhamadjon Mahmudov²: Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor; Mahmadali M. Mahmadizida¹: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Dean of the Faculty of Innovative Technologies (sangov72@mail.ru); Vladimir D. Abulkhaev³: Dr. Sci. (Chem.), Professor, Deputy Director (abulkhaev–48@mail.ru)

§ Corresponding author

5. Azimov Kh. Kh., Ganiev I. N., Amonov I. T., Ibrohimov N. F. Effect produced by lithium on the heat capacity and the changing thermodynamic functions of the AZh2.18 aluminium alloy. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*, 2018, vol. 16, no. 1, pp. 37—44. (In Russ.). DOI: 10.18503/1995-2732-2018-16-1-37-44

6. Ibrokhimov N. F., Ganiev I. N., Ganieva N. I. Yttrium effects on thermophysical properties of AMg2 alloys. *Science Bulletin of the NSTU*, 2017, no. 2, pp. 177—187. (In Russ.). DOI: 10.17212/1814-1196-2017-2-177-187

7. Zokirov F. Sh., Ganiev I. N., Berdiyev A. E., Ibrohimov N. F. Temperature dependence of heat capacity and thermodynamic function of alloy AK12M2 modified by strontium. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2017, no. 41, pp. 22—26. (In Russ.)

8. Ganiev I. N., Niyozov Kh. H., Gulov B. N., Nizomov Z., Berdiev A. E. Temperature dependence of the heat capacity and thermodynamic functions of the AKLM2 alloy doped with praseodymium and neodymium. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2017, no. 3, pp. 32—39. (In Russ.)

9. Ganiev I. N., Mulloyeva N. M., Eshov B. B., Aminbekova M. S. Temperature dependence of heat capacity and change thermodynamic functions of alloys of the system Pb–Ba. Vestnik of St. Petersburg State University of Technology and Design. Series 1. Natural and Technical Sciences, 2018, no. 2, pp. 69–75. (In Russ.)

10. 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

11. Gulov S. S., Ganiev I. N., Safarov M. M., Ganieva N. I. Effect of germany and tin alloy AK7M2 on the thermal conductivity depending on temperature. *Doklady AN Respubliki Tadzhikistan* = *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, 2016, vol. 59, no. 3–4, pp. 142—145. (In Russ.)

12. Ganiev I. N., Safarov A. G., Odinaev F. R., Yakubov U. S., Kabutov K. Temperature dependence of specific heat and thermodynamic functions of Al + 4,5 % Fe alloys doped with tin. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya = Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy*, 2019, no. 1, pp. 50–58. (In Russ.). DOI: 10.17073/0021-3438-2019-1-50-58

13. 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.)

14. Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Nizomov Z. A., Makhmadulloev H. A. Heatphyscal properties and thermodynamic functions alloys of Pb–Sr system. *Izvestiya Samarskogo nauchno tsentra Rossiiskoi Akademii nauk* = *Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2014, vol. 16, no. 6, pp. 38— 42. (In Russ.). URL: http://www.ssc.smr.ru/media/journals/ izvestia/2014/2014_6_38_42.pdf

15. Ganiev I. N., Aliev J. N., Ibrohimov N. F., Alihanova S. J., Odinaeva N. B. Temperature dependence thermodynamic functions alloys Zn5Al and Zn55Al. *Doklady AN Respubliki Tadzhikistan* = *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, 2014, vol. 57, no. 7, pp. 588–593. (In Russ.)

16. Zokirov F. Sh., Ganiev I. N., Ibrahimov N. F., Berdiev A. E. The temperature dependence of the heat capacity and the heat transfer coefficient of the alloy AK12M2. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta Tadzhikistana*, 2014, no. 1, pp. 22—24. (In Russ.)

17. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Makhmadizoda M. M., Safarov A. G., Ganieva N. I. Influence of calcium on temperature dependence specific heat capacity and change thermodynamic functions of aluminum alloy Al5Fe10Si. Vestnik of St. Petersburg State University of Technology and Design. Series 1. Natural and Technical Sciences, 2018, no. 3, pp. 61—67. (In Russ.)

18. Umarov M., Ganiev I. Temperature dependence of the heat capacity and change of thermodynamic functions lead grade C2. Izvestiya Samarskogo nauchno tsentra Rossiiskoi Akademii nauk = Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 23—29. (In Russ.). URL: http://www. ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2018/2018_1_23_29.pdf

 Zinovev V. E. Teplofizicheskie svoistva metallov pri vysokikh temperaturakh [Thermophysical properties of metals at high temperatures]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 384 p. (In Russ.)
 Ganiev I. N., Vahobov A. V. Strontium — the effective

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

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

Received June 29, 2020

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 229—240. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-229-240

УДК 621.382.8

Многофункциональная ионизационной камеры и ее электронный тракт для применения на медицинском ускорителе «Прометеус»

© 2020 г. В. В. Сиксин

Физический институт им. Лебедева П. Н. РАН, Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Россия

Аннотация. В статье описывается предлагаемая новая многофункциональная ионизационная камера (МИК) предназначенная для измерения дозных профилей при работе медицинского ускорителя «Прометеус» в режиме сканирующего «карандашного пучка». Цифровой детектор получения изображений (ЦДПИ) с тканеэквивалентным водным фантомом применяется для калибровки ускорителя перед сеансом лучевой терапии. Рассмотрено применение ЦДПИ на пучке протонного ускорителя, работающего в режиме дробления пучка на споты при сканирующем пучке. Детектор ЦДПИ позволяет за несколько импульсов ускорителя в режиме on-line увидеть, как энерговыделение каждого спота распределяется по области облучаемой мишени, что является фактической калибровкой ускорителя перед сеансом протонной терапии. В процессе проведения сеанса протонной терапии предполагается устанавливать МИК непосредственно перед пациентом. Камера МИК содержит в себе две ионизационные камеры работающие одновременно, — это падовая камера (ПК) работающая на газе или «теплой жидкости» и стриповая ионизационная камера работающая только на газе (СК). На ускорителе «Прометеус» предлагается использование МИК, который будет применяться при режиме работы методом активного сканирования «карандашным» протонным пучком. Применение работы МИК предназначено для контроля плотности интенсивности пучка в процессе облучения «мишени» у пациента в процессе сеанса протонной терапии. В случае нарушения запланированного режима работы ускорителя и выхода пучка за заранее заданные перед сеансом параметры, система контроля обнаружения отклонений (СКОО) отключит ускоритель. Описывается устройство считывающей электроники (СЭ) камеры МИК и СКОО. Данный предлагаемый детектор включающий камеру МИК и СКОО и обслуживающую его считывающую электронику позволит повысить качество подведения терапевтического пучка, благодаря точному определению плотности поглощенной дозы, подводимой сканирующим пучком к каждому споту облучаемой мишени, и поэтому формируемое поле распределения высокой дозы будет соответствовать облучаемому объему у пациента и повысит безопасность и контроль облучения мишени у пациента. ПК входящая в МИК сконструирована на «теплой жидкости» (либо на газе) и представляет собой высокоточную ионизационную камеру с координатной чувствительностью по ширине облучаемой мишени. СК входящая в МИК работает на газе и контролирует направление падающего пучка на данный спот в мишени. Разработан вариант исполнения зарядовочувствительного предусилителя (ЗЧПУ) и системы СЭ предназначенной для экспериментальной проверки прототипа МИК. Схема СКОО работающая совместно с камерой МИК позволяет контролировать заранее заданные параметры облучения границ мишени пациента и отключает ускоритель в случае ухода этих параметров от первоначально заданных.

Ключевые слова: зарядовочувствительный предусилитель, многофункциональная ионизационная камера, стриповые ионизационные камеры, падовые ионизационные камеры, пик Брэгга, цифровой детектор получения изображений

Введение

В статье описывается применение цифрового детектора получения изображений (ЦДПИ) и многофункциональной ионизационной камеры (МИК) при работе на импульсных протонных ускорителях. Рассматривается возможность работы детектора ЦДПИ, не только в режиме работы пучка с полным «выводом» при максимальной интенсивности ускорителя, но и в режиме сканирования мишени малоинтенсивным пучком за один импульс. Приводятся результаты работы детектора ЦДПИ в режиме регистрации спотов (импульсов с малой интенсивностью), измеренные во время сеанса на пучке ускорителя «Прометеус» в 2019 г. [1, 2]. При таком режиме демонстрируется возможность реги-

§ Автор для переписки

Сиксин Виктор Валентинович g — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, е-mail: antktech@yandex.ru

страции ЦДПИ отдельных спотов с интенсивностью до 1 % от полного «вывода» ускорителя в нужный спот мишени. Рассматриваются общая схема работы считывающей электроники (СЭ) многофункциональной ионизационной камеры. В статье описывается конструкция МИК и ее применение для проведения сеанса протонной терапии. Рассматривается предлагаемый разрабатываемый вариант исполнения считывающей электроники состоящий из 128 каналов для падовой камеры (**IIK**). Стриповая камера (**СК**) имеет по 64 вертикальных и горизонтальных стрипа, чувствительных по осям *x* и *y*. ПК входящая в МИК может работать как на «теплой жидкости» [3] так и на газе.

В качестве аналога для установки сопровождающей процесс проведения сеансов лучевой терапии на импульсных пучках. в том числе и на ускорителе «Прометеус» была выбрана разработка фирмы Piramid Technical Consyltant [4]. В предлагаемом применении камеры МИК она должна устанавливаться после последнего сканирующего магнита и непосредственно перед пациентом, мишень которого облучается сканирующим импульсным пучком разделенном на доли (споты) небольшой интенсивности. На каждый «вывод» ускорителя может быть до сотни таких небольших по интенсивности долей импульса спотов. Сканирующие магниты, управляемые специальными интерфейсами, отсекают и дробят весь «вывод» равный по интенсивности около 10⁹ протонов по крайней мере на 100 спотов. Обычно за один полный «вывод» облучается так называемый один срез в мишени, что соответствует по глубине мишени одному импульсу ускорителя. Далее изменяется энергия ускорителя и пучок по глубине изменяется и облучается другой срез. Задача предлагаемого способа контроля процесса облучения мишени пациента состоит в контроле за интенсивностью пучка за каждый спот, направлением пучка на мишень, а также контроле координаты, где выделилась нужная доза пучка. Все это обеспечивается предлагаемой многофункциональной ионизационной камерой и ее считывающей электроникой.

Отличие предлагаемой разработки от устройства [4], следующие. Основное отличие, это применение в нашей установке МИК состоящей из двух камер — СК, которая определяет координату и направление пучка на мишень, и ПК, которая определяет сумму всего интегрального потока (интенсивности за импульс) и одновременно измеряет дозу за один спот, а также вычисляет дозу за весь вывод ускорителя. В одном «выводе» ускорителя, который также может регулироваться по времени и составлять от долей до нескольких секунд может содержаться до сотни спотов. В разработке фирмы [4] применяется только стриповая камера, а у нас в МИК дополнительно к аналогичной стриповой камере добавляется еще и камера ПК. Падовая камера ПК кроме «теплой жидкости» может работать, так же на газе. Обе камеры ПК и СК располагаются в одном корпусе составляющим МИК. Размеры камеры МИК вдоль оси пучка и количество вещества на пути протонного пучка минимально для камеры МИК и составляет менее 1 мм в водном эквиваленте. Считывающая электроника предлагаемого способа с применением камеры МИК и разработка [4] близки по характеристикам конструирования электронного тракта и отличаются разной элементной базой. Помимо самих оригинальных камер МИК предлагаемая установка отличается оригинальным способом контроля интенсивности пучка благодаря применению особого алгоритма контроля — и так называемой схемы контроля обнаружения отклонений (СКОО). СКОО является основной отличительной чертой установки предложенной автором статьи для конформного проведения сеансов протонной терапии на импульсных протонных ускорителях. Как было отмечено автором в работе [5], падовые камеры на «теплых жидкостях» обладают дополнительными преимуществами перед обычными камерами на газе. Падовая камера ПК дополнительно, кроме направления пучка на спот, выдает точно абсолютную поглощенную дозу выделившуюся в данном споте, чего нет у аналогичного прибора [4]. Поэтому камера МИК называется многофункциональной. В статье описывается вариант исполнения СЭМИК, в основе которой лежит разработка многоканального электрометра с применением нашего зарядовочувствительного предусилителя (ЗЧПУ). Общим в [4] и настоящей работой является применение в качестве интерфейсов обмена информации между элементами СЭ — интерфейсов на оптоволоконных передатчиках и приемниках, а также применение программируемых матриц FPGA. Основной отличительной особенностью нашей системы контроля пучка в процессе протонной терапии является применение многофункционалной ионизационной камеры МИК и нового алгоритма контроля пучка в процессе проведения сеанса — СКОО.

Описание совместного применения МИК и ЦДПИ при работе в режиме сканирования пучком

В работах [1, 2] были представлены результаты измерений проведенные с помощью цифрового детектора получения изображений (ЦДПИ) на протонном пучке ускорителя «Прометеус». События с регистрацией импульсного прохождения пучка протонов через водный фантом представленные в этих работах относятся к 100 % «выводу» из ускорителя. Что под этим подразумевается? Конструкция ускорителя позволяет регулировать длительность «вывода» протонов ускоренных в нем за один цикл ускорения. В работах [1, 2] длительность вывода про-

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

тонов из ускорителя «Прометеус» устанавливалась равной 300 мс и количество выведенных протонов составляло 10⁹ протонов за этот импульс. Такие параметры «вывода» устанавливались и сохранялись в течении всего сеанса при различных исследуемых энергиях в диапазоне от 30 до 295 МэВ. В сеансах 2019 г., описанных в работах [1, 2], а так же в другом сеансе 2019 г. были проведены измерения пиков Брэгга с интенсивностью до 1 % от полной интенсивности равной 10⁹ протонов за импульс. Эти результаты до этого не были опубликованы и впервые приводятся в этой статье. Конструкция детектора ЦДПИ позволяла с помощью так называемой «циклограммы» — внутренней системы запуска, регистрировать и записывать события соответствующие только части от общего «вывода» равного 100 % [1, 2]. Из записанных в сеансе 2019 г. событий. были отобраны события с дробными процентами вывода. Детектор ЦДПИ по результатам этих измерений позволяет регистрировать дробные «выводы» — небольшую часть от общего максимального «вывода» пучка за импульс равного 10⁹ протонов. В работах [1, 2] стояла совсем другая задача — проверить как работает детектор ЦДПИ при максимальном «выводе» равном 10⁹ протонов за этот импульс, к которому мы привязывались во время измерений. На рис. 1 приведены события зарегистрированные ЦДПИ в сеансе 2019 г. на ускорителе «Прометеус» при различных энергиях. На рис. 1 видно, что детектор ЦДПИ регистрирует энерговыделение в водном фантоме при прохождении пучка протоном за импульсы разной интенсивности, что характерно видно по изменению их яркости возрастающей от 1 до 100 % «вывода». Рис. 1 подтверждает возможность применения детектора ЦДПИ при калибровках ускорителя «Прометеус» при малых интенсивностях за вывод пучка на мишень. По крайне мере детектор ЦДПИ гарантированно регистрирует пучок и «видит» пик Брэгга при интенсивности 107 протонов за импульс. Поясняем, что ускоритель при практическом применении не использует весь выведенный из ускорителя пучок в одну точку (спот) мишени, а, как правило, сканирует пучком с небольшой долей от общего 100 % «вывода» пучка. При калибровке пучка на место пациента сохраняя привязку к единой системе координат x, *у, z* устанавливается детектор ЦДПИ, водный фантом которого проверяет правильность настройки ускорителя. ЦДПИ калибрует ускоритель в режиме сканирования также, как и по плану облучения пациента сканирующим пучком.

Также был «смоделирован» процесс регистрации сканирующего пучка протонов с интенсивностью 10⁸ протонов за один спот (выпуск) ускорителя детектором ЦДПИ на реально зарегистрированных им событиях для энергии 170 МэВ в сеансе 2019 г. На рис. 2 представлены «сканирующие» пики Брэгга, «смоделированные» в фантоме ЦДПИ при выпуске, составляющем 10 % от полного «вывода» равного 10⁹ протонов за вывод. На рис. 2 М1 и М2 сканирующие магниты, магнит М2 сканирует пучок



Рис. 1. События с разной долей «вывода» (в %) от полного «вывода» протонов из ускорителя «Прометеус» равного 10⁹ протонов. Снизу вверх идет увеличение процента «вывода» от полного вывода пучка на детектор ЦДПИ

Fig. 1. Events with different proportions of "output" (in %) of the total «output» of protons from the accelerator "Prometheus" equal to 10⁹ protons. From bottom to top, there is an increase in the percentage of «extraction» from the total beam output to the TsDPI detector



Рис. 2. Сканирующие пики Брэгга — области энерговыделения зарегистрированные детектором ЦДПИ для энергии 170 МэВ с выпуском соответствующем 10 %

Fig. 2. Scanning Bragg peaks is energy release regions recorded by the TsDPI detector for an energy of 170 MeV with an output corresponding to 10%

по горизонтали в плоскости *xz*. М — область мишени в фантоме ЦДПИ, сканируемая пучком с энергией 170 МэВ за импульс ускорителя. ЦДПИ это цифровой детектор получения изображений, промоделированное событие которого представлено на рис. 2.

На рис. 2 приведены пять промоделированных пиков Брэгга с интенсивностью 10 % от полного «вывода» ускорителя с энергией 170 МэВ, которые просканировали с помощью магнита М2 область мишени ограниченную красной линией. Красная линия это условная граница мишени. Каждый пик Брэгга из представленных на рис. 2 это энерговыделение пучка протонов с интенсивность 10⁸ протонов в данном споте.

Спот (выпуск) это доля пучка выделенная сканирующими магнитами из всего так называемого «вывода» ускорителя равного у нас в статье 10⁹ протонов за цикл ускорителя. Детектор ЦДПИ может применяться перед проведением сеанса лучевой терапии для калибровки ускорителя и контроле правильности облучения нужной области в мишени М (см. рис. 2). Калибровка может проводиться в варианте со сканирующим пучком, например с интенсивностью спота 10 % как показано на рис. 1. Возможна калибровка и прямым пучком без сканирования, когда пучок идет вдоль оси z и выделяется вся энергия за импульс от 10⁹ протонов.

Конструкция камеры МИК

В качестве аналога для разработки конструкции камеры МИК была выбрана разработка камер фирмы Piramid Technical Consyltant [4]. МИК помимо стриповой камеры СК содержит в себе падовую камеру, катод которой разделен на пады ПК. СК и ПК располагаются в одном корпусе. СК и ПК вакуумным образом отделены друг от друга . ПК может наполняться либо газом, либо «теплой жидкостью» изооктаном. В работе [5] было описано какими преимуществами обладают камеры на «теплых жидкостях». В основном это повышенная точность в измерении плотности интенсивности пучка протонов прошедших за спот через ПК по сравнению с газовыми камерами. ПК также вычисляет интеграл плотности интенсивности пучка за весь «вывод» ускорителя облучающего весь срез в мишени. Камера МИК предназначена для работы в импульсных пучках протонов и ионов с длительностью полного «вывода» от 100 мс до нескольких секунд.

На рис. 3 приведена схематическая конструкция камеры МИК. Камера имеет единый корпус в котором размещается сразу две камеры падовая камера на 128 канала ПК и стриповая

двухсторонняя камера СК, считывающий электрод, которой двухсторонний, нанесен на обеих сторонах полиамидной пленки. Полиамидная пленка была выбрана из–за ее способности без разрушения выдерживать большие дозные нагрузки в течение всего гарантийного срока эксплуатации.

Рассеяние пучка протонов или ионов при прохождении пучка через обе камеры ПК и СК составляет менее 1 мм водного эквивалента. Такая величина приемлема для практического применения камеры МИК и вноситься, как поправка в программу обработки параметров пучка. В случае, если вместо «теплой жидкости» камеру ПК наполнять газом, то эффективная толщина камеры МИК становиться равной менее 200 мкм водного эквивалента для энергетических потерь протонного пучка. Камера МИК работает в терапевтическом диапазоне пучка прото-



- Рис. 3. Конструкция многофукциональной камеры МИК состоящей из камер СК и ПК: h — переменный зазор для падовой камеры ПК работающей на газе или «теплой жидкости», зазоры между электродами камеры обозначены в верхней части рисунка
- Fig. 3. The design of the multifunctional MIC chamber consisting of SC and PC chambers: *h* is variable gap for the pad chamber of the PC operating on gas or "warm liquid", the gaps between the electrodes of the chamber are indicated in the upper part of the figure

нов от 30 до 295 МэВ. Перечислим основные параметры и технические характеристики камеры МИК:

толщина полиамидных окон с обеих сторон камеры — 12 мкм;

 толщина полиамидного катодного двустороннего электрода, на который с двух сторон наносятся стрипы — 30 мкм.

 толщина палладиевого напыления на полиамидную пленку катода, которое образует стриповые полоски и пады составляет 0,2 мкм;

– катод падовой камеры имеет палладиевые пады размером $9,9 \times 9,9 \text{ мm}^2$ с шагом 10 мм, нанесенные на полиамидную пленку толщиной 30 мкм. Всего камера ПК имеет 128 падов подключенных к считывающей электронике;

– падовая камера заполняется «теплой жидкостью», либо газам при этом зазор между катодом и анодом падовой камеры регулируемый. В варианте при работе с «теплой жидкостью» зазор h (рис. 4), будет регулироваться и отличаться от зазора для наполнения ПК газом. Камера ПК имеет изолированный от СК объем и отдельные вакуумные трубки для наполнения газом или «теплой жидкостью». Внутренние поверхности камер ПК и СК перед заполнением активным веществом очищаются по технологии описанной в работе [3];

 выходы со стрипов камеры СК и с падов камеры ПК подключены к специальным «вакуумным» особочистым (ОСЧВ) разъемам по 32 контакта. Внутренние поверхности камер ПК и СК промываются особочистой водой с внутренним сопротивлением 15 МОм;

— входное окно чувствительной части камер ПК и СК составляет 128×128 мм². Расстояние между входным и выходным окном камеры МИК составляет 50 мм. Габариты корпуса камеры $300 \times 300 \times 70$ мм³.

– камера ПК заполняется либо «теплой жидкостью» изооктаном (ИК) либо очищенным от электроотрицательных примесей газом. СК заполняется газом. Рабочий газ либо воздух, либо очищенный газ (Ar/CO₂, N₂). В случае работы с воздухом — воздух так же требует очистки и осушения перед наполнением камер.

Вариант исполнения схемы считывающей электроники камеры МИК

МИК измеряет дозные профили сканирующего протонного пучка за полный «вывод» ускорителя (длительность которого может составлять от нескольких сот миллисекунд до нескольких секунд), и который разбит на отдельные споты — доли всего интеграла пучка. Длительность и количество спотов облучающих один срез в мишени задается оператором в считывающей электронике (СЭ). Чтобы измерить эти профили с помощью МИК была предложена и разрабатывается СЭ камеры МИК. СЭ камеры МИК построена на собственных разработках [5], а также в качестве аналога выбрана разработка фирмы Piramid Technical Consyltant [4].

В основе разработки СЭ камеры МИК выполнялись следующие технические требования быстродействие СЭ составляет менее 1 мс, полное число каналов камеры МИК составляет 64×4, обмен всей информацией осуществляющей связь между основными узлами СЭ осуществляется через оптоволоконные интерфейсы. В основе СЭ лежит многоканальный (64×4) электрометр, электронная плата которого у нас обозначается как «Board 64×4».

На электронной плате «Board 64×4» каждый канал камеры МИК имеет свой зарядовочувствительный предусилитель (ЗЧПУ) и усилитель формирователь (УФ). ЗЧПУ обслуживают, как каналы стриповой камеры СК, так и каналы падовой камеры ПК. Ввиду того, что заряды поступающие на ЗЧПУ в зависимости от количества протонов в каждом споте могут отличаться ЗЧПУ и УФ имеют большой динамический диапазон равный около 10000. Падовая камера ПК кроме точного измерения заряда собранного с одного ее пада вычисляет весь интеграл плотности интенсивности пучка (дозу) собранную со всех 128 падов ПК за полный «вывод» ускорителя. В СЭ камеры МИК применяются программируемые матрицы FPGA. Управление процессом сканирования спотами среза облучаемой мишени также управляется из программируемой матрицы FPGA СЭ.

На рис. 4 представлена общая схема считывающей электроники камеры МИК.

Вторичная программируемая матрица FPGA № 2 управляет платой электрометра с 64×4 каналами камер ПК и СК. FPGA № 2 также управляет многоканальным АЦП. Общая схема считывающей электроники СЭ состоит из нескольких плат:

 основная плата содержащая источники питания включающие высокое питание камер ПК и СК, источники и управление калибровочными токами, триггер запуска СЭ;

 интерфейсы управляющие высоковольтными источниками питания (HV), реле блокировки и защиты по высокому напряжению;

 плата электрометра на 64×4 канала, вспомогательная логика, оптоволоконные передатчики и приемники и ВОП порты с разъемами Ethernet;

 процессор № 1 на двух процессорных ядрах NIOS содержащий буфер памяти, включая порт Ethernet.

Физически отдельные перечисленные платы собраны на общей плате. Входные сигналы с каналов камер СК и ПК поступают на ЗЧПУ и УФ, которые встроены у нас в единую плату, которая у нас обозначена как «Board 64×4». Каждый отдельный канал с камеры МИК поступает на вход каждого ЗЧПУ через резистивный делитель тока. Емкостная развязка перед входом в ЗЧПУ позволяет изолировать





Fig. 4. Scheme of the device for reading electronics from 64×4 channels of the MIC camera, which includes 64×2 channels of the SC camera and 128 channels of the PC pad camera: FPGA is programmable matrix, processor No. 1 on NIOS processor cores, "Board 64×4" — electrometer board
один канал от другого. Делители напряжения на входе выполнены на прецизионных сопротивлениях. Выходные каскады перед подачей аналоговых сигналов на АЦП проходят фильтрацию низких частот с –3 дБ на частоте 35 кГц.

Прототип МИК состоит из 64×2 каналов стриповой камеры СК и 128 каналов падовой камеры ПК. На рис. 4 представлена также вся остальная общая схема считывающей электроники камеры МИК.

Элементная база описанная в статье позволяет объединить разрозненные электронные блоки, обычно применяемые для выполнения аналогичной задачи в одно устройство — размещаемое на внешней крышке камеры МИК и на небольшом удалении от ускорителя. Пример использующий разрозненные готовые элементы СЭ применявшийся для решения задачи по регистрации синхротронного излучения можно посмотреть в работе [6].

Предлагаемая СЭ функционально объединяет в себе все перечисленные устройства, применяемые в работе [6] и располагается на корпусе ПК и на рабочем месте на пульте оператора.

Предварительная проверка каналов прототипа МИК может проводится от импульсного рентгеновского источника [7], который позволяет подводить дозу за импульс в чувствительную область МИК. Связь с компьютером оператора осуществляется по Ethernet с использованием протокола TCP/IP или по RS 232/485.

Схема работы камеры МИК в составе установки по проведению сеанса протонной терапии

В качестве аналогов при разработке системы контроля за интенсивностью пучка в процессе облучения мишени и разработке своего алгоритма контроля соответствия облучения была разработана, так называемая схема СКОО. В качестве аналогов для создания своей СКОО были взяты патенты и работы из [8—19].

На рис. 5 представлена схема подключения многофункциональной камеры МИК к плате считывающей электроники, которая обозначена на рис. 5 как «Board 64×4». Плата обслуживает 64 канала камеры СК по координате *x* и 64 канала камеры СК по каналу *y*. Плата «Board 64×4» также обслуживает считывание событий со 128 каналов камеры ПК. В плате «Board 64×4» мы применяем способ контроля пучка с применением СКОО. Связь платы «Board 64×4» происходит через оптоволоконные порты (**BOII**). Один из портов управляет синхронизацией от ускорителя, а четыре остальных порта платы управляют «удаленными устройствами». «Удаленные устройства» — сканирующие магниты и сам ускоритель.

Основная задача сканирующих магнитов М1 и M2 управление и направление пучка разделенного на отдельные споты на мишень М. Спот является заданной частью от полного «вывода» ускорителя. Внутри платы «Board 64×4» смонтированы волоконнооптические порты и оптоволоконные передатчики, два из которых управляют сканированием пучка, то есть направлением дозированной доли пучка на нужный спот в мишени, что обсуждается на рис. 6. В случае выхода пучка за заранее заданные параметры в программируемой матрице FPGA подается сигнал на отключение ускорителя.

Ускоритель выводит протонный пучок, который фокусируется квадрупольными линзами КВ1 и КВ2, а затем с помощью сканирующих магнитов М1 и М2 направляет пучок на мишень М, ограниченную гра-



Рис. 5. Схема контроля пучка во время сеанса протонной терапии:

ВОП — волоконнооптические порты, ИДХ — интерфейс управляющий через датчики Холла сканирующими магнитами, ИПМ — интерфейс управляющий источниками питания сканирующих магнитов М1 (вертикальное сканирование по оси у) и магнит M2 – горизонтальное сканирование по оси х, ИВУ — интерфейс управляющий выводом пучка протонов из ускорителя дробя его на споты

Fig. 5. Scheme of beam control during a proton therapy session:

FOP is fiber optic ports, IDC is interface controlling scanning magnets through Hall sensors, IPM is interface controlling power supplies of scanning magnets M1 (vertical scanning along the y axis) and magnet M2 is horizontal scanning along the x axis, IVS is interface controlling the output of the proton beam from the accelerator crushing it into spots



- Рис. 6. Схема контроля обнаружения отклонений и стабилизации дозы, при облучении мишени сканирующим пучком в варианте применения камеры МИК расположенной перед пациентом. *L* — расстояние от центра магнита M2 до изоцентра в мишени
- Fig. 6. Scheme for monitoring the detection of deviations and dose stabilization when the target is irradiated with a scanning beam in the variant of using the MIC camera located in front of the patient. *L* is the distance from the center of the M2 magnet to the isocenter in the target

ницей ГР. МИК работает в составе общей установки, которую будем называть «Детектор». Пучок выводимый из ускорителя на один спот останавливается и выделяет энергию в области пика Брэгга. На рис. 6 пациент условно обозначен в виде прямоугольника синего цвета. Пучок в виде отдельных порций спотов падает на мишень М ограниченную границей ГР. Звездочки обозначенные как СПОТ это место энерговыделения в пике Брэгга. Перед сеансом протонной терапии на место пациента, устанавливается детектор ЦДПИ.

Система координат изображенная на рис. 6 у пациента и ЦДПИ должны совпадать. Единая система координат *x*, *y*, *z* вводиться для привязки положения пучка выводимого из ускорителя и положения пациента во время облучения. Положение детектора ЦДПИ во время калибровки ускорителя и положение пациента относительно этой системы координат также совпадают. В «Детекторе» существует система лазерных указателей для привязки оси пучка (*z*) вдоль оси которой выводиться пучок в случае отключения сканирующих магнитов М1 и М2.

На рис. 6 изображены три траектории пучка после выхода из магнита M2. Один спот пучка идет параллельно оси *z*, второй спот выделился в верхней части мишени и третий спот выделился в нижней части мишени. Система координат *x*, *y*, *z* связана также с камерой МИК. Ось *z* проходит через центр камеры МИК а плоскость *xy* параллельна падам в камере ПК и стрипам в камере СК. СЭ условно обозначена считывающая электроника снимающая сигналы с камер ПК и СК. Сигналы со схем СЭ приходят на схему контроля обнаружения отклонений. Сигналы со схемы СКОО приходят на программируемую матрицу FPGA связанную с компьютером. Эта самая общая схема поясняющая принцип работы всего «Детектора».

«Детектор» определяет дозу за один спот и направление пучка на данный спот в мишени. Падовая камера ПК входящая в МИК определяет дозу в абсолютных единицах за один спот, а стриповая камера определит направление пучка за этот же спот. В случае, когда на месте пациента устанавливают для калибровки детектор ЦДПИ он измеряет параметр под названием глубина пика Брэгга.

Измеренное ЦДПИ распределение энерговыделения пика Брэгга по глубине z передается на блок контроля соответствия облучения по глубине заданным значениям. Камеры ПК и СК за импульс ускорителя измеряют каждая двухмерные профили (x, y) плотности интенсивности (дозные профили), которые получаются с помощью считывающей электроники СЭ обрабатывающей сигналы с этих камер. Информация с камер ПК и СК через СЭ приходит на блок СКОО. На блоке СКОО происходит сравнение и анализ по нескольким измеренным и заданным параметрам. Алгоритмы параметров для сравнения задаются с помощью так называемой программируемой матрицы FPGA. Схема СКОО работает и управляется по программе, задаваемой программируемой матрицей FPGA.

Процесс контроля интенсивности пучка в ходе подготовки и проведения сеанса протонной терапии с применением «Детектора» выглядит следующим образом. Перед тем, как уложить пациента, включают протонный пучок и определяют с помощью детектора ЦДПИ соответствует ли область энерговыделения в водном фантоме ЦДПИ области патологического очага.

Пример работы СКОО. Оператор задает в программе программируемой матрицы контролируемые параметры:

- дозные профили, измеряемые камерой ПК:

$$d(\Pi K)_{x,y} = f_1(x, y),$$
 (1)

- дозные профили, измеряемые камерой СК:

$$d(\mathrm{CK})_{x,y} = f_2(x, y), \tag{2}$$

 глубина пика Брэгга измеряемая детектором ЦДПИ за импульс ускорителя:

$$Z_{\text{ИЗМ}}(\text{ЦДПИ}) = f(z). \tag{3}$$

Алгоритм работы СКОО следующий. Оператор включает пучок и вместо пациента устанавливает детектор ЦДПИ установив его центральную ось вдоль оси *z*, при этом центральные пады камер ПК и СК также совпадают с осью *z*. За несколько импульсов ускорителя измеряют дозные профили и параметры, обозначенные в уравнениях (1)—(3).

Контроль № 1. Из измеренных камерами дозных профилей вычисляют дозы на уровне 10 % от максимума распределения, так называемый медицинский параметр d10:

 $- d(\Pi K)_{x,y} 10_L = f_{L1}$ — доза на левом крыле дозного профиля на уровне 10 % от максимума, измеренного камерой ПК для координат x, y;

 $- d(\Pi K)_{x,y} 10_R = f_{R1}$ — доза на правом крыле дозного профиля на уровне 10 % от максимума, измеренного камерой ПК для координат x, y;

 $- d(CK)_{x,y}10_L = f_{L2}$ — доза на левом крыле дозного профиля на уровне 10 % от максимума, измеренного камерой СК для координат *x*, *y*;

 $- d(CK)_{x,y}10_R = f_{R2}$ — доза на правом крыле дозного профиля на уровне 10 % от максимума, измеренного камерой СК для координат x, y.

Вычисляем отношения, которые назовем параметрами *K*:

$$K(\Pi K)_{x,y} = \frac{d(\Pi K)_{x,y} 10_L}{d(\Pi K)_{x,y} 10_R},$$
(4)

$$K(CK)_{x,y} = \frac{d(CK)_{x,y} 10_L}{d(CK)_{x,y} 10_R},$$
(5)

Параметры K(ПК)_{*x,y*} и K(СК)_{*x,y*} контролируются схемой СКОО и записываются в компьютер за каждый импульс ускорителя. Именно отношение этих параметров наиболее чувствительно для любого отклонения пучка при облучении мишени по заданной программе. В случае отклонения параметров, рассчитанных по формулам (3)—(5) от заданных, произойдет отключение ускорителя.

Контроль № 2. По измеренным параметрам для двух камер определялись следующие параметры медицинского протонного пучка — направление протонного пучка по линии, соединяющей максимумы дозных распределений измеренных ПК и СК, — полную интенсивность, как площадь под дозными кривыми, размер пучка — определяемый пространственным положением границ распределения дозного поля на уровне d10.

Положение пучка относительно облучаемой мишени задается совмещением поля облучения с полушириной распределения дозного поля, измеренного камерой СК. Сходимость пучка определяется по формуле:

$$\tan\left(\frac{\beta}{2}\right) = \frac{\text{FWHM}_1 - \text{FWHM}_2}{2L},\tag{6}$$

где β — угол сходимости пучка; FWHM_{1,2} — полные ширины на полувысоте распределений дозного поля, измеренных камерами ПК и СК; *L* — расстояние между мишенью М и центром магнита М2. Параметр (6) определяется схемой СКОО из измеренных профилей на камерах ПК и СК и сравнивается с заданным значением этого параметра.

В случае ухода параметра (6) также отключается ускоритель. Далее выключают пучок. Лазером выставляют направление пучка по координатам максимумов распределений в двух камерах ПК и СК и контролируют положение пациента по оси z по параметру (3) $Z_{\rm изм.}(ЦДПИ)$. Укладывают пациента и выставляют центр мишени на центр области сканирования пучком. С помощью лазера выставляют левую границу зоны сканирования пучком, которая совпадает с левой частью мишени (опухоли) у пациента.

То же самое проводят для правой границы зоны облучения мишени. Включают пучок. За каждый импульс ускорителя СКОО сравнивает параметры (3)—(6), измеренные «Детектором», с заданными. В случае выхода этих параметров за пределы, заданные оператором в программируемой матрице FPGA, схема СКОО дает сигнал на отключение ускорителя.

Заключение

Разработана многофункциональная ионизационная камера МИК для контроля параметров пучка в процессе проведения сеанса протонной терапии. Обсуждаются особенности предлагаемой считывающей электроники камеры МИК и возможного применения в составе установки детектора ЦДПИ. Схема считывающей электроники и вся установка позволяет применить предложенный способ контроля пучка во время сеанса протонной терапии на основе детектора ЦДПИ и МИК. Применение МИК позволит улучшит конформность протонной терапии за счет более точного измерения подводимой высокой дозы к мишени во время сеанса протонной терапии с точностью рекомендуемой МАГАТЭ [20]. В случае отклонения пучка во время сеанса протонной терапии от области мишени — система СКОО камеры МИК будет мгновенно отключать ускоритель, чтобы пучок не повредил здоровые ткани пациента.

Библиографический список

1. Сиксин В. В. Пути совершенствования детектора ДТеТ // Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН. 2018. Т. 45, № 12. С. 78—82.

2. Сиксин В. В. Измерение профилей пиков Брэгга детектором ДТеТ // Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН. 2019. Т. 46, № 2. С. 47—52.

3. Сиксин В. В. Пилотная установка по очистке «теплой жидкости» тетраметилсилана и проведения «неускорительных экспериментов» // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 2. С. 118—127. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-118-127

4. Pyramid Technical Consultants, Inc. URL: www.ptcusa. com

5. Сиксин В. В. Детектор на «теплой жидкости» для измерения дозных профилей от ионизирующих излучений // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 228—236. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-228-236

6. Дорохов Д. В., Купер Э. А. Система измерения тока ионизационной камеры в экспериментах с синхротронным излучением // Автометрия. 2015. Т. 51, № 1. С. 92—98.

7. Сиксин В. В. Импульсный рентгеновский источник (ИРИ) для калибровки микродозиметров на «теплых жидкостях» и тестирования детекторов телевизионного типа // Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН. 2018. Т. 45, № 7. С. 9—16.

 Патент 1338154 (SU). Способ контроля параметров пучка в процессе протонной терапии / Е. А. Дамаскинский, Д. Л. Карлин, О. Е. Прокофьев, В. С. Самсоненков, 1988.

9. Патент 2684567 (РФ). Способ реконструктивного дозиметрического контроля в протонной терапии сканирующим лучом / А. Е. Чернуха, О. Г. Лепилина, С. Е. Ульяненко и др., 2018. 10. Патент 2704012 (РФ). Способ авторегулирования и стабилизации интенсивности синхроциклотрона при протонно– лучевом облучении больных и устройство для его осуществления / Е. М. Иванов, В. И. Максимов, Г. Ф. Михеев, 2019.

11. PTW. The Dosimetry Company: OCTAVIUS Detector 1500XDR. URL: https://www.ptwdosimetry.com/en/products/ octavius-detector-1500xdr/

12. Кудашкин И. В. Разработка и создание устройств систем диагностики и мониторирования внутренних и выведенных пучков ускорителя нуклотрон: дис. ...канд. физ.-мат. наук. М., 2015. 88 с.

13. Балдин А. А., Берлев А. И., Кудашкин И. В., Федоров А. Н. Детектор на основе микроканальных пластин для контроля пространственно-временных характеристик циркулирующего пучка нуклотрона. // Письма в ЭЧАЯ. 2014. Т. 11, № 2. С. 209—218. URL: http://www1.jinr.ru/Pepan_letters/panl_2014_2/09_bal.pdf

14. Baldin A., Feofilov G., Gavrilov Yu., Tsvinev A., Valiev F. Proposals for a new type of microchannel-plate-based vertex detector // Nucl. Instr. Meth. A. 1992. V. 323, Iss. 1–2. P. 439—444. DOI: 10.1016/0168-9002(92)90329-3

15. Бутенко А. В. Ускорение пучков тяжелых ионов с массовым числом более 100 в сверхпроводящем синхротроне нуклотрон: дисс. ... канд. техн. наук. Дубна: ОИЯИ, 2012. 101 с.

16. Barnes P. G., Cross G. M., Drumm B. S., Fisher S. A., Payne S. J., Pertica A., Wilcox C. C. A micro-channel plate based gas ionization profile monitor with shaping field electrodes for the ISIS H-injector // Proc. IPAC. San Sebastián, Spain, 2011. URL: https:// accelconf.web.cern.ch/IPAC2011/papers/tupc147.pdf

17. Connolly R., Fite J., Jao S., Tepikian S., Trabocchi C. Residual-gas-ionization beam profile monitors in RHIC // Proc. BIW10. Santa Fe (New Mexico, US), 2010. URL: https://accelconf.web.cern. ch/BIW2010/papers/tupsm010.pdf

18. Teterev Yu. G., Kaminski G., Huong P. T., Kozik E. Ionization beam profile monitor for operation under hard environmental conditions // Nucl. Phys. Atomic Energy. 2011. V. 12, N 1. P. 98—103.

19. Quinteros T., DeWitt D. R., Paál A., Schuch R. Threedimensional ion beam-profile monitor for storage rings // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1996. V. 378, Iss. 1–2. P. 35—39. DOI: 10.1016/0168-9002(96)00278-1

20. 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

Автор выражает благодарность В. Е. Балакину за обсуждение предлагаемого варианта считывающей электроники камеры МИК и ее возможного применения на ускорителе «Прометеус».

Автор выражает благодарность А.И.Львову за консультации по проведению испытаний электронного тракта СЭ камеры МИК на ускорителе «Пахра» и за поддержку работы.

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materiały elektronnoi tekhniki = Materiałs of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3, pp. 229—240. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-229-240

Multifunctional ionization chamber and its electronic path for use on the medical accelerator Prometeus

V. V. Siksin^{1,§}

¹Lebedev physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 53 Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia

Abstract. The article describes the proposed new multifunctional ionization chamber (MIC) designed to measure dose profiles when the medical accelerator Prometheus is operating in the scanning "pencil beam" mode. A digital image acquisition detector (DIDE) with a tissue-equivalent water phantom is used to calibrate the accelerator before a radiation therapy session. The application of the CPPI on the beam of a proton accelerator operating in the mode of beam splitting into spots with a scanning beam is considered. The CDPI detector allows for a few accelerator pulses in on-line mode to see how the energy release of each spot is distributed over the area of the irradiated target, which is the actual calibration of the accelerator before the proton therapy session. During the proton therapy session, it is planned to install the MIC directly in front of the patient. The MIC chamber contains two ionization chambers operating simultaneously - a pad chamber (PC) operating on gas or "warm liquid" and a strip ionization chamber operating only on gas (SC). At the accelerator Prometheus it is proposed to use a MIC, which will be used in the mode of operation by the method of active scanning with a "pencil" proton beam. The use of the MIC operation is intended to control the density of the beam intensity during the irradiation of the "target" in the patient during the proton therapy session. In case of violation of the planned operating mode of the accelerator and the beam goes beyond the parameters preset before the session, the deviation detection control system (SDMS) will turn off the accelerator. The device of the readout electronics (SE) of the MIC and SKOO cameras is described. This proposed detector, including the MIC and SKOO camera and the reading electronics serving it, will improve the guality of the therapeutic beam supply, due to the accurate determination of the absorbed dose density supplied by the scanning beam to each spot of the irradiated target, and therefore the generated high dose distribution field will correspond to the irradiated volume of the patient and will increase the safety and control of patient exposure to the target. The PC included in the MIC is designed on a "warm liquid" (or gas) and is a high-precision ionization chamber with coordinate sensitivity over the width of the irradiated target. The SC included in the MIC operates on gas and controls the direction of the incident beam to a given spot in the target. A version of the charge-sensitive preamplifier (QCD) and the SE system designed for experimental verification of the MIC prototype has been developed. The SCOO circuit working in conjunction with the MIC camera allows you to control the predetermined parameters of the irradiation of the patient's target boundaries and turns off the accelerator if these parameters deviate from the initially specified ones.

Keywords: charge–sensitive preamplifier, multifunctional ionization chamber, strip ionization chambers, pad ionization chambers, Bragg peak, digital imaging detector

References

1. 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

2. 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.)

3. 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

4. Pyramid Technical Consultants, Inc. URL: www.ptcusa. com

5. Siksin V. V. "Warm liquid" detector for measuring dose profi les from ionizing radiation. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*. *Materialy Elektronnoi Tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*, 2019, vol. 22, no. 3, pp. 228—236. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-228-236

Information about author:

Viktor V. Siksin^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (antktech@yandex.ru)

§ Corresponding author

6. Dorokhov D. V., Kuper E. A. System for measuring ionization chamber currents in experiments with synchrotron radiation. *Optoelectron. Instrument. Proc.*, 2015, vol. 51, no. 1, pp. 76—80. DOI: 10.3103/S8756699015010124

7. Siksin V. V. Pulsed X-Ray source (PXS) for calibrating microdosimeters based on "warm liquids" and testings of television type detectors. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2018, vol. 45, no. 7, pp. 199–203. DOI: 10.3103/S1068335618070023

8. Patent 1338154 (SU). Sposob kontrolya parametrov puchka v protsesse protonnoy terapii [Method for controlling the beam parameters during proton therapy]. E. A. Damaskinsky, D. L. Karlin, O. E. Prokofiev, V. S. Samsonenkov, 1988. (In Russ.)

9. Patent 2684567 (RU). Sposob rekonstruktivnogo dozimetricheskogo kontrolya v protonnoy terapii skaniruyushchim luchom [Method of reconstructive dosimetric control in proton therapy with a scanning beam]. A. E. Chernukha, O. G. Lepilina, S. E. Ulyanenko et al., 2018. (In Russ.)

10. Patent 2704012 (RU). Sposob avtoregulirovaniya i stabilizatsii intensivnosti sinkhrotsiklotrona pri protonno-luchevom obluchenii bol'nykh i ustroystvo dlya yego osushchestvleniya [A method of automatic regulation and stabilization of the synchrocyclotron intensity during proton-beam irradiation of patients and a device for its implementation]. E. M. Ivanov V. I., Maksimov, G. F. Mikheev, 2019. (In Russ.)

11. PTW. The Dosimetry Company: OCTAVIUS Detector 1500XDR. URL: https: //www/ptwdisimetry.com/en/products/ octavius-detector-1500xdr/ 12. Kudashkin I. V. Development and creation of devices for diagnostic and monitoring systems for internal and extracted beams of the Nuclotron accelerator: Dis. ... Cand. Sci. (Phys.–Math.). Moscow, 2015. 88 p. (In Russ.)

13. Baldin A. A., Berlev A. I., Kudashkin I. V., Fedorov A. N. Detector based on microchannel plates for monitoring space–time characteristics of a circulating beam at Nuclotron. *Phys. Part. Nuclei Lett.*, 2014, vol. 11, pp. 121–126. DOI: 10.1134/S1547477114020137

14. Baldin A., Feofilov G., Gavrilov Yu., Tsvinev A., Valiev F. Proposals for a new type of microchannel–plate–based vertex detector. *Nucl. Instr. Meth. A*, 1992, vol. 323, no. 1–2, pp. 439—444. DOI: 10.1016/0168-9002(92)90329-3

15. Butenko A. V. Acceleration of heavy ion beams with a mass number of more than 100 in the superconducting synchrotron Nuclotron: Dis. ... Cand. Sci. (Eng.). Dubna, JINR, 2012. 101 p. (In Russ.)

116. Barnes P. G., Cross G. M., Drumm B. S., Fisher S. A., Payne S. J., Pertica A., Wilcox C. C. A micro-channel plate based gas ionization profile monitor with shaping field electrodes for the ISIS H-injector. *Proc. IPAC*. San Sebastián (Spain), 2011. URL: https:// accelconf.web.cern.ch/IPAC2011/papers/tupc147.pdf

17. Connolly R., Fite J., Jao S., Tepikian S., Trabocchi C. Residual-gas-ionization beam profile monitors in RHIC. *Proc. BIW10*. Santa Fe (New Mexico, US), 2010. URL: https://accelconf.web.cern. ch/BIW2010/papers/tupsm010.pdf

18. Teterev Yu. G., Kaminski G., Huong P. T., Kozik E. Ionization beam profile monitor for operation under hard environmental conditions. Nucl. Phys. Atomic Energy, 2011, vol. 12, no. 1, pp. 98-103.

19. Quinteros T., DeWitt D. R., Paál A., Schuch R. Threedimensional ion beam-profile monitor for storage rings. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1996, vol. 378, no. 1–2, pp. 35—39. DOI: 10.1016/0168-9002(96)00278-1

20. 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/mtcd/publications/pdf/trs398r_web. pdf

Acknowledgment.

*

The author expresses his gratitude to V.E. Balakin for a discussion of the proposed version of the readout electronics of the MIC chamber and its possible application at the Prometheus accelerator.

The author is grateful to A.I. Lvov for advice on testing the electronic path of the SE MIC chamber at the Pakhra accelerator and for supporting the work.

Received November 3, 2020

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

GENERAL QUESTIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 241—247. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-241-247

УДК 621.315.61

Вопросы выбора показателей эффективности функционирования высокопроизводительного вычислительного комплекса на примере ЦКП «Информатика» ФИЦ ИУ РАН

© 2020 г. А. А. Зацаринный, К. И. Волович, С. А. Денисов, Ю. С. Ионенков[§], В. А. Кондрашев

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

Аннотация. Рассмотрена методика, позволяющая оценить эффективность высокопроизводительной платформы для научных исследований. Оценка проводится на примере центра коллективного пользования (ЦКП) «Информатика», ФИЦ ИУ РАН, при решении задач синтеза новых материалов. Основной задачей ЦКП «Информатика» является проведение научных исследований с использованием программно-технических средств ЦОД ФИЦ ИУ РАН, в том числе в интересах сторонних организаций и научных коллективов. Представлена общая характеристика ЦКП «Информатика», включая основные характеристики его научного оборудования, организацию работы и его возможности. Гибридный высокопроизводительный вычислительный комплекс ФИЦ ИУ РАН (ГВВК) является составной частью ЦОД ФИЦ ИУ РАН и входит в ЦКП «Информатика». ГВВК предоставляет вычислительные ресурсы в виде облачных услуг «Программное обеспечение как сервис» — SaaS и «Платформа как сервис» — PaaS. С помощью специальных технологий исследователям предоставляются научные сервисы в виде предметно-ориентированных программ. На основе анализа структуры и принципов Функционирования ЦКП «Информатика» разработаны базовые показатели эффективности ЦКП, учитывающие его специфику и характеризующие различные аспекты деятельности (развития, деятельности, результативности). Оценка эффективности ЦКП заключается в расчете на основе разработанных показателей некоторых сводных (обобщенных) показателей, которые характеризуют эффективность функционирования ЦКП в различных областях. Также вычисляется интегральный показатель, показывающий эффективность ЦКП в целом. Для получения сводных показателей эффективности и интегрального показателя эффективности предложено использовать методы среднего взвешенного и анализа иерархий. Рассмотрен порядок определения частных показателей эффективности. Отмечены особенности выбора показателей эффективности ЦКП при решении задач синтеза новых материалов, характеризующие возможности вычислительного комплекса по созданию среды виртуализации (пиковая производительность вычислительной системы, реальная производительность вычислительной системы на специализированных тестах, загрузка оборудования прикладными задачами, эффективность программного кода).

Ключевые слова: центр коллективного пользования, эффективность, показатель, услуга, научный сервис

Введение

В настоящее время во всем мире наблюдается тенденция интенсивного развития информационных технологий. Фактически, эффективность экономики определяется получением знаний и совершенствованием технологий во всех областях науки и техники. Информационные технологии являются признанным лидером по инновациям и общественному интересу. Эти технологии позволяют кардинально изменить подходы к обеспечению государственного управления, общественной жизни, правопорядка и безопасности. Также информационные технологии кардинально меняют подходы к проведению научных исследований и изысканий. Особое значение для

Зацаринный Александр Алексеевич — доктор техн. наук, профессор, заместитель директора, e-mail: AZatsarinny@ipiran. ru; Волович Константин Иосифович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kvolovich@frccsc.ru; Денисов Сергей Анатольевич — ведущий инженер, e-mail: sdenisov@frccsc. ru; Ионенков Юрий Сергеевич[§] — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: Ulonenkov@ipiran.ru; Кондрашев Вадим Адольфович — канд. техн. наук, заместитель директора, e-mail: vkondrashev@frccsc.ru

§ Автор для переписки

применения таких подходов приобретает создание цифровой исследовательской инфраструктуры современной технологической базы. При этом одним из приоритетных направлений развития научнотехнологического комплекса России являются центры коллективного пользования (ЦКП).

Создание ЦКП объясняется невозможностью одновременного обновления материально– технической базы научных организаций. По этой причине в некоторых научных организациях создаются ЦКП, которые за счет бюджетных средств оснащаются новейшими техническими средствами, предоставляемыми в коллективное пользование. Таким образом, ЦКП имеет возможность обеспечить проведение широкого спектра прикладных и фундаментальных научных исследований на основе современных материально–технических средств базовой организации, в том числе в интересах сторонних лиц и организаций.

Интересной актуальной задачей является оценка качества функционирования ЦКП. В настоящее время руководящие документы определяют минимальный перечень показателей, которые характеризуют качество функционирования ЦКП. Этот перечень является общим для всех видов ЦКП и включает в себя следующие показатели:

 уровень загрузки оборудования (в том числе в интересах третьих лиц);

- число организаций, использующих ЦКП;

 доля исследований, проводимых под руководством молодых ученых в возрасте до 39 лет;

 сведения о результатах интеллектуальной деятельности, полученных с использованием научного оборудования ЦКП, в том числе количество публикаций о результатах исследований [1].

Учитывая отличия ЦКП по условиям функционирования, целевой направленности, видам предоставляемых сервисов, составу оборудования, используемым ресурсам и материалам, а также системам жизнеобеспечения, для оценки деятельности ЦКП требуются более полные перечни, включающие, наряду с обязательными, дополнительные, специфические для каждого ЦКП показатели.

Ниже рассмотрены методы формирования перечня показателей эффективности, а также методы их расчета на примере ЦКП «Информатика» ФИЦ ИУ РАН [2].

Общее описание ЦКП «Информатика»

Деятельность ЦКП «Информатика» направлена на обеспечение современными высокоэффективными вычислительными ресурсами научных коллективов, ученых, предприятий для решения прикладных и фундаментальных научных и технических задач. В состав ЦКП «Информатика» входят два гибридных высокопроизводительных вычислительных комплекса (ГВВК), имеющих архитектуру IBM Power 9 и Intel x64, а также виртуальная инфраструктура на основе серверов архитектуры Intel x64 (15 узлов). Каждый ГВВК оснащен графическими ускорителями (GPU) NVIDIA Tesla V100. Оба комплекса и виртуальная инфраструктура объединены в высокопроизводительный гибридный вычислительный кластер сетью Infiniband производительностью 100 Гб/с.

В настоящее время кластер достигает пиковой производительности 160 TFlops по операциям двойной точности, при решении задач глубокого обучения пиковая производительность оценивается в 2,5 PFlops.

В состав ЦКП также входит система хранения данных емкостью 1000 Тб.

Предоставление пользователям вычислительных ресурсов ЦКП осуществляется в соответствии со следующими принципами:

 предоставление вычислительных ресурсов в виде облачных услуг;

 поддержка параллельного исполнения пользовательских расчетных заданий и приложений, которое обеспечивает максимальную загрузку вычислительных узлов кластера;

 – формирование базового набора утилит и библиотек, применяемых пользователями для разработки программного обеспечения и выполнения научных расчетов;

 предоставление пользователям инструмента формирования индивидуальной вычислительной среды за счет развертывания дополнительного программного обеспечения, системных и прикладных библиотек и интегрированных сред исполнения;

 возможность преобразования пользовательских индивидуальных вычислительных сред в облачные сервисы и предоставление их другим пользователям ЦКП «Информатика».

Перечисленные выше принципы реализуются за счет применения в ЦКП облачных технологий, технологий виртуализации, технологий формирования и предоставления научных сервисов.

Высокопроизводительные вычислительные комплексы гибридной архитектуры обладают мощными вычислительными ресурсами, которые могут быть предоставлены пользователям и научным коллективам. Современная политика предоставления ресурсов базируется на облачных технологиях. Ресурсы могут предоставляться в следующих режимах:

– «Программное обеспечение как сервис» (SaaS, *Software as a Service*);

– «Платформа как сервис» (**PaaS**, *Platform as a Service*);

– законченный научный сервис в виде предметно-ориентированных программ услуги (**RaaS**, *Research as a Service*) [3].

Потребители услуг вычислительного комплекса — пользователи ЦКП — в этом случае получают не просто доступ к ресурсам, а полный набор инструментов и услуг, позволяющий разрабатывать собственное программное обеспечение, проводить отладку программных систем и модулей, мониторить выполнение программ, управлять вычислительными заданиями, хранить исходные данные и результаты работы.

Для обеспечения параллельного исполнения вычислительных задач используются возможности системы управления вычислительными заданиями. Правила загрузки и выполнения задач на серверах комплекса разрабатываются с таким расчетом, чтобы снизить конкуренцию между заданиями за аппаратные ресурсы и одновременно обеспечить максимальную загрузку ресурсов ЦКП «Информатика».

Дополнительно для обеспечения максимальной загрузки вычислительного комплекса вводятся организационные меры и правила функционирования. Эти возможности закладываются в систему управления вычислительными заданиями при вводе в действие и эксплуатации ГВВК.

Меры и правила обеспечивают:

 размещение задач на компонентах вычислительного комплекса;

 выполнение задач в интерактивном и пакетном режимах [4];

– приоритезацию задач;

– управление вычислительными ресурсами, предоставление заданиям вычислительных компонентов (ядер CPU, GPU, RAM и др.).

Технические и организационные меры управления вычислительным процессом обеспечивают снижение периода ожидания заданий в очередях и позволяют проводить параллельное выполнение нескольких вычислительных заданий

Политики и правила управления вычислительными заданиями позволяют снизить время ожидания заданий в очередях и обеспечить загрузку оборудования ЦКП в соответствии с действующими нормативами.

В вычислительной среде пользователь имеет возможность получить базовый набор утилит и программных библиотек, а также индивидуальную среду моделирования, созданную на основе технологий виртуальной контейнеризации.

При необходимости создания собственной индивидуальной среды пользователю обеспечивается доступ к виртуальному *docker* [5] контейнеру, в котором предустановлено необходимое пользователю программное обеспечение и имеется возможность установки дополнительного ПО, используя права суперпользователя.

Формирование индивидуальной среды средствами виртуализации решает проблемы, связанные с возможной несовместимостью различного программного обеспечения, и обеспечивает параллельное выполнение разнородных пользовательских задач [6—8].

Рассмотренный выше способ предоставления вычислительных ресурсов в качестве облачного сервиса классифицируется как облачная услуга **PaaS**, под которой подразумевается, что провайдер предоставляет программные и технические ресурсы для развертывания приложений пользователей.

Конвертация вычислительной среды пользователя в облачный сервис открывает возможность для предоставления облачной услуги нового типа — RaaS. Из сформированной программной среды для решения задач пользователя может быть создан базовый контейнер. В этом случае пользователи облачного сервиса получают готовое программное обеспечение RaaS, имеют возможность загружать исходные данные и выполнять научные расчеты, основываясь на существующих предметно– ориентированных программах без разработки и настройки необходимого им программного обеспечения.

Перечисленные подходы к организации вычислительного процесса позволяют:

 привлекать в ЦКП «Информатика» научные коллективы, научные и коммерческие организации, решающие разнородные задачи из различных областей науки и техники;

 обеспечивать высокую загрузку вычислительных ресурсов путем параллельного выполнения вычислительных заданий;

 получать научные, научно-практические и иные результаты с применением вычислительного оборудования ЦКП;

- получить экономическую выгоду.

Методические подходы к оценке эффективности ЦКП «Информатика»

Под эффективностью системы понимается степень достижения целей, поставленных при ее создании [9].

Для принятия решения о степени достижения требуемой цели необходим критерий эффективности — правило, позволяющее сопоставлять стратегии, характеризующиеся различной степенью достижения цели, и осуществлять их выбор из множества допустимых [10].

Критерий эффективности системы (изделия) определяется множеством показателей. Под показателем понимается характеристика, описываемая количественно и позволяющая оценить свойство этой системы с какой-либо одной стороны [11].

Обобщенную оценку эффективности целесообразно строить путем композиции показателей эффективности отдельных аспектов деятельности ЦКП с учетом их вклада в общую его эффективность.

Выбор показателей эффективности целесообразно осуществлять исходя из следующих соображений [12]:

 соответствие показателей целям разработки и назначению системы;

 измеримость с помощью существующих физических величин. Желательно выбирать показатели, которые могут быть выражены количественно;

 выбор оптимального числа показателей, так как при их малом числе не в полной мере учитываются целевые функции системы, а с ростом числа показателей возрастает трудоемкость оценки;

 показатели эффективности по возможности должны учитывать требования, регламентируемые действующими нормативно-техническими документами.

ЦКП «Информатика» используется при решении задач синтеза новых материалов, которые требуют больших объемов вычислительных ресурсов, что обеспечивается применением высокопроизводительных вычислительных комплексов с гибридной архитектурой. При этом применяются индивидуальные среды исполнения на основе технологий виртуализации, что позволяет предоставить пользователю полностью готовую среду для выполнения расчетов.

В этом плане для оценки эффективности ЦКП «Информатика» при решении задач синтеза новых материалов особое значение приобретает первоочередной учет и выбор технических показателей эффективности ЦКП. Технические показатели характеризуют возможности вычислительного комплекса по созданию среды виртуализации (пиковая производительность вычислительной системы, реальная производительность вычислительной системы на специализированных тестах, загрузка оборудования прикладными задачами, эффективность программного кода — показатели производительности компонентов алгоритма (процедур и циклов) в условиях естественных ограничений вычислительной системы — производительности памяти и пиковой производительности вычислительного блока).

Анализ особенностей ЦКП «Информатика», в том числе при решении задач синтеза новых материалов, позволяет выделить три группы показателей, характеризующих различные стороны деятельности ЦКП:

- показатели развития;
- показатели деятельности;
- показатели результативности.

Показатели развития позволяют оценить соответствие структуры ЦКП его задачам, число пользователей (внутренних и внешних), численность и квалификацию сотрудников ЦКП, эргономические характеристики, наличие нормативной и технической документации.

Показатели деятельности характеризуют следующие технические и технологические возможности ЦКП:

- характеристики оборудования;

- возможности системы хранения данных;

 временные характеристики работы ЦКП (время доступа к ЦКП; среднее время решения задач);

 время загрузки ЦКП (в процентах от максимально возможного времени работы оборудования ЦКП);

 время работы ЦКП в интересах третьих лиц (в процентах от фактического времени работы оборудования).

Третья группа показателей выделяется для оценки результативности деятельности ЦКП. К таким показателям могут быть отнесены следующие:

 число выполненных научных исследований (в рамках государственного задания, грантов, договорных работ и т. д.);

 число публикаций о результатах исследований, подготовленных с помощью ЦКП;

 стоимость выполненных работ и услуг ЦКП (под услугой ЦКП понимается проведение исследований по договорам возмездного оказания услуг или на безвозмездной основе);

 использование оборудования ЦКП (отношение стоимости выполненных работ и услуг к стоимости оборудования ЦКП).

Общая эффективность ЦКП определяется следующим образом: на основе частных показателей рассчитываются три обобщенных показателя, характеризующих приведенные выше стороны функционирования ЦКП и интегральный показатель, показывающий эффективность ЦКП в целом.

С точки зрения возможности практического применения методик на различных стадиях жизненного цикла систем для расчета обобщенных показателей эффективности целесообразно использование методов среднего взвешенного и анализа иерархий [13—17]. Для этих методов характерны простота и возможность работы с большой размерностью данных, к тому же они апробированы. Кроме того, метод анализа иерархий ориентирован на нечеткие оценки, что более просто для экспертов, чем точные количественные оценки.

Частные показатели эффективности могут определяться следующим образом:

 по отдельным методикам. Например, в работе [18] представлен пример расчета надежности гибридного вычислительного комплекса, а в работе [19] — методический подход к оценке производительности вычислительного комплекса при решении задач моделирования;

 – как отношение реального значения показателя к требуемому Э_i = N/N_{тр.} [20—22]. Реальные значения показателей определяются по результатам деятельности ЦКП и соотносятся с плановыми (требуемыми) значениями;

 экспертным путем по десятибалльной шкале с последующим нормированием и приведением к значениям от 0 до 1.

Весовые коэффициенты определяются экспертным путем с использованием математических методов (метод ранжирования, метод приписывания баллов, метод парного сравнения и т. п.) [23—25].

Общий методический подход к оценке эффективности ЦКП в целом представлен в работе [26]. В рамках данного подхода предложены конкретные действия лиц, осуществляющих такую оценку, начиная со сбора исходных данных и заканчивая расчетом обобщенных показателей эффективности и интегрального показателя эффективности ЦКП.

На основе анализа полученных результатов формулируются рекомендации по совершенствованию отдельных характеристик ЦКП и повышению его эффективности в целом.

Заключение

Изложенные в статье методические подходы позволяют оценить эффективность применения ЦКП «Информатика» для научных исследований, а также его вклад в обеспечение научных исследований в различных областях, в том числе и при решении задач синтеза новых материалов.

Предложен расширенный по сравнению с определенным нормативными документами перечень показателей эффективности ЦКП, включая обобщенные и частные показатели, учитывающие его развитие, деятельность и итоги работы. Представлены предложения по расчету обобщенных показателей эффективности.

Рассмотренный подход используется для ежегодной оценки деятельности ЦКП «Информатика». На его основе разрабатываются рекомендации по планированию и совершенствованию его деятельности, а также по определению тематики научных исследований.

Библиографический список

1. Постановление Правительства РФ от 17 мая 2016 (01 октября 2018 г. с доп. и изм.) г. № 429 «О требованиях к центрам коллективного пользования научным оборудованием и уникальным научным установкам, которые созданы и (или) функционирование которых обеспечивается с привлечением бюджетных средств, и правилах их функционирования». URL: https://base. garant.ru/71402960/

2. Центр коллективного пользования «Информатика». URL: http://www.frccsc.ru/ckp

3. Кондрашев В. А., Волович К. И. Управление сервисами цифровой платформы на примере услуги высокопроизводительных вычислений // Международная научная конференция «Математическое моделирование и информационные технологии в инженерных и бизнес-приложениях». Воронеж, 2018. С. 217—223.

4. Zatsarinny A. A., Kondrashev V. A., Sorokin A. A. Approaches to the organization of the computing process of a hybrid high-performance computing cluster in the digital platform environment // 5th International Conference on Information Technologies and High-Performance Computing (ITHPC 2019). CEUR Workshop Proceedings, 2019. V. 2426. P. 12—16. URL: http://ceur-ws. org/Vol-2426/paper2.pdf

5. 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 // 13th International Symposium «Intelligent Systems» (INTELS 2018). St. Petersburg, 2019. P. 622—627.

6. Volovich K. I., Denisov S. A., Shabanov A. P., Malkovsky S. I. Aspects of the assessment of the quality of loading hybrid high-performance computing cluster // 5th International Conference on Information Technologies and High-Performance Computing (ITHPC 2019). CEUR Workshop Proceedings, 2019. V. 2426. P. 7—11. URL: http://ceur-ws.org/Vol-2426/paper1.pdf

7. Ding F., an Mey D., Wienke S., Zhang R., Li L. A study on today's cloud environments for HPC applications // In: Helfert M., Desprez F., Ferguson D., Leymann F. (Eds.) Cloud Computing and Services Science. CLOSER 2013. Cham: Springer, 2014. P. 114—127. DOI: 10.1007/978-3-319-11561-0_8

8. Волович К. И., Денисов С. А., Мальковский С. И. Формирование индивидуальной среды моделирования в гибридном высокопроизводительном вычислительном комплексе // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 197—201. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-197-201

9. ГОСТ 34.003-90. Информационная технология (ИТ). Комплекс стандартов на автоматизированные системы. Автоматизированные системы. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2009. 14 с.

Надежность и эффективность в технике: справочник. В 10 т. Т. З. Эффективность технических систем / Под ред.
 Ф. Уткина. М.: Машиностроение, 1988. 328 с.

11. ГОСТ 24.702–85. Единая система стандартов автоматизированных систем управления. Эффективность автоматизированных систем управления. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2009. 6 с.

12. Зацаринный А. А., Ионенков Ю. С. Некоторые методические аспекты выбора показателей эффективности информационных систем // Системы высокой доступности. 2019. Т. 15, № 4. С. 19—26.

 Окунев Ю. Б., Плотников В. Г. Принципы системного подхода к проектированию в технике связи. М.: Связь, 1976. 183 с.

14. Бомас В. В., Судаков В. А., Афонин К. А. Поддержка принятия многокритериальных решений по предпочтениям пользователя. СППР DSS/UTES: монография / Под общ. ред. В. В. Бомаса. М.: Изд-во МАИ, 2006. 169 с.

15. Саати Т. Принятие решений. Метод анализа иерархий. М.: Радио и связь, 1993. 278 с.

16. Зацаринный А. А., Ионенков Ю. С., Шабанов А. П. К вопросу о сравнительной оценке эффективности ситуационных центров // Системы и средства информатики. 2013. Т. 23, № 2. С. 170—186. DOI: 10.14357/08696527130212

17. Зацаринный А. А., Ионенков Ю. С. К вопросу оценки эффективности автоматизированных систем с использованием метода анализа иерархий // Системы и средства информатики. 2015. Т. 25, № 3. С. 161—178. DOI: 10.14357/08696527150310

18. Зацаринный А. А., Гаранин А. И., Кондрашев В. А., Волович К. И., Мальковский С. И. Оценка надежности гибридного высокопроизводительного вычислительного комплекса при решении научных задач // Системы и средства информатики. 2019. Т. 29, № 2. С. 135—147. DOI: 10.14357/08696527190212

19. Волович К. И. Оценка загрузки гибридного вычислительного комплекса при выполнении задач моделирования в материаловедении // Материалы II Международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2020). М.: МАКС Пресс, 2020. С. 30—33.

20. Саркисян С. А., Голованов Л. В. Прогнозирование развития больших систем. М.: Статистика, 1975. 192 с. 21. Соломонов Ю. С., Шахтарин Ф. К. Большие системы: гарантийный надзор и эффективность / Под ред. Ю. С. Соломонова. М.: Машиностроение, 2003. 368 с.

22. Зацаринный А. А., Ионенков Ю. С. Метод выбора варианта построения информационно–телекоммуникационной системы // Системы и средства информатики. 2019, Т. 29, № 3. С. 114—126. DOI: 10.14357/08696527190310

23. Ларичев О. И. Теория и методы принятия решений. М.: Логос, 2007. 392 с.

24. Семенов С. С. Оценка качества и технического уровня сложных систем: практика применения метода экспертных оценок. М.: Ленанд, 2019. 352 с.

25. Бомас В. В., Судаков В. А. Поддержка субъективных решений в многокритериальных задачах: монография. М.: Издво МАИ, 2011. 173 с.

26. Зацаринный А. А., Волович К. И., Денисов С. А., Ионенков Ю. С., Кондрашев В. А. Методические подходы к оценке эффективности центра коллективного пользования «Информатика» // Системы высокой доступности. 2020. Т. 16, № 2. С. 44—51. DOI: 10.18127/j20729472-202002-04

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №18–29–03091 и №19–29–03051мк.

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3, pp. 241—247. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-241-247

Choice of HPC cluster performance indicators for the example of the "Informatika" Center for Collective Use of the FRC CSC RAS

A. A. Zatsarinny, K. I. Volovich, S. A. Denisov, Yu. S. Ionenkov[§], V. A. Kondrashev

Federal Research Center «Computer Science and Control» of the Russian Academy of Science, 44–2 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia

Abstract. This article discusses a methodology for assessing the effectiveness of a high-performance research platform. The assessment is carried out for the example of the "Informatika" Center for Collective Use (CCU) established at the Federal Research Center of the Institute of Management of the Russian Academy of Sciences, for solving new materials synthesis problems. The main objective of the "Informatika" Center for Collective Use is to conduct research using the software and hardware of the data center of the FRC IU RAS, including for the benefit of third-party organizations and research teams. The general characteristics of the "Informatika" Center for Collective Use are presented, including the main characteristics of its scientific equipment, work organization and capabilities. The hybrid high-performance computing cluster of the FRC CSC RAS (HHPCC) is part of the data center of the FRC IU RAS and also part of the "Informatika" Center for Collective Use. HHPCC provides computing resources in the form of cloud services as software (SaaS) and platform (PaaS) services. With the aid of special technologies, scientific services are delivered to researchers in the form of subject-oriented applications. Based on the analysis of the structure and operation principles of the Informatika Center, key performance indicators of the Center have been developed taking into account its specific tasks in order to characterize its various activity aspects (development, activities and performance). CCU efficiency evaluation implies calculation, on the basis of the developed indicators, of overall (generalized) indicators that characterize the CCU operation efficiency in various areas. An integral indicator is also calculated showing the overall CCU efficiency. To develop the overall performance indicators and the integral performance indicator, it is suggested to use the methods of weighted average and analysis of hierarchies. The procedure of determining partial performance indicators has been considered. Specific features of the choice of CCU performance indicators for solving new materials synthesis problems have been identified that characterize computing complex capabilities in the creation of a virtualization environment (peak performance of a computing system, real performance of a computing system on specialized tests, equipment loading with applied tasks and program code efficiency).

Keywords: center for collective use; performance; indicator; service; scientific service

References

1. Decree of the Government of the Russian Federation of May 17, 2016 (October 01, 2018 with additional and amendments) No. 429 "On the requirements for centers for the collective use of scientific equipment and unique scientific installations, which are created and(or) the operation of which is ensured with the involvement of budget funds, and the rules of their functioning ". (In Russ.). URL: https://base.garant.ru/71402960/ 2. Shared Use Center "Informatics". (In Russ.). URL: http://www.frccsc.ru/ckp

3. Kondrashev V. A., Volovich K. I. Service management of a digital platform using the example of high-performance computing services. *International Scientific Conference "Mathematical Modeling and Information Technologies in Engineering and Business Applications"*. Voronezh, 2018, pp. 217—223. (In Russ.)

4. Zatsarinny A. A., Kondrashev V. A., Sorokin A. A. Approaches to the organization of the computing process of a hybrid

Information about authors:

Alexander A. Zatsarinny: Dr. Sci (Eng.), Professor, Deputy Director (AZatsarinny@ipiran.ru); Konstantin I. Volovich: Cand. Sci. (Eng.), Senior Scientist (kvolovich@frccsc.ru); Sergej A. Denisov: Principal Engineer (sdenisov@frccsc.ru); Yurij S. Ionenkov[§]: Cand. Sci. (Eng.), Senior Scientist (Ulonenkov@ipiran.ru); Vadim A. Kondrashev: Cand. Sci. (Eng.), Deputy Director Federal Research Center (vkondrashev@ frccsc.ru)

§ Corresponding author

high–performance computing cluster in the digital platform environment. 5th International Conference on Information Technologies and High–Performance Computing (ITHPC 2019). CEUR Workshop Proceedings, 2019, vol. 2426, pp. 12—16. URL: http://ceur-ws.org/ Vol-2426/paper2.pdf

5. 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. 13th International Symposium "Intelligent Systems" (INTELS 2018). St. Petersburg, 2019, pp. 622—627.

6. Volovich K. I., Denisov S. A., Shabanov A. P., Malkovsky S. I. Aspects of the assessment of the quality of loading hybrid highperformance computing cluster. 5th International Conference on Information Technologies and High–Performance Computing (ITHPC 2019). CEUR Workshop Proceedings, 2019, vol. 2426, pp. 7—11. URL: http://ceur-ws.org/Vol-2426/paper1.pdf

7. Ding F., an Mey D., Wienke S., Zhang R., Li L. A study on today's cloud environments for HPC applications. In: Helfert M., Desprez F., Ferguson D., Leymann F. (Eds.) *Cloud Computing and Services Science. CLOSER 2013.* Cham: Springer, 2014, pp. 114—127. DOI: 10.1007/978-3-319-11561-0_8

8. Volovich K. I., Denisov S. A., Malkovsky S. I. Creating of an individual modeling environment in a hybrid high-performance computing system. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*. *Materialy Elektronnoi Tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 197—201. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577 -2019-3-197-201

9. GOST 34.003–90. Information technology (IT). Set of standards for automated systems. Automated systems. Terms and Definitions. Moscow: Standartinform, 2009, 14 p. (In Russ.)

10. Nadezhnosť i effektivnosť v tekhnike. T. 3. Effektivnosť tekhnicheskikh sistem [Reliability and efficiency in engineering: handbook. Vol. 3. Efficiency of technical systems]. Moscow: Mashinostroenie, 1988, 328 p. (In Russ.)

11. GOST 24.702-85. Unified system of standards for automated control systems. The effectiveness of automated control systems. Basic provisions. Moscow: Standartinform, 2009, 6 p. (In Russ.)

12. Zatsarinny A. A., Ionenkov Yu. S. Some methodological aspects of the choice of performance indicators of information systems. *High available systems*, 2019, vol. 15, no 4. pp. 19–26. (In Russ.)

13. Okunev Yu. B., Plotnikov V. G. *Printsipy sistemnogo podkhoda k proektirovaniyu v tekhnike svyazi* [Principles of a systematic approach to design in communication technology]. Moscow: Svyaz', 1976, 183 p. (In Russ.)

14. Bomas V. V., Sudakov V. A., Afonin K. A. Podderzhka prinyatiya mnogokriterial'nykh reshenii po predpochteniyam pol'zovatelya. SPPR DSS/UTES [Support for making multi-criteria decisions based on user preferences. DSS/UTES]. Moscow: MAI, 2006, 172 p. (In Russ.)

15. Saati T. *Prinyatie reshenii*. *Metod analiza ierarkhii* [Decision–making. Hierarchy analysis method]. Moscow: Radio i svyaz', 1993, 278 p. (In Russ.)

16. Zatsarinnyy A. A., Ionenkov Yu.S., Shabanov A. P. On a comparative evaluation of situational centers efficiency. *Systems and Means of Informatics*, 2013, vol. 23, no. 2. pp. 170—186. (In Russ.). DOI: 10.14357/08696527130212

17. Zatsarinny A. A., Ionenkov Yu. S. Regarding automated systems efficiency evaluation using analytic hierarchy process. *Systems and Means of Informatics*, 2015, vol. 25, no. 3, pp. 161—178. (In Russ.). DOI: 10.14357/08696527150310

18. Zatsarinny A. A., Garanin A. I., Kondrashev V. A., Volovich K. I., Malkovsky S. I. Evaluation of reliability of the hybrid high– performance computing complex in solution of scientific problems. *Systems and Means of Informatics*, 2019, vol. 29, no. 2, pp. 135—147. (In Russ.). DOI: 10.14357/08696527190212

19. Volovich K. I. Assessment of the load of a hybrid computing complex when performing modeling tasks in materials science. *Proc. II International Conference "Mathematical Modeling in Materials Science of Electronic Components" (MMMEC-2020).* Moscow: MAKS Press, 2020, pp. 30—33. (In Russ.)

20. Sarkisyan S. A., Golovanov L. V. *Prognozirovanie razvitiya* bol'shikh sistem [Forecasting the development of large systems]. Moscow: Statistika, 1975, 192 p. (In Russ.)

21. Solomonov Yu. S., Shakhtarin F. K. Bol'shie sistemy: garantiinyi nadzor i effektivnost' [Large systems: warranty supervision and efficiency]. Moscow: Mashinostroenie, 2003, 368 p. (In Russ.)

22. Zatsarinny A. A. Ionenkov Yu. S. The method of selecting a variant of the construction of information and telecommunication systems. *Systems and Means of Informatics*, 2019, vol. 29, no. 3, pp. 114—126. (In Russ.). DOI: 10.14357/08696527190310

23. Larichev O. I. *Teoriya i metody prinyatiya reshenii* [Decision theory and methods]. Moscow: Logos, 2007, 392 p. (In Russ.)

24. Šemenov S. S. Otsenka kachestva i tekhnicheskogo urovnya slozhnykh sistem: praktika primeneniya metoda ekspertnykh otsenok [Assessment of the quality and technical level of complex systems: the practice of applying the method of expert assessments]. Moscow: Lenand, 2019, 352 p. (In Russ.)

25. Bomas V. V., Sudakov V. A. Podderzhka sub"ektivnykh reshenii v mnogokriterial'nykh zadachakh [Support for subjective solutions in multi-criteria tasks]. Moscow: MAI, 2011, 173 p. (In Russ.)

26. Zatsarinny A. A., Volovich K. I., Denisov S. A., Ionenkov Y. S., Kondrashev V. A.Methodological approaches to evaluating the effectiveness of the center collective use "informatics". *High available systems*, 2020, vol. 16, no. 2, pp. 44—51. DOI: 10.18127/j20729472-202002-04

Acknowledgments

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of research projects No. 18–29–03091 and No. 19–29–03051mk.

Received November 11, 2020

* * *

XXX Международная конференция «Радиационная физика твердого тела»

С 22 по 29 августа 2020 года в г. Севастополе проходила XXX Международная конференция «Радиационная физика твердого тела». Организатор конференции — Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научноисследовательский институт перспективных материалов и технологий (ФГБНУ «НИИ ПМТ») Министерства науки и высшего образования РФ, председатель Оргкомитета конференции — заслуженный деятель науки РФ, заместитель директора ФГБНУ «НИИ ПМТ», д-р. физ.-мат. наук., проф. Бондаренко Геннадий Германович, ученый секретарь — старший научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, доцент Костин Константин Анатольевич.

Направления работы конференции:

Радиационная физика металлов;

 Радиационная физика неметаллических материалов;

 – Физические основы радиационных технологий;

 Экспериментальные методы исследования радиационных процессов в твердых телах.

На конференцию были представлены доклады из вузовских, академических и отраслевых организаций России и стран СНГ (Армении, Азербайджана, Белоруссии, Казахстана, Узбекистана). Обсуждались вопросы, связанные с физикой образования точечных и протяженных дефектов в кристаллических материалах, кинетикой их отжига, количественным расчетом числа радиационных дефектов, образующихся в натурных и имитационных испытаниях материалов, влиянием различных видов ионизирующих излучений (нейтроны, легкие и тяжелые ионы, электроны, рентгеновские и гаммалучи, низко- и высокотемпературная плазма) на поверхностную и объемную структуру, а также физико-химические свойства неорганических и органических материалов, эффектами низкотемпературного и высокотемпературного упрочнения, охрупчивания и вязко-хрупкого перехода в облученных реакторных материалах. Отдельное обсуждение проводилось по проблеме радиационной стойкости материалов космических аппаратов в условиях повышенной длительности полета. Ряд докладов был посвящен синтезу и радиационной модификации материалов — созданию наноразмерных материалов методом матричного синтеза с исследованием их структуры и физических свойств, металлогидридных радиационно-защитных композитных материалов, радиационному синтезу ферритных материалов, модификации приповерхностных слоев методом ионной имплантации, обработке материалов импульсными пучками частиц с целью придания им оптимальной структуры и улучшенных физико-механических свойств и др.

С 1991 года (с 1996 года ежегодно) в рамках Конференции проводится Международная Школа молодых ученых и специалистов «Радиационная физика твердого тела».

По итогам конференции издательством ФГБНУ «НИИ ПМТ» опубликованы Труды XXX Международной конференции «Радиационная физика твердого тела».

* * *