

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 25 2/22

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.
2022. Т. 25, № 2(93).

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

Издатель: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1.

Почтовый адрес редакции:
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1,
ЦНПИ НИТУ «МИСиС», ячейка 398.

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

Отпечатано в типографии
Издательского дома «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1.
тел.: (499) 236–76–17.

Подписано в печать 21.07.2022.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 15961. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,0. Тираж 150. Цена свободная.

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

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

Главный редактор

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,

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

Заместители главного редактора

КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.-мат. наук,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, проф.
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ответственный секретарь редакции

Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурина 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)
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. УКАН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина)
Ломонова Е. Е., д-р техн. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Чжэцзянский университет, Ханчжоу, Китай)
Петров А. В., канд. физ.-мат. наук (НПЦ НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь)
Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)
Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Солнышкин А. В., д-р физ.-мат. наук, проф. (ТГУ, Тверь, Россия)
Табачкова Н. Ю., канд. физ.-мат. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)
Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Чаплыгин Ю. А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)
Шварцбург А. Б., д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)
Щербачев К. Д., канд. физ.-мат. наук (XRD Eigenmann GmbH, Шнайттах, Германия)

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

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Electronics Engineering

Vol. 25

2/22



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2022, vol. 25, no. 2**

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

Address of correspondence:
National University of Science
and Technology «MISIS»,
4–1 Leninskiy Ave., Moscow 119991, Russia
Tel./fax: +7(495)638–45–31,
e-mail: met.misis@inbox.ru,
<http://met.misis.ru>

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

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

Editor-in-Chief

Yuri N. Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.),
Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC

Deputy Editor-in-Chief

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

Vladimir G. Kostishin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

Assistant Editor

Arina A. Kosmylina

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,
*Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*
- A. L. Aseev**, Academician of the Russian Academy of
Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics,
SB RAS, Novosibirsk, Russia*
- I. K. Bdkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Aveiro Institute of
Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, Aveiro,
Portugal*
- V. T. Bublik**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISIS», Moscow, Russia*
- Yu. A. Chaplygin**, Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences (RAS), Prof., *National Research
University of Electronic Technology, Moscow, Russia*
- A. V. Dvurechenskii**, Corresponding Member of the
Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Novosibirsk, Russia*
- A. K. Fedotov**, Prof., *Belarusian State University,
Department of Energy Physics, Minsk, Belarus*
- Yu. V. Gulyaev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio
Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*
- A. Heredia-Barbero**, PhD, Dr. (Biol.), *Instituto de
Ciencias Nucleares de la UNAM, Mexico City, Mexico*
- B. Hernando**, Prof., *Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain*
- S. D. Kaloshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- S. P. Kobeleva**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISIS», Moscow, Russia*
- L. V. Kozhitov**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- N. S. Kozlova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- V. G. Litovchenko**, Academician of the Ukrainian
Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors
Physics, National Academy of Sciences in Ukraine,
Kiev, Ukraine*
- E. E. Lomonova**, Dr. Sci. (Eng.), A.M. Prokhorov General
Physics Institute, *Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- Z. A. Mansurov**, Dr. Sci. (Chim.), Prof., *Al Farabi Kazakh
National University, Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan*
- D. J. Mapps**, Prof., *University of Plymouth, Plymouth,
United Kingdom*
- H.–X. Peng**, Prof., *Zhejiang University, Hangzhou, China*
- A. V. Petrov**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *Scientific Practical
Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk,
Belarus*
- G. K. Safaraliev**, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Russia*
- K. D. Shcherbachev**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
XRD Eigenmann GmbH, Schnaittach, Germany
- A. B. Shvartsburg**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Joint Institute
for High Temperatures Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- N. A. Sobolev**, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*
- A. V. Solnyshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Tver State
University, Tver, Russia*
- N. Yu. Tabachkova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian
Academy of Sciences, Moscow, Russia*
- P. A. Todua**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research
Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*
- L. Vazquez**, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense
de Madrid, Madrid, Spain*
- A. Ya. Vul'**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

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

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

С. П. Кобелева

Определение отклонения от стехиометрии в широкозонных полупроводниковых соединениях $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ по составу равновесной паровой фазы 107

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

**Д. А. Агарков, М. А. Борик, Г. М. Кораблева, А. В. Кулебякин,
Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милович, В. А. Мызина, П. А. Попов, Н. Ю. Табачкова**

Теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидами скандия, иттрия, гадолиния и иттербия 115

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

**С. Ж. Токмолдин, В. В. Клименов, Д. В. Гирин, Н. А. Чучвага,
К. П. Аймаганбетов, М. П. Кишкенебаев, С. Н. Тараканова, Н. С. Токмолдин**

Разработка мобильной автономной солнечной электростанции с использованием твердотельных гетеропереходных фотоэлементов для нужд аграрной промышленности 125

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

**С. В. Борознин, И. В. Запороцкова, П. А. Запороцков,
Н. П. Борознина, М. Govindhasamy, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова**

Интеркалированные атомами металлов углеродные нанотрубки с примесными атомами бора, как базис для создания нанопроводов: теоретические исследования 137

В. В. Слепцов, А. О. Дителева, Д. Ю. Кукушкин, Р. А. Цырков, Е. О. Дителева

Вакуум как континуальная среда, формирующая энергетические неоднородности с высокой плотностью энергии в жидкой фазе 146

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Н. С. Козлова, Е. А. Левашов, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев,
А. Д. Сытченко, Е. В. Забелина**

Возможности многоугловой спектrophотометрии для определения параметров пленок на однослойных структурах 154

В. Н. Абрютин, Е. В. Давыдова, М. А. Егоров, И. И. Марончук, Д. Д. Санникович

Глубокая очистка теллура, цинка и кадмия для применения в электронике 164

CONTENTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

S. P. Kobeleva

Determination of stoichiometry deviation in wide-band II–VI semiconductors on the basis of equilibrium vapor phase composition 107—114

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

**D. A. Agarkov, M. A. Borik, G. M. Korableva, A. V. Kulebyakin,
E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, P. A. Popov, N. Yu. Tabachkova**

Thermal conductivity of single crystals zirconia stabilized by scandium, yttrium, gadolinium, and ytterbium oxides..... 115—124

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

**S. Zh. Tokmoldin, V. V. Klimenov, D. V. Girin, N. A. Chuchvaga,
K. P. Aimaganbetov, M. P. Kishkenebaev, S. N. Tarakanova, N. S. Tokmoldin**

Development of a mobile autonomous solar power plant for the needs of agriculture 125—136

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

**S. V. Boroznin, I. V. Zaporotskova, P. A. Zaporotskov, N. P. Boroznina,
M. Govindhasamy, L. V. Kozhitov, A. V. Popkova**

Carbon nanotubes intercalated by metal atoms with impurity boron atoms as a basis for creating nanowires: theoretical research..... 137—145

V. V. Sleptsov, A. O. Diteleva, D. Yu. Kukushkin, R. A. Tsyrvkov, E. O. Diteleva

Vacuum as a continuum medium forming energy inhomogeneities with high energy density in the liquid phase 146—153

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

N. S. Kozlova, E. A. Levashov, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. D. Sytchenko, E. V. Zabelina

The possibilities of multi-angle spectrophotometry for determining the parameters of films on single-layer structures 154—163

V. N. Abryutin, E. V. Davydova, M. A. Egorov, I. I. Maronchuk, D. D. Sanikovich

Deep purification of tellurium, zinc and cadmium for use in electronic devices 164—174

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 2. С. 107—114.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-2-107-114

УДК 621.315.592

Определение отклонения от стехиометрии в широкозонных полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ по составу равновесной паровой фазы

© 2022 г. С. П. Кобелева✉

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: kob@misys.ru

Аннотация. Предложен метод определения отклонения от стехиометрии в халькогенидах кадмия и цинка, основанный на анализе температурной зависимости отношения парциальных давлений компонентов при испарении твердого соединения в ограниченный объем, что отличается его от методов сбора избыточного компонента при испарении в большие объемы. Метод основан на измерении парциальных давлений компонентов паровой фазы при нагреве материала до температур выше 800 К и на последующем решении системы уравнений материального баланса и уравнения электронейтральности для расчета исходного отклонения от стехиометрии в соединении при комнатной температуре. Концентрации собственных точечных дефектов рассчитывают методом квазихимических реакций. Независимыми переменными в системе уравнений являются искомое отклонение от стехиометрии, парциальное давление металла и концентрация свободных электронов. Показано, что в уравнении материального баланса параметр, определяющий чувствительность метода по отклонению от стехиометрии — отношение объемов паровой и твердой фаз, можно считать постоянным при нагреве и испарении, если он не превышает 50. Если парциальные давления измерять по оптической плотности паров, чувствительность метода может быть не хуже 10^{-6} % (ат.).

Ключевые слова: отклонение от стехиометрии, широкозонные полупроводники, халькогениды кадмия и цинка, парциальное давление

Для цитирования: Кобелева С.П. Определение отклонения от стехиометрии в широкозонных полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ по составу равновесной паровой фазы. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(2): 107—114. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-107-114>

© 2022 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Determination of stoichiometry deviation in wide-band II–VI semiconductors on the basis of equilibrium vapor phase composition

S. P. Kobeleva✉

*National University of Science and Technology MISiS,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

✉ Corresponding author: kob@misis.ru

Abstract. A method of determining stoichiometry deviation in cadmium and zinc chalcogenides that is based on the temperature dependence of the ratio of components partial pressures during evaporation of solid compounds in a limited volume has been suggested. The new method differs from methods implying the collection of excessive component during evaporation in large volumes. The method includes measuring vapor phase components partial pressures during material heating to above 800 K, solving a set of material balance equations and the electric neutrality equation, and calculating the stoichiometry deviation in the initial compound at room temperature. Intrinsic point defect concentrations are calculated using the method of quasichemical reactions. The independent variables in the set of equations are the sought stoichiometry deviation, the partial pressure of the metal and the concentration of free electrons. We show that the parameter of the material balance equation which determines the method's sensitivity to stoichiometry deviation, i.e., the volume ratio of vapor and solid phases, can be considered constant during heating and evaporation unless this parameter exceeds 50. If the partial pressure is measured based on the optical density of the vapors, then the sensitivity of the method can be increased to not worse than 10^{-6} at. %.

Keywords: stoichiometry deviation, wide-band semiconductors, cadmium and zinc chalcogenides, partial pressure

For citation: Kobeleva S.P. Determination of stoichiometry deviation in wide-band II–VI semiconductors on the basis of equilibrium vapor phase composition. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 107–114. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-107-114>

Введение

Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{VI}$, в частности халькогениды кадмия и цинка, используют в качестве материалов для приемников и источников видимого и ИК-диапазонов [1, 2], детекторов ионизирующих излучений [2–5], солнечных элементов [6–8] и для ряда других оптоэлектронных применений [9].

Собственные точечные дефекты (СТД) в соединениях $A^{II}B^{VI}$ электрически активны и оказывают определяющее влияние как на электропроводность, так и на оптические свойства соединения [2, 10, 11]. Поэтому определение отклонения от стехиометрии δ , формируемое в первую очередь ансамблем СТД, важно как для понимания механизмов возникновения СТД, так и для определения качества технологических процессов при изготовлении этих материалов. Стандартные методы определения δ в настоящее время отсутствуют [12, 13]. Поскольку границы области гомогенности не превышают 10^{-4} % (ат.), методы аналитической

химии неприменимы. Также неприменима и вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), так как речь идет об определении основного элемента с точностью не ниже 10^{-4} % (ат.). Поэтому все методы определения δ основаны на особенностях процесса испарения этих соединений.

Соединения $A^{II}B^{VI}$ в паровой фазе полностью разлагаются на атомы металла и двух (четырёх, шести) атомные молекулы халькогена [10–16]. Описание кинетики испарения базируется на учете двух атомных молекул халькогена, расчет концентрации двух- и четырехатомных молекул серы и селена можно провести на основе известных термодинамических данных [15]. При этом парциальные давления компонентов P_A и P_{B_2} связаны константой испарения K_{AB} [10]:

$$A_{BS} = A_V + 1/2 B_{2V}; K_{AB} = P_A P_{B_2}^{1/2}, \quad (1)$$

где индексы «S» и «V» — твердая и паровая фазы соответственно; A — атомы кадмия или цинка; B — атомы халькогена (Te, S, Se).

Несмотря на сравнительно небольшой избыток компонента в твердой фазе, термодинамически равновесная паровая фаза при испарении материала с избытком металла состоит преимущественно из атомов металла, при избытке халькогена — из двухатомных молекул халькогена. Этот факт иллюстрирует рис. 1, на котором приведена зависимость отношения парциальных давлений кадмия (P_{Cd}) и молекул теллура (P_{Te_2}) $\gamma = P_{Cd}/P_{Te_2}$ в CdTe при температуре 900 К. В широком интервале температур равновесные парциальные давления компонентов соответствуют равновесным давлениям насыщенного пара при этой температуре и задаются соответствующими уравнениями [17, 18]:

$$P_{Cd} = 137025 \exp\left(-\frac{1,056}{kT}\right); \quad (2)$$

$$P_{Zn} = 197380 \exp\left(-\frac{1,239}{kT}\right); \quad (3)$$

$$P_{Te_2} = 52372 \exp\left(-\frac{1,183}{kT}\right). \quad (4)$$

Парциальное давление второго компонента можно рассчитать по константе испарения (1).

Большинство методик измерения δ связано с анализом материала, конденсированного на холодном конце измерительной системы [11—14]. Фактически в них реализуется испарение в большой объем, при котором избыточный компонент испаряется, а состав твердого соединения стремится к так называемому конгруэнтно испаряющемуся составу — единственному при выбранной температуре составу, когда в паровой фазе число атомов металла равно числу атомов халькогена, а отношение парциальных давлений металла и двухатомной

молекулы халькогена $\gamma = 2$. Этот состав соответствует минимальной энергии Гиббса кристалла и минимальному общему давлению паровой фазы. Таким образом, методы, использующие анализ избыточного компонента в паровой фазе при испарении в неограниченный объем, позволяют определять δ на границах области гомогенности. Однако, как видно из рис. 1, чрезвычайно чувствительным к δ является состав равновесной паровой фазы при испарении соединения в небольшой по сравнению с объемом твердой фазы объем паровой фазы. Данные, приведенные на рис. 1, получены в предположении, что состав твердой фазы при испарении не изменился, т. е. испарение происходило в небольшой объем.

Цель работы — вывод уравнения материального баланса, описывающего состав равновесной паровой и твердой фаз при температуре испарения T , и оценка предельных значений δ , которые можно определить в этом методе.

Теоретическое описание процесса испарения соединений $A^{II}B^{VI}$ в замкнутый объем

При испарении соединений $A^{II}B^{VI}$ в реактор объемом $V = V_{0s} + V_{0g}$ число атомов в реакторе при испарении не меняется, т. е.:

$$\frac{C_{A_s} V_s + C_{A_g} V_g}{C_{B_s} V_s + C_{B_g} V_g} = \frac{C_{A_{s0}}}{C_{B_{s0}}} = \text{const}, \quad (5)$$

где $C_{A,B}$ — концентрация компонента A и B в твердой «s» и паровой «g» фазе в реакторе соответственно; «0» — состояние системы при комнатной температуре.

Отклонение от стехиометрии $\delta = C_{A_s} - C_{B_s} < 10^{-4}$ ат. долей.

Поэтому

$$\frac{C_{A_{s0}}}{C_{B_{s0}}} = 1 + \frac{\delta_0}{C_{B_{s0}}}. \quad (6)$$

При давлении пара меньше 1 атм. газ можно считать идеальным, поэтому

$$C_{A_g} = \frac{P_{A_g}}{k_B T}; \quad C_{B_g} = \frac{2P_{B_2}^{1/2}}{k_B T}. \quad (7)$$

где k_B — константа Больцмана; T — температура, К.

Считая твердую фазу гомогенной, концентрацию компонентов в твердой фазе можно выразить через концентрацию СТД:

$$C_{A_s} = C_{A_A} + C_{A_B} + C_{A_i},$$

$$C_{B_s} = C_{B_B} + C_{B_A} + C_{B_i}, \quad (8)$$

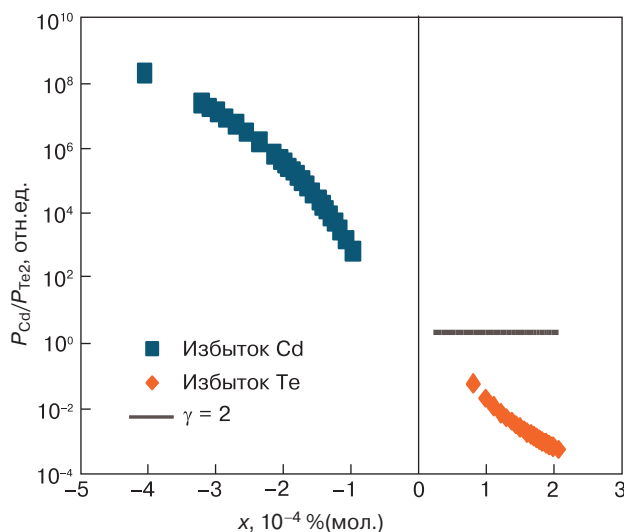


Рис. 1. Зависимость отношения парциальных давлений от δ для CdTe при температуре 900 К

Fig. 1. Ratio of partial pressures as a function of δ for CdTe at 900 K

где A_A, B_B — атомы в узлах решетки; A_B, B_A — антиструктурные дефекты; A_i, B_i — межузельные атомы. Все типы дефектов могут быть нейтральными, однократно и двукратно заряженными.

С учетом (6)—(8) уравнение (5) можно записать в виде

$$\delta - \delta_0 + \frac{\alpha}{k_B T} (P_A - 2P_{B_2}) = 0, \quad (9)$$

где $\alpha = V_g/V_s$.

Мы учли, что

$$\frac{C_{B_s}}{C_{B_{s0}}} \cong 1; \quad \delta_0 \ll 1.$$

Это и есть искомое уравнение материального баланса, которое связывает состав паровой фазы через парциальные давления компонентов с текущим термодинамически равновесным составом испаряющегося соединения δ при соотношении объемов паровой и твердой фаз α и искомым отклонением от стехиометрии при комнатной температуре δ_0 .

Концентрации СТД выразим через константы квазихимических реакций их образования [10]:

$$CX_j^i = P_A^j n^i K_{X_j^i}, \quad (10)$$

где X — тип СТД, $i = 0, +1, +2, -1, -2$ для нейтральных, одно- и двукратно заряженных акцепторов и одно и двукратно заряженных доноров соответственно; $j = +1$ для вакансий халькогена, межузельного металла (донорные центры); $j = +2$ для металла на месте халькогена (антиструктурный дефект в решетке халькогена, акцепторный центр); $j = -1$ для межузельного халькогена и вакансии металла (акцепторный центр); $j = -2$ для антиструктурного дефекта в решетке металла (донорный центр). Константы квазихимических реакций имеют Аррениусовский вид

$$K_X = K_{X_0} \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.}}}{k_B T}\right). \quad (11)$$

С учетом работы [1] в уравнении (9) три независимые переменные: P_A, n, δ_0 . Еще одно уравнение, в котором независимые переменные P_A и n , — это уравнение электронейтральности:

$$\begin{aligned} n + V_A^- + 2V_A^{--} + A_B^- + 2A_B^{--} + B_i^- + 2B_i^{--} = \\ = p + A_i^+ + 2A_i^{++} + V_B^- + 2V_B^{++} + B_A^+ + 2B_A^{++}, \end{aligned} \quad (12)$$

$n \times p = n_i^2$, n_i — собственная концентрация полупроводника [19].

Если объем паровой фазы достаточно большой, параметр α будет зависеть от температуры испарения и значения δ_0 . Определим условия, при которых α можно считать константой.

Если изменение объемов твердой и паровой фаз $\Delta V = \Delta V_s = -\Delta V_g$, то

$$\frac{V_g}{V_s} = \frac{\frac{V_{g0}}{V_s} + 1}{\frac{V_{s0}}{\Delta V} - 1}. \quad (13)$$

Искомое условие выполняется, если

$$\frac{V_{s0}}{\Delta V} \gg 1, \quad (14)$$

и

$$\frac{V_{g0}}{\Delta V} \gg 1. \quad (15)$$

Оценим предельные значения $V_{g0}/\Delta V$:

– со стороны избытка металла

$$\frac{V_g}{\Delta V} = \frac{k_B T C_{A_s}}{P_A}, \quad (16)$$

– со стороны избытка халькогена

$$\frac{V_g}{\Delta V} = \frac{k_B T C_{B_s}}{2P_{B_2} A}. \quad (17)$$

Исходя из P – T -диаграмм халькогенидов кадмия и цинка [10, 14] для CdTe максимальное значение P_{Cd} составляет порядка 5 атм. при температуре 1250 К, концентрация атомов Cd и Te — порядка 10^{22} см^{-3} и $V_{g0}/\Delta V \cong 500$. Максимальное давление еще ниже — $\sim 0,2$ атм. и $V_{g0}/\Delta V \cong 10000$. При снижении температуры $V_{g0}/\Delta V$ растет экспоненциально, и, следовательно, во всем интервале температур существования твердой фазы условие (15) выполняется.

Оценим выполнение условия (14).

При избытке в паровой фазе металла

$$\frac{V_s}{\Delta V} = \frac{V_s k_B T C_{A_s}}{V_g P_A} = \frac{k_B T C_{A_s}}{\alpha P_A}. \quad (18)$$

При избытке в паровой фазе халькогена

$$\frac{V_s}{\Delta V} = \frac{V_s k_B T C_{B_s}}{V_g 2P_{B_2}} = \frac{k_B T C_{B_s}}{2\alpha P_{B_2}}. \quad (19)$$

Условие (14) выполняется, если:

– в случае избытка металла

$$\alpha < \alpha_{\text{крит.}} = \frac{0,1 k_B C_{A_s}}{P_A}; \quad (20)$$

– в случае избытка халькогена

$$\alpha < \alpha_{\text{крит.}} = \frac{0,1 k_B C_{B_s}}{2P_{B_2}}. \quad (21)$$

На рис. 2 представлены критические значения параметра α для границы области со стороны избытка Cd, Te и конгруэнтно испаряющегося состава P_{min} .

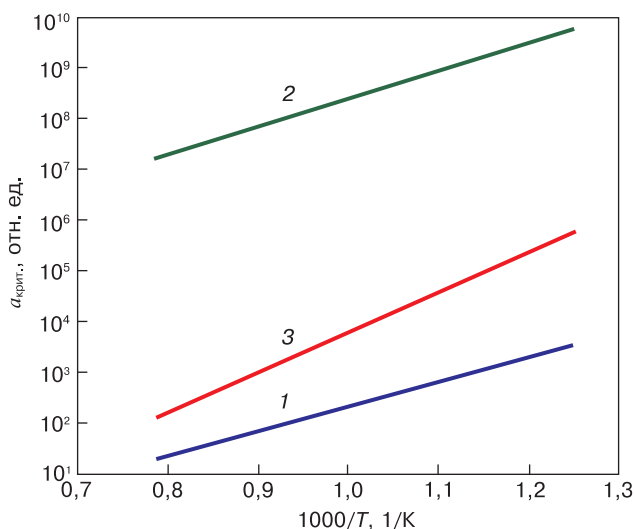


Рис. 2. Температурные зависимости критического отношения объемов паровой и твердой фазы на примере CdTe со стороны избытка Cd (1), Te (2) и конгруэнтно испаряющегося состава $P_{\min}$ (3)

Fig. 2. Temperature dependence of critical ratio of vapor and solid phase volumes for CdTe: (1) at the Cd excess side, (2) at the Te excess side and (3) for the congruently evaporating composition $P_{\min}$

Из рис. 2 видно, что отношение объемов паровой и твердой фазы для того, чтобы считать параметр α не зависящим от условий испарения в уравнении (9) достаточно, чтобы α не превышало 50—100 в зависимости от температуры испарения. Чем меньше параметр α , тем чувствительней будут результаты измерений парциальных давлений к величине δ_0 .

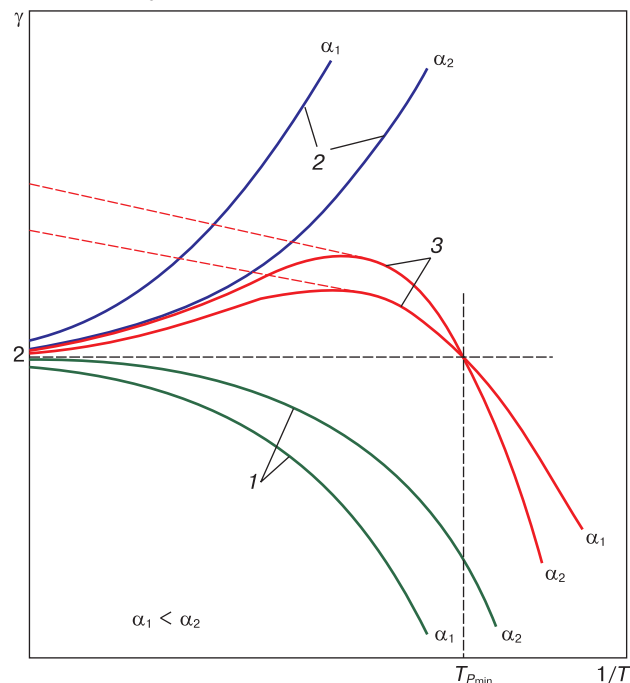


Рис. 3. Температурные зависимости $\gamma = P_A/P_{B_2}$: 1, 3 — $\delta_0 < 0$ (3 δ_0 имеет состав $P_{\min}$ при температуре $T_{P_{\min}}$ не понятна запись); 2 — $\delta_0 > 0$

Fig. 3. Temperature dependences of $\gamma = P_A/P_{B_2}$: (1, 3) $\delta_0 < 0$; (2) $\delta_0 > 0$ (1 is composition with maximum excess of chalcogen; 2 is composition with excess metal; 3 is the composition $P_{\min}$ at the temperature $T_{\min}$)

Это иллюстрирует рис. 3, на котором представлена тенденция изменения температурной зависимости γ при изменении параметра α для случая, когда состав $P_{\min}$ содержит избыток халькогена (пример — соединение CdTe) при трех исходных δ_0 (1 — с максимальным избытком халькогена, 2 — состав с избытком металла, 3 — состав $P_{\min}$).

Сплошные линии на рис. 3 для состава $P_{\min}$ — температурные зависимости при доминировании заряженных дефектов, штриховые — зависимость состава пара при температуре выше $T_{P_{\min}}$, если доминируют электрически нейтральные дефекты. Состав пара при $\gamma = 2$ — конгруэнтное испарение соединения.

Таким образом, в системе уравнений (9) и (12) три независимых переменных. Если при нагреве реактора с материалом до температуры T имеется возможность измерить парциальное давление хотя бы одного компонента, при известной константе испарения и константах реакций образования СТД можно рассчитать n и δ_0 .

Однако в настоящее время точная информация о составе и параметрах образования СТД в соединениях $A^{II}B^{VI}$ не известна. Даже в наиболее изучаемом материале CdTe имеется, как минимум, 6 моделей дефектообразования, отличающихся как по составу, так и по параметрам реакций образования [20—25]. Поэтому измерение температурной зависимости состава пара при испарении в замкнутый объем можно использовать для уточнения модели дефектообразования в материале.

Измерение парциальных давлений компонентов

Для предложенного метода определения отклонения от стехиометрии оптимальным является предложенный Р.Ф. Бребриком метод измерения парциальных давлений по оптической плотности паровой фазы на определенной длине волны [26], характерной для данных атомов или молекул. Конструкция реактора состояла из двух соединенных контейнеров: относительно низкотемпературного с изменяющейся температурой, в который загружали исследуемый материал, и оптической части, выдерживаемой при постоянной, более высокой температуре, чем контейнер с материалом, для предотвращения осаждения материала на оптические окна. В варианте, рассмотренном в работе [26], α превышало 50. Именно этим методом было показано, что паровая фаза соединений $A^{II}B^{VI}$ на границах области гомогенности состоит преимущественно из избыточного компонента и в широком температурном диапазоне парциальные давления равны давлению насыщенных паров компонентов. Таким образом, метод использовали только для исследования границ области гомогенности.

Отмеченный в работе [13] предел обнаружения в 10^{-4} % (мол.) соответствует не чувствительности по отклонению от стехиометрии в твердом теле, таких расчетов в работе [26] не проводили, а заниженной чувствительности метода по составу компонентов паровой фазы. Но даже при таких пределах чувствительности по отдельным компонентам предел изменения γ составляет не менее восьми порядков.

В работе [27] была предложена другая конструкция аппарата, в которой оптическая часть и область размещения испаряемого соединения объединены, что позволяет использовать уравнение (9) для расчетов δ_0 в широком диапазоне значений (до 10^{-6} % (ат.) по избыточному компоненту). Этот вариант аппарата измерения равновесных парциальных давлений компонентов халькогенидов кадмия и цинка позволяет уменьшить параметр α и, следовательно, увеличить чувствительность метода по отклонению от стехиометрии.

Заключение

Для анализа состава равновесной паровой фазы предложено использовать уравнение материального баланса $\delta - \delta_0 + \frac{\alpha}{k_B T} (P_A - 2P_{B_2}) = 0$, в ко-

тором параметр $\alpha = V_g/V_s$ определяет чувствительность метода по величине δ_0 . Проведены оценки условий, при которых α можно считать постоянной величиной, что упрощает проведение расчетов δ_0 . Совместно с решением уравнения электронейтральности это позволяет добиться полноты системы двух уравнений с двумя неизвестными — δ_0 и концентрации электронов проводимости. Измерения парциальных давлений по оптической плотности паров являются наиболее подходящими. С учетом чувствительности измерения давлений по оптической плотности паров можно определять значения δ_0 до 10^{-6} % (ат.).

Библиографический список

1. Isshiki M., Wang J. II–IV semiconductors for optoelectronics: CdS, CdSe, CdTe. In: Kasap S., Capper P. (eds.) *Springer handbook of electronic and photonic materials*. Cham, Switzerland: Springer; 2017. 853—865. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_33
2. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications. Elsevier; 2010. 296 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17817-0>
3. Tinedert I.E., Pezzimenti F., Megherbi M.L., Tumer T.O., Tumer O.T., Finger M.H., Gordon E.E., Ramsey B.D., Rhiger D.R., Sharma D.P. Test results of preliminary CdZnTe pixel detectors for possible application to HXT on the Constellation-X mission. *Proceedings of SPIE. X-ray and Gamma-ray instrumentation for Astronomy XIII*. 2004; 5165: 548—554. <https://doi.org/10.1117/12.515619>
4. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E., Mancini A.M., Zappettini A., Ubertini P. Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications. *Sensors*. 2009; 9(5): 3491—3526. <https://doi.org/10.3390/s90503491>
5. Дворянкин В.Ф., Дворянкина Г.Г., Иванов Ю.М., Кудряшов А.А., Петров А.Г. Фотовольтаические детекторы рентгеновского излучения на основе кристаллов CdTe с p - n -переходом. *Журнал технической физики*. 2010; 80(7): 156—158.
6. Tinedert I.E., Pezzimenti F., Megherbi M.L., Saadoun A. Design and simulation of a high efficiency CdS/CdTe solar cell. *Optik*. 2020; 208: 164112. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164112>
7. Bosio A., Rosa G., Romeo N. Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells. *Solar Energy*. 2018; 175: 31—43. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.018>
8. Baines T., Shalvey T.P., Major J.D. Pt 10. CdTe solar cells. In: *A Comprehensive guide to solar energy systems*. Elsevier; 2018: 215—232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811479-7.00010-5>
9. Scheiber C., Giakos G.C. Medical applications of CdTe and CdZnTe detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2001; 458(1–2): 12—25. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)01032-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)01032-9)
10. Kroger F.A. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland; 1964. 1039 p.
11. Ivanov Y.M. Configuration of the cadmium telluride homogeneity boundaries. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014; 59(14): 1705—1714. <https://doi.org/10.1134/S0036023614140034>
12. Avetisov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetisov R. Nonstoichiometry of $A^{II}B^{VI}$ semiconductors. *Crystal Research and Technology*. 2015; 50(1): 115—123. <https://doi.org/10.1002/crat.201400215>
13. Avetisov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Khanh T. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds. *Crystall Reserch Technology*. 2015; 50(1): 93—100. <https://doi.org/10.1002/crat.201400201>
14. Иванов Ю.М., Яковлева В.Т., Андрейчук А.Н., Морозова Л.П. Метод концентрирования избыточного компонента для определения его концентрации в нестехиометрических соединениях. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1977; (6): 1082.
15. Зломанов В.П., Аветисов И.Х., Можевитина Е.Н. Физическая химия твердого тела. P - T - x диаграммы фазовых равновесий. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева; 2019. 184 с.
16. Аветисов И.Х. Фазовые равновесия в системах $A(II)B(VI)$. В сб.: *Высокочистые вещества*. М.: Научный мир; 2018: 704—753.
17. Rudolph P. Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1994; 29(1–4): 275—381. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0960-8974(94)90009-4)
18. Yellin N., Szapiro Y. Calculation of the partial vapor pressures of tellurium and cadmium over non-stoichiometric CdTe in the temperature range 750—1050 °C. *Journal of Crystal Growth*. 1985; 73(1): 77—82. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(85\)90333-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(85)90333-1)

19. Шалимова К.В. Физика полупроводников. СПб.: Лань; 2010. 400 с.
 20. Kröger F.A. The defect structure of CdTe. *Revue de Physique Appliquée*. 1977; 12(2): 205—210. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202020500>
 21. Медведев С.А., Максимовский С.Н., Киселева К.В., Клевков Ю.В., Сентюрин Н.Н. О природе точечных дефектов в нелегированном CdTe. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1973; 9(3): 356—360.
 22. Медведев С.А., Мартынов В.Н., Кобелева С.П. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном CdTe. *Известия АН СССР. Кристаллография*. 1983; 28(2): 394.
 23. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. The nature of point defects in CdTe. *Journal of Electronic Materials*. 2006; 35(6): 1354—1359. <https://doi.org/10.1007/s11664-006-0268-9>
 24. Berding M.A. Native defects in CdTe. *Physical Review B*. 1999; 60(12): 8943—8950. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.8943>
 25. Kosyak V.V., Opanasyak A.S., Protsenko I.Yu. Ensemble of point defects in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching. *Functional Materials*. 2005; 12(4): 797—806.
 26. Brebric R.F., Strauss A.J. Partial pressures in equilibrium with group IV tellurides. I. Optical absorption method and results for PbTe. *Journal of Chemical Physics*. 1964; 40: 3230—3235. <https://doi.org/10.1063/1.1724990>
 27. Медведев С.А., Мартынов В.Н., Кобелева С.П. Исследование температурной зависимости парциальных давлений компонентов над теллуридом кадмия. *Электронная техника. Серия 6. Материалы*. 1980; (8(145)): 53—58.
- ### References
1. Kasap S., Capper P., eds. Isshiki M., Wang J. II–IV semiconductors for optoelectronics: CdS, CdSe, CdTe. In: *Springer handbook of electronic and photonic materials*. Cham, Switzerland: Springer; 2017: 853—865. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_33
 2. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications. Elsevier; 2010. 296 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17817-0>
 3. Tumer O.T., Finger M.H., Gordon E.E., Ramsey B.D., Rhiger D.R., Sharma D.P. Test results of preliminary CdZnTe pixel detectors for possible application to HXT on the Constellation-X mission. *Proceedings of SPIE. X-ray and Gamma-ray instrumentation for Astronomy XIII*. 2004; 5165: 548—554. <https://doi.org/10.1117/12.515619>
 4. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E., Mancini A.M., Zappettini A., Ubertini P. Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications. *Sensors*. 2009; 9(5): 3491—3526. <https://doi.org/10.3390/s90503491>
 5. Dvoryankin V.F., Dvoryankina G.G., Ivanov Yu.M., Kudryashov A.A., Petrov A.G. Photovoltaic X-ray detectors based on CdTe crystals with p–n junction. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*. 2010; 80(7): 156—158. (In Russ.)
 6. Tinedert I.E., Pezzimenti F., Megherbi M.L., Saadoun A. Design and simulation of a high efficiency CdS/CdTe solar cell. *Optik*. 2020; 208: 164112. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164112>
 7. Bosio A., Rosa G., Romeo N. Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells. *Solar Energy*. 2018; 175: 31—43. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.018>
 8. Baines T., Shalvey T.P., Major J.D. Pt 10. CdTe solar cells. In: *A comprehensive guide to solar energy systems*. Elsevier; 2018: 215—232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811479-7.00010-5>
 9. Scheiber C., Giakos G.C. Medical applications of Cd-Te and CdZnTe detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2001; 458(1–2): 12—25. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)01032-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)01032-9)
 10. Kroger F.A. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland; 1964. 1039 p.
 11. Ivanov Y.M. Configuration of the cadmium telluride homogeneity boundaries. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014; 59(14): 1705—1714. <https://doi.org/10.1134/S0036023614140034>
 12. Avetisov I. Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetisov R. Nonstoichiometry of A^{II}B^{VI} semiconductors. *Crystal Research and Technology*. 2015; 50(1): 115—123. <https://doi.org/10.1002/crat.201400215>
 13. Avetisov I. Mozhevitina E., Khomyakov A., Khanh T. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds. *Crystall Reserch Technology*. 2015; 50(1): 93—100. <https://doi.org/10.1002/crat.201400201>
 14. Ivanov Yu.M., Yakovleva V.T., Andreychuk A.N., Morozova L.P. The method of concentration of the excess component to determine its concentration in non-stoichiometric compounds. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie Materialy*. 1977; (6): 1082.
 15. Zlomanov V.P., Avetisov I.H., Mozhevitina E.N. Physical chemistry of a solid. P–T–x diagrams of phase equilibria. Moscow: RKhTU im. D.I. Mendeleeva; 2019. 184 p. (In Russ.)
 16. Avetisov I.H. Phase equilibria in systems A(II) B(VI). In: *High-purity substances*. Moscow: Nauchnyi mir; 2018: 704—753. (In Russ.)
 17. Rudolph P. Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1994; 29(1–4): 275—381. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0960-8974(94)90009-4)
 18. Yellin N., Szapiro Y. Calculation of the partial vapor pressures of tellurium and cadmium over non-stoichiometric CdTe in the temperature range 750—1050 °C. *Journal of Crystal Growth*. 1985; 73(1): 77—82. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(85\)90333-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(85)90333-1)
 19. Shalimova K.V. Physics of semiconductors. St. Petersburg: Lan'; 2010. 392 p. (In Russ.)
 20. Kröger F.A. The defect structure of CdTe. *Revue de Physique Appliquée*. 1977; 12(2): 205—210. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202020500>
 21. Medvedev S.A., Maksimovsky S.N., Kiseleva K.V., Klevkov Yu.V., Sentyurina N.N. On the nature of point defects in undoped CdTe. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie Materialy*. 1973; 9(3): 356—360. (In Russ.)
 22. Medvedev S.A., Martynov V.N., Kobleleva S.P. On the possibility of existence of anti-structural defects in undoped CdTe. *Izvestiya AN SSSR. Kristallografiya*. 1983; 28(2): 394. (In Russ.)
 23. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. The nature of point defects in CdTe. *Journal of Electronic Materials*. 2006; 35(6): 1354—1359. <https://doi.org/10.1007/s11664-006-0268-9>

24. Berding M.A. Native defects in CdTe. *Physical Review B*. 1999; 60(12): 8943—8950. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.8943>

25. Kosyak V.V., Opanasyak A.S., Protsenko I.Yu. Ensemble of point defects in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching. *Functional Materials*. 2005; 12(4): 797—806.

26. Brebric R.F., Strauss A.J. Partial pressures in equilibrium with group IV Tellurides. I. Optical absorption method and results for PbTe. *Journal of Chemical Physics*. 1964; 40: 3230—3235. <https://doi.org/10.1063/1.1724990>

27. Medvedev S.A., Martynov V.N., Kobeleva S.P. Investigation of temperature dependence of partial pressures of components over cadmium telluride. *Elektronnaya Tekhnika. Seriya 6. Materialy*. 1980; (8(145)): 53—58. (In Russ.)

Информация об авторе / Information about the author

Кобелева Светлана Петровна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры полупроводниковой электроники и физики полупроводников; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0879-7013>; e-mail: kob@misis.ru

Svetlana P. Kobeleva — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Associate Professor of the Department Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics; National University of Science and Technology MISiS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0879-7013>; e-mail: kob@misis.ru

Поступила в редакцию 27.06.2022; поступила после доработки 08.07.2022; принята к публикации 14.07.2022
Received 27 June 2022; Revised 8 July 2022; Accepted 14 July 2022

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 2. С. 115—124.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-2-115-124

УДК 621.315.592:548.73

Теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидами скандия, иттрия, гадолиния и иттербия

© 2022 г. Д. А. Агарков¹, М. А. Борик², Г. М. Кораблева¹,
А. В. Кулебякин², Е. Е. Ломонова², Ф. О. Милович³, В. А. Мызина²,
П. А. Попов⁴, Н. Ю. Табачкова^{2,3,✉}

¹ *Институт физики твердого тела Российской академии наук,
ул. Акад. Осипяна, д. 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Российская Федерация*

² *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация*

³ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

⁴ *Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского,
ул. Бежицкая, д. 14, Брянск, 241036, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: tabachkova@gmail.com

Аннотация. В работе приведены результаты исследования фазового состава и теплопроводности кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{R}_2\text{O}_3)_{0,1}$ где $\text{R} = (\text{Gd}, \text{Yb}, \text{Sc}, \text{Y})$, $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$. Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. Исследования фазового состава кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии и комбинационного рассеяния света. Теплопроводность кристаллов изучали абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале температур 50—300 К.

Показано, что при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов 10 % (мол.) фазовый состав кристаллов зависит от величины ионного радиуса стабилизирующего катиона. Минимальные значения теплопроводности в диапазоне температур 50—150 К имеют кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$, а при температуре 300 К — твердые растворы $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,1}$. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что основное влияние на теплопроводность оказывает фазовый состав и величина ионного радиуса стабилизирующего катиона. При этом фоновое рассеяние, связанное с различиями массы катионов солегирующего оксида, оказывает на теплопроводность меньшее значение.

Ключевые слова: диоксид циркония, рост кристаллов, теплопроводность, фазовый анализ

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19–72–10113.

Исследование структуры выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075–15–2021–696).

Для цитирования: Агарков Д.А., Борик М.А., Кorableва Г.М., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Попов П.А., Табачкова Н.Ю. Теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидами скандия, иттрия, гадолиния и иттербия. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(2): 115—124. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-115-124>

Thermal conductivity of single crystals zirconia stabilized by scandium, yttrium, gadolinium, and ytterbium oxides

D. A. Agarkov¹, M. A. Borik², G. M. Korableva¹, A. V. Kulebyakin², E. E. Lomonova², F. O. Milovich³, V. A. Myzina², P. A. Popov⁴, N. Yu. Tabachkova^{2,3,✉}

¹ *Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
2 Acad. Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow District 142432, Russian Federation*

² *Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation*

³ *National University of Science and Technology MISiS,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

⁴ *Ivan Petrovsky Bryansk State University,
14 Bezhitskaya Str., Bryansk 241036, Russian Federation*

✉ Corresponding author: ntabachkova@gmail.com

Abstract. The phase composition and heat conductivity of $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{R}_2\text{O}_3)_{0.1}$ solid solution single crystals have been studied, where $R = (\text{Gd}, \text{Yb}, \text{Sc}, \text{Y})$, $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.01}$ and $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.01}$. Single crystals have been grown by directional melt crystallization in a cold skull. The phase composition of the crystals has been studied using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The heat conductivity of the crystals has been studied using the absolute steady-state technique of longitudinal heat flow in the 50—300 K range. We show that at a total stabilizing oxide concentration of 10 mol.% the phase composition of the crystals depends on the ionic radius of the stabilizing cation. The $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$ crystals have the lowest heat conductivity in the 50—300 K range while the $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.1}$ solid solutions have the lowest heat conductivity at 300 K. Analysis of the experimental data suggests that the heat conductivity of the crystals depends mainly on the phase composition and ionic radius of the stabilizing cation. Phonon scattering caused by the difference in the weight of the co-doping oxide cation has a smaller effect on the heat conductivity.

Keywords: zirconia, crystal growth, heat conductivity, phase analysis

Acknowledgments: This work was carried out with financial support under RNF Grant 19–72–10113. The structure was studied at the Joint Use Center for Materials Science and Metallurgy of the National University of Science and Technology MISiS with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075–15–2021–696).

© 2022 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

For citation: Agarkov D.A., Borik M.A., Korableva G.M., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Popov P.A., Tabachkova N.Yu. Thermal conductivity of single crystals zirconia stabilized by scandium, yttrium, gadolinium, and ytterbium oxides. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 115—124. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-115-124>

Введение

Материалы на основе диоксида циркония в настоящее время широко используются в современной технике [1—3]. Сочетание тугоплавкости, высоких коэффициентов термического расширения, химической инертности, ионной проводимости, высоких механических свойств делает материалы на основе диоксида циркония привлекательными для многих применений в условиях высоких температур и агрессивных сред. Благодаря таким свойствам как биоинертность и биосовместимость, высокая вязкость разрушения и прочность эти материалы широко используются в медицине [4—5]. Оптические характеристики монокристаллов и прозрачной керамики на основе диоксида циркония делают их привлекательными для ряда применений в фотонике, микро и наноэлектронике [6].

Диоксид циркония при нормальном давлении имеет три полиморфных модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую, которые стабильны в определенных температурных интервалах. Для стабилизации высокотемпературных тетрагональной и кубической фаз при комнатной температуре, в диоксид циркония обычно вводят оксиды щелочно-земельных, редкоземельных элементов, иттрия или скандия [7—9]. Состав, условия получения и термообработки твердых растворов на основе диоксида циркония влияют на их фазовый состав, структуру, тепло- и электрофизические характеристики [10—12].

Твердые растворы на основе ZrO_2 широко используются также в качестве теплоизолирующих защитных покрытий. Такие покрытия работают в условиях повышенных температур и должны обладать низкой теплопроводностью и высокими механическими характеристиками, необходимыми для их долговременной эксплуатации [13—16].

Многие типы кристаллов с неупорядоченной структурой, включая твердые растворы на основе диоксида циркония, в широком диапазоне температур ($0,1 < T < 300$ K) обладают низкой теплопроводностью, характерной для аморфных твердых тел [17]. Это вероятно свидетельствует о существенном вкладе фононного рассеяния в механизм теплопроводности [18—22]. Гетеровалентное замещение катионов Zr^{4+} на катионы стабилизирующей оксида R^{3+} приводит к возникновению дефектов различного типа (кислородные вакансии, катионы R^{3+} , а также дефектные комплексы) [23—26]. Эти дефекты структуры влияют на интенсивность про-

цессов фононного рассеяния в твердых растворах диоксида циркония. Поэтому на теплопроводность твердых растворов может оказывать влияние вид и концентрация стабилизирующего оксида.

Как правило, исследования теплофизических свойств материалов на основе диоксида циркония проводили на керамических образцах [10]. Применение монокристаллических образцов для исследования влияния структурных особенностей материала на величину теплопроводности позволяет получать данные, исключая влияние границ зерен, пор и других особенностей, присущих поликристаллическим керамическим материалам.

Теплопроводность монокристаллических твердых растворов ZrO_2 — Y_2O_3 с кубической и тетрагональной структурой исследована в работах [27—28]. Анализ температурной зависимости теплопроводности был выполнен с учетом фазового состава, особенностей локальной структуры и электрофизических характеристик этих монокристаллов. Было показано, что разная концентрация Y_2O_3 и соответственно разное количество вакансий в твердых растворах на основе диоксида циркония приводит к изменению значений теплопроводности.

Целью настоящей работы было исследование влияния катиона стабилизирующего оксида (Gd, Yb, Sc, Y) на теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 . Концентрация стабилизирующего оксида, во всех исследуемых твердых растворах, составляла 10 % (мол.).

Образцы и методы исследования

Кристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{0,9}(R_2O_3)_{0,1}$ где $R = (Gd, Yb, Sc, Y)$, $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,09}(Gd_2O_3)_{0,01}$ и $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,09}(Yb_2O_3)_{0,01}$ выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере диаметром 130 мм со скоростью роста 10 мм/ч [29]. Рост кристаллов осуществлялся на установке «Кристалл-407» (частота — 5,28 МГц, максимальная выходная мощность 60 кВт). Масса загрузки составляла 6 кг. Для приготовления шихты использовали порошки ZrO_2 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 и Sc_2O_3 чистотой не менее 99,99 %.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8 и спектроскопии комбинационного рассеяния света. В качестве источника возбуждения использовали лазер с длиной волны 633 нм.

Экспериментальное определение теплопроводности кристаллов осуществляли абсолютным ста-

ционарным методом продольного теплового потока в температурном интервале 50—300 К. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превышала $\pm 6\%$. Образцы в виде параллелепипедов с размерами $7 \times 7 \times 20$ мм³ были вырезаны из кристаллов вдоль оси роста, кристаллографическая ориентация была произвольной.

Результаты и их обсуждение

Было выращено две серии кристаллов: твердые растворы ZrO_2 стабилизированные 10 % (мол.) Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 или Sc_2O_3 обозначенные далее по тексту как 10YbSZ, 10YSZ, 10GdSZ и 10ScSZ соответственно, и твердые растворы ZrO_2 стабилизированные совместно 9 % (мол.) Sc_2O_3 и 1 % (мол.) Gd_2O_3 или 1 % (мол.) Yb_2O_3 , обозначенные далее по тексту как 9Sc1GdSZ и 9Sc1YbSZ соответственно.

Кристаллы твердых растворов 10ScSZ и 9Sc1GdSZ были неоднородными, имели светорассеяние, но не содержали трещин. Остальные исследованные кристаллы были однородными, прозрачными монокристаллами.

По данным рентгеновской дифрактометрии кристаллы 10YbSZ, 10YSZ и 10GdSZ обладали кубической флюоритовой структурой и были однофазными во всем объеме кристаллов. Кристалл 10ScSZ представлял собой смесь двух фаз — кубической и ромбоэдрической модификации ZrO_2 . На рис. 1 приведены спектры КРС для первой серии исследуемых кристаллов. Спектры кристаллов 10ScSZ показывают наличие в них ромбоэдрической фазы, а спектры КРС кристаллов 10YbSZ, 10YSZ, 10GdSZ характерны для кубической фазы.

На рис. 2 представлены графики температурных зависимостей теплопроводности $k(T)$ кристаллов ZrO_2 стабилизированных 10 % (мол.) Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 или Sc_2O_3 .

Как следует из данных приведенных на рис. 2 в диапазоне температур от 50 до 150 К наименьшими значениями теплопроводности обладает кристалл 10ScSZ. На низкие значения теплопроводности данного кристалла оказывает влияние его фазовый состав, а именно наличие в объеме кристалла смеси ромбоэдрической и кубической модификаций ZrO_2 . Следует отметить, что система $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ с точки зрения фазового состава и наличия фазовых переходов является более сложной по сравнению с системами $\text{ZrO}_2\text{—R}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Y, Yb, Gd}$). В отличие от твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{—R}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Y, Yb, Gd}$), характеризующихся кубической структурой в достаточно широком диапазоне концентраций, кубические твердые растворы в системе $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ существуют в узком диапазоне концентраций от ~ 8 до 12 % (мол.) Sc_2O_3 [30—32]. Существуют несколько вариантов фазовых диаграмм $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$, для которых фазовые границы не совпадают. Как было

показано в ряде работ [33—36], стабилизация диоксида циркония оксидами с разными размерами радиуса катиона приводит к образованию в твердом растворе разной дефектной структуры, как в анионной, так и в катионной подрешетках. Показано, что в кристаллах с большим ионным радиусом катиона (например, Y^{3+} , Gd^{3+}) кислородные вакансии преимущественно занимают первую координационную сферу по отношению к ионам Zr^{4+} и вторую координационную сферу по отношению к большим катионам. В твердых растворах с малым ионным радиусом, близким к ионному радиусу катиона основы (например, Sc^{3+} , Yb^{3+}), для кисло-

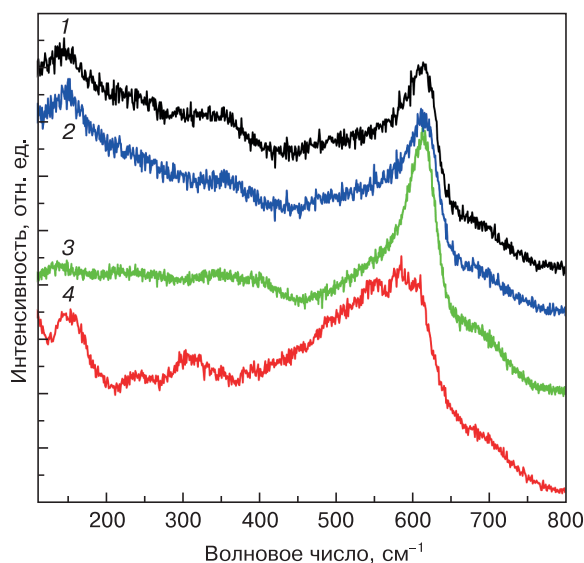


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов: 1 — 10GdSZ; 2 — 10YSZ; 3 — 10YbSZ; 4 — 10ScSZ

Fig. 1. Raman spectra of crystals: (1) 10GdSZ, (2) 10YSZ, (3) 10YbSZ and (4) 10ScSZ

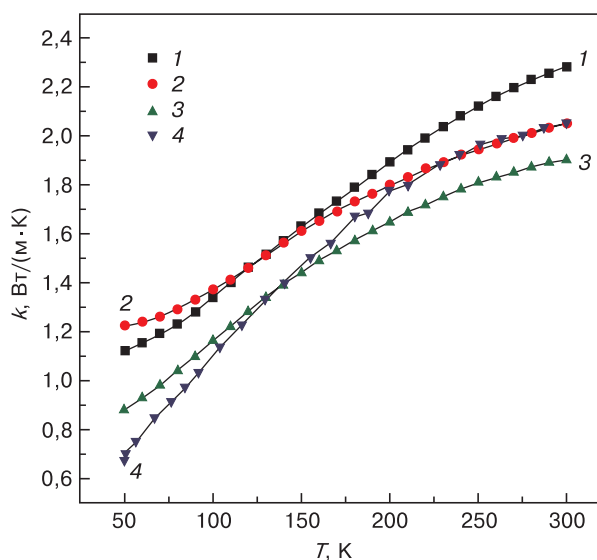


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов: 1 — 10YSZ; 2 — 10YbSZ; 3 — 10GdSZ; 4 — 10ScSZ

Fig. 2. Heat conductivity of crystals as a function of temperature: (1) 10YSZ, (2) 10YbSZ, (3) 10GdSZ and (4) 10ScSZ

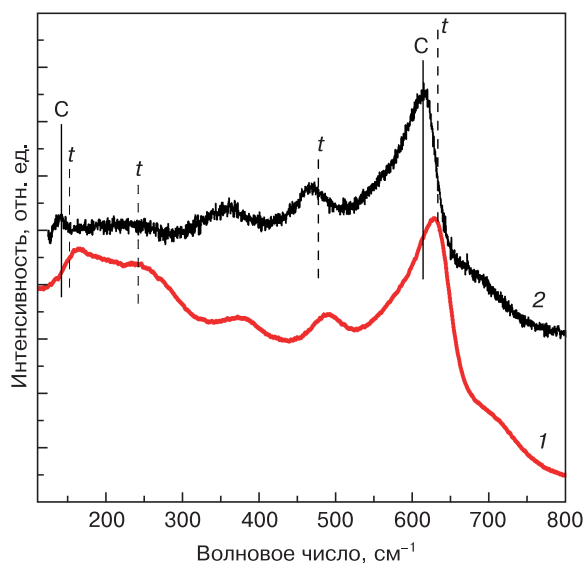


Рис. 3. Спектры КРС кристаллов:
1 — 9Sc1YbSZ; 2 — 9Sc1GdSZ

Fig. 3. Raman spectra of crystals: (1) 9Sc1YbSZ and
(2) 9Sc1GdSZ

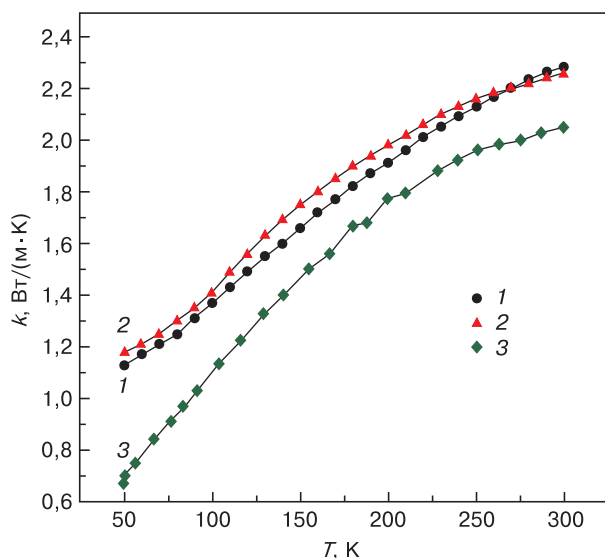


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности $k(T)$ кристаллов:
1 — 9Sc1GdSZ; 2 — 9Sc1YbSZ; 3 — 10ScSZ

Fig. 4. Heat conductivity of crystals as a function of temperature $k(T)$: (1) 9Sc1GdSZ, (2) 9Sc1YbSZ and (3) 10ScSZ

родной вакансии существует одинаковая вероятность занять первую и вторую координационные сферы по отношению к ионам Zr^{4+} , что приводит к большей степени неупорядоченности структуры твердого раствора. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида образование сложных дефектных комплексов, упорядочение в катионной и анионной подрешетках, образование новых фаз зависит, в частности, от величины ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида [37].

Несмотря на разницу в значениях теплопроводности при низких температурах (50—150 К) для кристаллов 10YbSZ и 10ScSZ, связанную с разным фазовым составом, увеличение температуры при-

водит к тому, что теплопроводность этих кристаллов становится практически одинаковой при 300 К. Малые ионные радиусы катионов Sc^{3+} и Yb^{3+} , приводящие к разнообразию дефектной структуры и большей степени неупорядоченности в катионной и анионной подрешетках [37], вызывают сильное фоновое рассеяние, сохраняющее высокую интенсивность и при повышении температуры. Разница в массе катионов Sc^{3+} и Yb^{3+} сказывается на величине теплопроводности гораздо в меньшей степени.

При низких температурах значения теплопроводности кристаллов 10GdSZ выше, чем у кристаллов 10ScSZ. Но в диапазоне температур 150—300 К значения теплопроводности для кристаллов 10GdSZ имеют минимальные значения из всех исследуемых образцов данной серии кристаллов. Размер катионов Gd^{3+} больше, чем Y^{3+} , Yb^{3+} и Sc^{3+} , это может вызывать большие напряжения и нарушения в катионной подрешетке и привести к более низкой теплопроводности кристаллов 10GdSZ по сравнению с другими твердыми растворами при температуре 300 К.

Для модифицирования структуры, физико-химических свойств твердых растворов часто используют стабилизацию оксида циркония несколькими стабилизирующими оксидами [13, 14, 20, 21]. Нами было исследовано влияние на теплопроводность дополнительного легирования оксидами гадолиния и иттербия твердых растворов, стабилизированных оксидом скандия. Проведено сравнение теплопроводности кристаллов 9Sc1GdSZ и 9Sc1YbSZ с кристаллами 10ScSZ, для которых сохраняется общая концентрация введенных стабилизирующих оксидов 10 % (мол.) и, соответственно, число кислородных вакансий вызванных гетеровалентным замещением.

По данным фазового анализа кристаллы 9Sc1GdSZ представляли собой смесь фаз тетрагональной и кубической модификации ZrO_2 . Кристаллы 9Sc1YbSZ имели кубическую флюоритовую структуру. На рис. 3 приведены спектры КРС кристаллов 9Sc1GdSZ и 9Sc1YbSZ.

Таким образом, замещение 1 % (мол.) Sc_2O_3 в кристаллах 10ScSZ на 1 % (мол.) Gd_2O_3 или Yb_2O_3 приводит к получению кристаллов с разным фазовым составом.

На рис. 4 приведены температурные зависимости теплопроводности $k(T)$ кристаллов 9Sc1GdSZ и 9Sc1YbSZ. Для сравнения на данном графике приведена также температурная зависимость теплопроводности твердого раствора 10ScSZ.

Значения теплопроводности кристаллов 9Sc1GdSZ и 9Sc1YbSZ близки и выше теплопроводности кристаллов 10ScSZ во всем исследуемом диапазоне температур.

Таким образом, при солегировании диоксида циркония двумя видами стабилизирующего оксида

может меняться характер $k(T)$ и величина теплопроводности по сравнению с теплопроводностью кристаллов, стабилизированных только оксидом скандия. Солегирирование диоксида циркония двумя стабилизирующими оксидами, при сохранении суммарной концентрации 10 % (мол.) должно привести к изменению дефектности катионной подрешетки. При солегирировании оксидами, один из которых имеет малый размер ионного радиуса ($R_{\text{Sc}^{3+}} = 0,87$), а другой большой размер ионного радиуса ($R_{\text{Gd}^{3+}} = 1,053$) катиона, меняется характер напряжений в кристаллической решетке. Кроме того, меняется характер формирования дефектных комплексов от статистического распределения кислородных вакансий относительно катионов Zr^{4+} и Sc^{3+} до преимущественного расположения кислородных вакансий рядом с большим катионом стабилизирующего оксида Gd^{3+} . При солегирировании оксидами, каждый из которых имеет малый размер радиуса катиона ($R_{\text{Sc}^{3+}} = 0,87$ и $R_{\text{Yb}^{3+}} = 0,985$), эти изменения происходят в существенно меньшей степени. Кроме того, влияние на теплопроводность оказывает и фазовый состав кристалла.

Изменение фазового состава кристаллов $9\text{Sc}1\text{GdSZ}$ и $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$ приводит к повышению теплопроводности по сравнению с теплопроводно-

стью кристаллов 10ScSZ . Меньшее влияние оказывает фоновое рассеяние, связанное с различиями радиусов и массы катионов солегирующего оксида.

Заключение

Методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле выращены кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{R}_2\text{O}_3)_{0,1}$ где $\text{R} = (\text{Gd}, \text{Yb}, \text{Sc}, \text{Y})$, $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$. Концентрация стабилизирующего оксида, во всех исследуемых твердых растворах, составляла 10 % (мол.).

Показано, что на теплопроводность твердых растворов на основе ZrO_2 существенное влияние оказывает фазовый состав кристаллов. Присутствие в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ смеси кубической и ромбоэдрической модификаций ZrO_2 приводит к тому, что теплопроводность данных кристаллов в диапазоне температур 50—100 К является наименьшей для исследованных кристаллов. При температуре 300 К разница в массе катионов Sc^{3+} и Yb^{3+} практически не сказывается на величине теплопроводности. Преимущественное влияние на теплопроводность оказывает величина ионного радиуса стабилизирующего катиона.

Библиографический список

1. Basu R.N. Materials for solid oxide fuel cells. In: *Recent trends in fuel cell science and technology*. New York, USA: Springer; 2007: 286—331. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68815-2_12
2. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*. 2012; 37(10): 891—898. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>
3. Yildirim H., Pachter R. Extrinsic dopant effects on oxygen vacancy formation energies in ZrO_2 with implication for memristive device performance. *ACS Applied Electronic Materials*. 2019; 1(4): 467—477. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00090>
4. Maccauro P.G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999; 20(1): 1—25. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6)
5. Chevalier J., Liens A., Reveron H., Zhang F., Reynaud P., Douillard T., Preiss L., Sergob V., Lugh V., Swain M., Courtois N. Forty years after the promise of «ceramic steel?»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020; 103(3): 1482—1513. <https://doi.org/10.1111/jace.16903>
6. Buzynin A.N., Grishina T.N., Kiselyov T.V., Kosuhina L.A., Kravchenko N.V., Lomonova E.E., Panov V.A., Sidorov M.S., Trishenkov M.A., Filachev A.M. Zirconia-based solid solutions — new materials of photoelectronics. *Optical Memory & Neural Networks*. 2009; 18: 312—321. <https://doi.org/10.3103/S1060992X09040109>
7. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000; 83(3): 461—87. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
8. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009; 92(9): 1901—1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
9. Basu B., Vleugels J., Biest O.V.D. Microstructure–toughness–wear relationship of tetragonal zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004; 24(7): 2031—2040. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00355-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00355-8)
10. Sharma A., Witz G., Howell P.C., Hitchman N. Interplay of the phase and the chemical composition of the powder feedstock on the properties of porous 8YSZ thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(6): 3706—3716. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2020.10.062>
11. Fèvre M., Finel A., Caudron R., Mévrel R. Local order and thermal conductivity in yttria-stabilized zirconia. II. Numerical and experimental investigations of thermal conductivity. *Physical review B*. 2005; 72: 104118—1—104118—7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.104118>
12. Hasselman D.P.H., Johnson L.F., Bente H.D., Syed R., Lee H.M., Swain M.V. Thermal diffusivity and conductivity of dense polycrystalline ZrO_2 ceramics: a survey. *American Ceramic Society Bulletin*. 1987; 66(5): 799—806.
13. Wang X., Guo L., Zhang H., Gong S., Guo H. Structural evolution and thermal conductivities of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$) ceramics for thermal barrier coatings. *Ceramics International*. 2015; 41(10A): 12621—12625. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.090>
14. Ma W., Gao Y., Zhang J., Bai Y., Jia R., Dong H., Wang R., Bao M. Phase composition, microstructure and

- thermophysical properties of the $\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{O}_{1.95+x}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(4): 2734—2745. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2020.12.031>
15. Lakiza S.M., Hrechanyuk M.I., Red'ko V.P., Ruban O.K., Tyshchenko Ja.S., Makudera A.O., Dudnik O.V. The role of hafnium in modern thermal barrier coatings. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2021; 60: 70—89. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00217-1>
 16. Yuan J., Zhou X., Dong S., Jiang J., Deng L., Song W., Dingwell D.B., Cao X. Plasma sprayed 18 mol% $\text{YO}_{1.5}$ stabilized hafnia as potential thermal barrier coating. *Ceramics International*. 2021; 47(10A): 14515—14526. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.031>
 17. Cahill D.G., Watson S.K., Pohl R.O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*. 1992; 46: 6131—6140. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6131>
 18. Youngblood G.E., Rice R.W., Ingel R.I. Thermal diffusivity of partially and fully stabilized (yttria) zirconia single crystals. *Journal of the American Ceramic Society*. 1988; 71(4): 255—260. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05856.x>
 19. Bisson J.-F., Fournier D., Poulain M., Lavigne O., Mervrel R. Thermal conductivity of yttria–zirconia single crystals determined with spatially resolved infrared thermography. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000; 83(8): 1993—1998. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01502.x>
 20. Fan W., Wang Z., Bai Y., Che J.W., Wang R.J., Ma F., Tao W.Z., Liang G.Y. Improved properties of scandia and yttria co-doped zirconia as a potential thermal barrier material for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018; 38(13): 4502—4511. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.002>
 21. Shi Q., Yuan W., Chao X., Zhu Z. Phase stability, thermal conductivity and crystal growth behavior of Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{La}, \text{Yb}, \text{Ce}, \text{Gd}$) co-doped Y_2O_3 stabilized ZrO_2 powder. *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. 2017; 84: 341—348. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4483-z>
 22. Chen D., Wang Q., Liu Y., Ning X. Microstructure, thermal characteristics, and thermal cycling behavior of the ternary rare earth oxides (La_2O_3 , Gd_2O_3 , and Yb_2O_3) co-doped YSZ coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2020; 403: 126387. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126387>
 23. Goff J.P., Hayes W., Hull S., Hutchings M.T., Clausen K.N. Defect structure of yttria–stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures. *Physical Review B*. 1999; 59: 14202—14219. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.14202>
 24. Li Y., Gong J., Xie Y., Chen Y. Analysis of non-linear Arrhenius behavior of ionic conduction in cubic zirconia stabilized with yttria and calcia. *Journal of Materials Science Letters*. 2002; 21: 157—159. <https://doi.org/10.1023/A:1014253400747>
 25. Norberg S.T., Hull S., Ahmed I., Eriksson S.G., Marrocchelli D., Madden P.A., Li P., Irvine J.T.S. Structural disorder in doped zirconias. Part I: the $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.9}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) system. *Chemistry of Materials*. 2011; 23(6): 1356—1364. <https://doi.org/10.1021/cm102808k>
 26. Marrocchelli D., Madden P.A., Norberg S.T., Hull S. Structural disorder in doped zirconias. Part II: vacancy ordering effects and the conductivity maximum. *Chemistry of Materials*. 2011; 23(6): 1365—1373. <https://doi.org/10.1021/cm102809t>
 27. Popov P.A., Solomennik V.D., Lomonova E.E., Borik M.A., Myzina V.A. Thermal conductivity of single crystal $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ solid solutions in the temperature range 50–300 K. *Physics of the Solid State*. 2012; 54(3): 658—661. <https://doi.org/10.1134/S1063783412030250>
 28. Borik M.A., Volkova T.V., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Myzina V.A., Milovich F.O., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu., Zentsova A.I., Popov P.A. Thermal conductivity of cubic ZrO_2 single crystals stabilized with yttrium oxide. *Physics of the Solid State*. 2020; 62(1): 235—239. <https://doi.org/10.1134/S1063783420010072>
 29. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука; 2004. 369 с.
 30. Ruh R., Garrett H.J., Domagala R.F., Patel V.A. The system zirconia–scandia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977; 60(9–10): 399—403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15521.x>
 31. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable–stable phase diagrams in the zirconia–containing systems utilized in solid–oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*. 1996; 86–88(Pt 2): 1131—1149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00386-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00386-4)
 32. Chiba R., Yoshimura F., Yamaki J., Ishii T., Yonezawa T., Endou K. Ionic conductivity and morphology in Sc_2O_3 and Al_2O_3 doped ZrO_2 films prepared by the sol–gel method. *Solid State Ionics*. 1997; 104(3–4): 259—266. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00423-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00423-2)
 33. Arachi Y., Suzuki M., Asai T., Emura S., Kamiyama T., Izumi F. High–temperature structure of Sc_2O_3 -doped ZrO_2 . *Solid State Ionics*. 2004; 175(1–4): 119—121. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.025>
 34. Huang H., Hsieh C.-H., Kim N., Stebbins J., Prinz F. Structure, local environment, and ionic conduction in scandia stabilized zirconia. *Solid State Ionics*. 2008; 179(27–32): 1441—1445. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.061>
 35. Agarkov D.A., Borik M.A., Volkova T.V., Eliseeva G.M., Kulebyakin A.V., Larina N.A., Lomonova E.E., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu. Phase composition and local structure of scandia and yttria stabilized zirconia solid solution. *Journal of Luminescence*. 2020; 222: 117170. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117170>
 36. Borik M.A., Gerasimov M.V., Kulebyakin A.V., Larina N.A., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Tabachkova N.Y. Structure and phase transformations in scandia, yttria, ytterbia and ceria doped zirconia base solid solutions during directional melt crystallization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 844: 156040. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156040>
 37. Borik M.A., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Myzina V.A., Popov P.A., Milovich F.O., Tabachkova N.Yu. Thermal conductivity of single–crystal ZrO_2 -based solid solutions stabilized with scandium and yttrium oxides in the temperature range 50–300 K. *Physics of the Solid State*. 2018; 60(12): 2672—2677. <https://doi.org/10.1134/S1063783418120090>

References

1. Basu R.N. Materials for solid oxide fuel cells. In: *Recent trends in fuel cell science and technology*. New York, USA: Springer; 2007: 286—331. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68815-2_12
2. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*. 2012; 37(10): 891—898. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>
3. Yildirim H., Pachter R. Extrinsic dopant effects on oxygen vacancy formation energies in ZrO_2 with implication for memristive device performance. *ACS Applied Electronic Materials*. 2019; 1(4): 467—477. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00090>
4. Maccauro P.G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999; 20(1): 1—25. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6)
5. Chevalier J., Liens A., Reveron H., Zhang F., Reynaud P., Douillard T., Preiss L., Sergob V., Lughi V., Swaind M., Courtois N. Forty years after the promise of «ceramic steel?»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020; 103(3): 1482—1513. <https://doi.org/10.1111/jace.16903>
6. Buzynin A.N., Grishina T.N., Kiselyov T.V., Kosuhina L.A., Kravchenko N.V., Lomonova E.E., Panov V.A., Sidorov M.S., Trishenkov M.A., Filachev A.M. Zirconia-based solid solutions – new materials of photoelectronics. *Optical Memory & Neural Networks*. 2009; 18: 312—321. <https://doi.org/10.3103/S1060992X09040109>
7. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000; 83(3): 461—487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
8. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009; 92(9): 1901—1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
9. Basu B., Vleugels J., Biest O.V.D. Microstructure–toughness–wear relationship of tetragonal zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004; 24(7): 2031—2040. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00355-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00355-8)
10. Sharma A., Witz G., Howell P.C., Hitchman N. Interplay of the phase and the chemical composition of the powder feedstock on the properties of porous 8YSZ thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(6): 3706—3716. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2020.10.062>
11. Fèvre M., Finel A., Caudron R., Mèvrel R. Local order and thermal conductivity in yttria-stabilized zirconia. II. Numerical and experimental investigations of thermal conductivity. *Physical review B*. 2005; 72: 104118—1—104118—7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.104118>
12. Hasselman D.P.H., Johnson L.F., Benten H.D., Syed R., Lee H.M., Swain M.V. Thermal diffusivity and conductivity of dense polycrystalline ZrO_2 ceramics: a survey. *American Ceramic Society Bulletin*. 1987; 66(5): 799—806.
13. Wang X., Guo L., Zhang H., Gong S., Guo H. Structural evolution and thermal conductivities of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$) ceramics for thermal barrier coatings. *Ceramics International*. 2015; 41(10A): 12621—12625. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.090>
14. Ma W., Gao Y., Zhang J., Bai Y., Jia R., Dong H., Wang R., Bao M. Phase composition, microstructure and thermophysical properties of the $\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{O}_{1.95+x}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(4): 2734—2745. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2020.12.031>
15. Lakiza S.M., Hrechanyuk M.I., Red'ko V.P., Ruban O.K., Tyshchenko Ja.S., Makudera A.O., Dudnik O.V. The role of hafnium in modern thermal barrier coatings. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2021; 60: 70—89. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00217-1>
16. Yuan J., Zhou X., Dong S., Jiang J., Deng L., Song W., Dingwell D.B., Cao X. Plasma sprayed 18 mol% $\text{YO}_{1.5}$ stabilized hafnia as potential thermal barrier coating. *Ceramics International*. 2021; 47(10A): 14515—14526. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.031>
17. Cahill D.G., Watson S.K., Pohl R.O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*. 1992; 46: 6131—6140. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6131>
18. Youngblood G.E., Rice R.W., Ingel R.I. Thermal diffusivity of partially and fully stabilized (yttria) zirconia single crystals. *Journal of the American Ceramic Society*. 1988; 71(4): 255—260. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05856.x>
19. Bisson J.-F., Fournier D., Poulain M., Lavigne O., Mervrel R. Thermal conductivity of yttria–zirconia single crystals determined with spatially resolved infrared thermography. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000; 83(8): 1993—1998. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01502.x>
20. Fan W., Wang Z., Bai Y., Che J.W., Wang R.J., Ma F., Tao W.Z., Liang G.Y. Improved properties of scandia and yttria co-doped zirconia as a potential thermal barrier material for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018; 38(13): 4502—4511. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.002>
21. Shi Q., Yuan W., Chao X., Zhu Z. Phase stability, thermal conductivity and crystal growth behavior of Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{La}, \text{Yb}, \text{Ce}, \text{Gd}$) co-doped Y_2O_3 stabilized ZrO_2 powder. *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. 2017; 84: 341—348. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4483-z>
22. Chen D., Wang Q., Liu Y., Ning X. Microstructure, thermal characteristics, and thermal cycling behavior of the ternary rare earth oxides (La_2O_3 , Gd_2O_3 , and Yb_2O_3) co-doped YSZ coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2020; 403: 126387. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126387>
23. Goff J.P., Hayes W., Hull S., Hutchings M.T., Clausen K.N. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures. *Physical Review B*. 1999; 59: 14202—14219. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.14202>
24. Li Y., Gong J., Xie Y., Chen Y. Analysis of non-linear Arrhenius behavior of ionic conduction in cubic zirconia stabilized with yttria and calcia. *Journal of Materials Science Letters*. 2002; 21: 157—159. <https://doi.org/10.1023/A:1014253400747>
25. Norberg S.T., Hull S., Ahmed I., Eriksson S.G., Marrocchelli D., Madden P.A., Li P., Irvine J.T.S. Structural disorder in doped zirconias. Part I: the $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.9}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) system. *Chemistry of Materials*. 2011; 23(6): 1356—1364. <https://doi.org/10.1021/cm102808k>

26. Marrocchelli D., Madden P.A., Norberg S.T., Hull S. Structural disorder in doped zirconias. Part II: vacancy ordering effects and the conductivity maximum. *Chemistry of Materials*. 2011; 23(6): 1365—1373. <https://doi.org/10.1021/cm102809t>
27. Popov P.A., Solomennik V.D., Lomonova E.E., Borik M.A., Myzina V.A. Thermal conductivity of single crystal $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ solid solutions in the temperature range 50–300 K. *Physics of the Solid State*. 2012; 54(3): 658—661. <https://doi.org/10.1134/S1063783412030250>
28. Borik M.A., Volkova T.V., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Myzina V.A., Milovich F.O., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu., Zentsova A.I., Popov P.A. Thermal conductivity of cubic ZrO_2 single crystals stabilized with yttrium oxide. *Physics of the Solid State*. 2020; 62(1): 235—239. <https://doi.org/10.1134/S1063783420010072>
29. Kuzminov Yu.S., Lomonova E.E., Osiko V.V. Refractory materials from a cold crucible. Moscow: Nauka; 2004. 369 p. (In Russ.)
30. Ruh R., Garrett H.J., Domagala R.F., Patel V.A. The system zirconia–scandia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977; 60(9–10): 399—403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15521.x>
31. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable–stable phase diagrams in the zirconia–containing systems utilized in solid–oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*. 1996; 86–88(Part 2): 1131—1149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00386-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00386-4)
32. Chiba R., Yoshimura F., Yamaki J., Ishii T., Yonezawa T., Endou K. Ionic conductivity and morphology in Sc_2O_3 and Al_2O_3 doped ZrO_2 films prepared by the sol–gel method. *Solid State Ionics*. 1997; 104(3–4): 259—266. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00423-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00423-2)
33. Arachi Y., Suzuki M., Asai T., Emura S., Kamiyama T., Izumi F. High–temperature structure of Sc_2O_3 –doped ZrO_2 . *Solid State Ionics*. 2004; 175(1–4): 119—121. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.025>
34. Huang H., Hsieh C.–H., Kim N., Stebbins J., Prinz F. Structure, local environment, and ionic conduction in scandia stabilized zirconia. *Solid State Ionics*. 2008; 179(27–32): 1441—1445. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.061>
35. Agarkov D.A., Borik M.A., Volkova T.V., Eliseeva G.M., Kulebyakin A.V., Larina N.A., Lomonova E.E., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu. Phase composition and local structure of scandia and yttria stabilized zirconia solid solution. *Journal of Luminescence*. 2020; 222: 117170. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117170>
36. Borik M.A., Gerasimov M.V., Kulebyakin A.V., Larina N.A., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Tabachkova N.Y. Structure and phase transformations in scandia, yttria, ytterbia and ceria doped zirconia base solid solutions during directional melt crystallization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 844: 156040. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156040>
37. Borik M.A., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Myzina V.A., Popov P.A., Milovich F.O., Tabachkova N.Yu. Thermal conductivity of single–crystal ZrO_2 –based solid solutions stabilized with scandium and yttrium oxides in the temperature range 50—300 K. *Physics of the Solid State*. 2018; 60(12): 2672—2677. <https://doi.org/10.1134/S1063783418120090>

Информация об авторах / Information about the authors

Агарков Дмитрий Александрович — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики твердого тела Российской академии наук, ул. Акад. Осипяна, д. 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9650-6951>; e-mail: agarkov@issp.ac.ru

Борик Михаил Александрович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9799-3720>; e-mail: borik@lst.gpi.ru

Кораблева Галина Максимовна — младший научный сотрудник, Институт физики твердого тела Российской академии наук, ул. Акад. Осипяна, д. 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6353-5753>; e-mail: eliseevagm@issp.ac.ru

Кулебякин Алексей Владимирович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9005-4795>; e-mail: kulebyakin@lst.gpu.ru

Ломонова Елена Евгеньевна — доктор техн. наук, зав. лабораторией, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6662-8808>; e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

Dmitrii A. Agarkov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, 2 Acad. Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow District 142432, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9650-6951>; e-mail: agarkov@issp.ac.ru

Mikhail A. Borik — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9799-3720>; e-mail: borik@lst.gpi.ru

Galina M. Korableva — Junior Researcher, Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, 2 Acad. Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow District 142432, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6353-5753>; e-mail: eliseevagm@issp.ac.ru

Aleksey V. Kulebyakin — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9005-4795>; e-mail: kulebyakin@lst.gpu.ru

Elena E. Lomonova — Dr. Sci. (Eng.), Head Laboratory, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6662-8808>; e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

Милович Филипп Олегович — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4327-1877>; e-mail: philippmilovich@gmail.com

Мызина Валентина Алексеевна — научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5602-9126>; e-mail: vamyzina@lst.gpi.ru

Попов Павел Аркадьевич — доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры экспериментальной и теоретической физики, Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, д. 14, Брянск, 241036, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7555-1390>; e-mail: tfbgubry@mail.ru

Табачкова Наталия Юрьевна — канд. физ.-мат. наук, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; доцент кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0169-5014>; e-mail: ntabachkova@gmail.com

Filipp O. Milovich — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4327-1877>; e-mail: philippmilovich@gmail.com

Valentina A. Myzina — Researcher, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5602-9126>; e-mail: vamyzina@lst.gpi.ru

Pavel A. Popov — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Department of Experimental and Theoretical Physics, Ivan Petrovsky Bryansk State University, 14 Bezhitskaya Str., Bryansk 241036, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7555-1390>; e-mail: tfbgubry@mail.ru

Nataliya Yu. Tabachkova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; Associate Professor of Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0169-5014>; e-mail: ntabachkova@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2022; поступила после доработки 20.05.2022; принята к публикации 31.05.2022
Received 12 April 2022; Revised 20 May 2022; Accepted 31 May 2022

* * *

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 2. С. 125—136.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-2-125-136

УДК 631; 621.315.592

Разработка мобильной автономной солнечной электростанции с использованием твердотельных гетеропереходных фотоэлементов для нужд аграрной промышленности

© 2022 г. С. Ж. Токмолдин^{1,2}, В. В. Клименов^{1,2}, Д. В. Гирин^{1,2}, Н. А. Чучвага^{1,2}✉,
К. П. Аймаганбетов^{1,2}, М. П. Кишкенебаев², С. Н. Тараканова², Н. С. Токмолдин^{1,2}

¹ ТОО «Научно–производственный центр агроинженерии»,
просп. Райымбека, д. 312, Алматы 050005, Республика Казахстан

² Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И. Сатпаева,
ул. Сатпаева, д. 22а, Алматы 050013, Республика Казахстан

✉ Автор для переписки: nikolay.chuchvaga@gmail.com

Аннотация. Методом математического моделирования был проведен расчет распределения температуры в двусторонних солнечных элементах. Установлено, что различия в конфигурациях фотоэлектрического генератора заключаются лишь в том, что в двустороннем элементе больший отток тепла идет с тыльной стороны. При этом двусторонние солнечные элементы демонстрируют повышенную генерацию электрической энергии. Проведены расчеты, которые подтверждают обоснованность выбора в пользу двусторонних фотоэлектрических преобразователей, что актуально при использовании разработанной конфигурации фотоэлектрического генератора. На основе анализа имеющихся на рынке технологий фотоэлектрического преобразования солнечной энергии в электричество, была разработана конфигурация фотоэлектрического генератора на основе двусторонних кремниевых солнечных панелей с гетеропереходом. Разработанная конфигурация представляет собой движущуюся платформу с установленной на ней фотоэлектрической системой, укомплектованной устройством сбора светового потока. Разработана двухосевая следящая система для общего случая плоского крепления солнечных модулей. Привод с диапазоном перемещения 350 мм установлен в направлении север–юг, а с диапазоном перемещения 450 мм — в направлении восток–запад. Задача заключалась в поиске нужного плеча для обеспечения симметричности и максимального угла поворота по оси. В результате были определены решения для направлений север–юг и восток–запад. Кроме того, на основе микроконтроллера была разработана принципиальная электрическая схема устройства, обеспечивающего заданный алгоритм управления солнечным трекером. Также в составе схемы имеется GPS/ГЛОНАСС модуль для получения точных координат местоположения установки и синхронизации времени.

Ключевые слова: СЭС, ИТ, аграрная промышленность, электрогенератор, фотовольтаика

Благодарность: Авторы благодарят Министерство образования и науки Республики Казахстан за финансирования проекта № AP09259279.

Для цитирования: Токмолдин С.Ж., Клименов В.В., Гирин Д.В., Чучвага Н.А., Аймаганбетов К.П., Кishкенебаев М.П., Тараканова С.Н., Токмолдин Н.С. Разработка мобильной автономной солнечной электростанции с использованием твердотельных гетеропереходных фотоэлементов для нужд аграрной промышленности. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(2): 125—136. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-125-136>

Development of a mobile autonomous solar power plant for the needs of agriculture

S. Zh. Tokmoldin^{1,2}, V. V. Klimenov^{1,2}, D. V. Girin^{1,2}, N. A. Chuchvaga^{1,2,✉},
K. P. Aimaganbetov^{1,2}, M. P. Kishkenebaev², S. N. Tarakanova², N. S. Tokmoldin^{1,2}

¹ *Scientific Production Center of Agricultural Engineering, LTD,
312 Raiymbek Ave., Almaty 050005, Republic of Kazakhstan*

² *Satbayev University,
22 Satbaev Str., Almaty 050013, Republic of Kazakhstan*

✉ Corresponding author: nikolay.chuchvaga@gmail.com

Abstract. The method of mathematical modeling was used to calculate the temperature distribution in bifacial solar cells. It has been established that the differences in the configurations of the photovoltaic generator lie only in the fact that in a double-sided element, a greater outflow of heat comes from the back side. At the same time, bifacial solar cells demonstrate increased generation of electrical energy. The calculations performed confirm the validity of the choice in favor of two-sided solar cells, which is important when using the developed configuration of a photovoltaic generator. Based on the analysis of the technologies available on the market for photovoltaic conversion of solar energy into electricity, a configuration of a photovoltaic generator based on bifacial heterojunction silicon solar panels was developed. The developed configuration is a moving platform with a photovoltaic system installed on it, equipped with a light flux collection system.

A 2-axis servo system has been developed for the general case of flat mounting of solar modules. The drive with a travel range of 350 mm is installed in the north-south direction, 450 mm — east-west. The task was to find the right shoulder to ensure symmetry and the maximum angle of rotation along the axis. As a result, solutions were determined for the north-south and east-west directions.

In addition, on the basis of a microcontroller, a circuit diagram of a device was developed that provides a given control algorithm for a solar tracker. Also, the scheme includes a GPS/GLONASS module to obtain the exact coordinates of the installation location and time synchronization.

Keywords: SES, HIT, agrarian industry, electric generator, photovoltaic

Acknowledgments: The Authors are grateful to the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for project funding, No. AP09259279.

For citation: Tokmoldin S.Zh., Klimenov V.V., Girin D.V., Chuchvaga N.A., Aimaganbetov K.P., Kishkenebaev M.P., Tarakanova S.N., Tokmoldin N.S. Development of a mobile autonomous solar power plant for the needs of agriculture. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 125—136. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-125-136>

Введение

Интеграция энергетики и земли усиливается как в развитых, так и в развивающихся странах. Социальные проблемы, такие как последствия изменения климата, необходимость увеличения чистой энергии и сокращения выбросов, а также быстрый рост населения и экономики вызвали дополнительные потребности в продуктах питания, воде и энергии. Общий рост возобновляемых источников энергии (ветер, солнце, геотермальная энергия, энергия биомассы, гидроэнергия) и их новый потенциал использования в сельском хозяйстве направлены на решение этих проблем. Глобальные соглашения, например, Парижское соглашение 2015 г., наряду с необходимостью перехода к низкоуглеродной экономике и сокращения глобальных выбросов CO₂, обусловили рост использования возобновляемых источников энергии. Эти источники заменяют или дополняют существующие источники энергии и питают ключевые секторы экономики в развивающихся странах. Так, в Индии мощность возобновляемых источников электроэнергии удвоится с 2016 по 2022 гг. [1, 2].

Фотогальваническая (PV) и ветровая энергия уже обеспечивают 90 % роста мощности в Индии за счет снижения затрат. Кроме того, возобновляемые источники энергии ежегодно демонстрируют рекордный рост в других странах как в Северном, так и в Южном полушариях (IEA 2017). В Иордании, например, согласно Плану национальной энергетической стратегии, доля возобновляемых источников энергии в общем объеме энергоснабжения достигает 28,4 %. Водный сектор является одним из основных потребителей энергии в Иордании: 15 % общего потребления энергии в стране используется для перекачки воды. Таким образом, сектор ориентирован на использование возобновляемых источников энергии и повышение энергоэффективности (Министерство водного хозяйства и ирригации, 2016а). Такие сектора, как сельское хозяйство и водоснабжение, выиграют от возобновляемых источников энергии, поскольку они могут заменить существующие источники энергии и сделать относительно дешевую энергию доступной для использования в различных целях в сельском хозяйстве: нагрев воды, водозабор, сушка урожая, измельчение зерна, отопление теплиц, освещение объектов и т. д. [1, 2].

Динамичный рост доли энергии фотоэлектрических систем в энергетическом балансе многих стран обусловлен такими их преимуществами, как отсутствие загрязнения окружающей среды и других вредных последствий для экологии. Кроме того, не создается шум, а солнечная энергия преобразуется непосредственно в электричество [3].

Развитие ресурсного потенциала за счет увеличения доли возобновляемой энергии и перехода к альтернативным источникам энергии — это одна из важнейших задач, стоящих перед Республикой Казахстан. В аграрном секторе республики числится порядка 222 тыс. крестьянских и фермерских хозяйств, 1659 производственных сельскохозяйственных кооперативов, 7709 хозяйственных товариществ различных форм и акционерных обществ.

Фермерские хозяйства, удаленные от центральных коммуникаций, испытывают дефицит электроэнергии. Большое потребление энергии приходится на производственное и охранное освещение, бытовые электроприборы, электрооборудование для механизированных работ.

Развитие концентраторной солнечной энергетики началось еще в 70-х годах XX в. [4]. И сегодня концентраторные системы показывают одни из самых высоких КПД в фотоэнергетике [5]. Развитие концентраторных систем может позволить уменьшить потребность в полупроводниковых материалах [6]. То есть стоимость фотоэлементов становится менее значительна, так как она нивелируется эффективностью фотовольтаических преобразователей [7—9].

На основе анализа имеющихся на рынке технологий фотоэлектрического преобразования солнечной энергии в электричество была разработана конфигурация фотоэлектрического генератора на базе двусторонних кремниевых солнечных панелей с гетеропереходом. Выбор этого класса солнечных панелей определяется анализом эффективности солнечных систем, проводимым группой под руководством М. Грина [10, 11]. Такие солнечные модули объединяют в себе преимущества как аморфного, так и кристаллического кремния для получения высокой эффективности преобразования солнечной энергии (~25 % на элементах) при использовании меньшего количества кремния и пониженных температур процесса изготовления, не превышающих 200—250 °C [12, 13]. Несмотря на то, что продукты на основе многопереходных фотоэлементов показывают рекордные результаты эффективности [14—17], они обладают достаточно большой ценой из-за сложности технологических процессов и дороговизны используемых материалов. Альтернативным вариантом для солнечных модулей, используемых в современных фотоэлектрических генераторах, могут служить солнечные модули на основе монокристаллов кремния (Si) или арсенида галлия (GaAs), а также тонких пленок (CIGS) [18—20]. Однако для фотовольтаики широкого потребления наиболее подходящей альтернативой по критерию «цена/качество» остаются фотоэлементы на основе кремния с гетеропереходом [21, 22].

Методика эксперимента и обсуждение результатов

Основной характеристикой, описывающей концентраторы солнечного излучения, является коэффициент концентрации, который определяется как отношение средней плотности сконцентрированного излучения к плотности потока света, падающего нормально на отражающую поверхность. Концентрирующая способность систем определяется геометрией концентратора и угловым радиусом солнечного диска, а также отражательной способностью зеркальной поверхности. Высокопотенциальные системы концентрации обычно имеют конфигурацию, близкую к форме поверхностей вращения второго порядка — параболоида, эллипсоида, гиперboloида или полусферы. В этом

случае может быть достигнута плотность энергии излучения, многократно превышающая солнечную постоянную [23].

Разработанная нашей командой конфигурация представляет собой движущуюся платформу с установленной на ней фотоэлектрической системой, укомплектованной системой сбора светового потока. С целью разработки оптимальной конфигурации фотоэлектрического генератора рассматривали различные технологии изготовления представленных на рынке солнечных элементов и сборки солнечных модулей, включая кремниевые диффузионные и кремниевые солнечные элементы с гетеропереходом, односторонние и двусторонние солнечные модули. На основе анализа современного уровня фотоэлектрической промышленности наиболее перспективной с точки зрения эффектив-

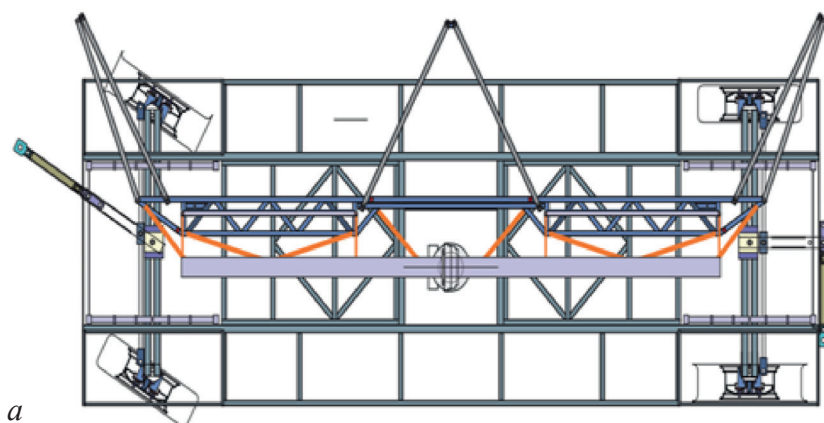
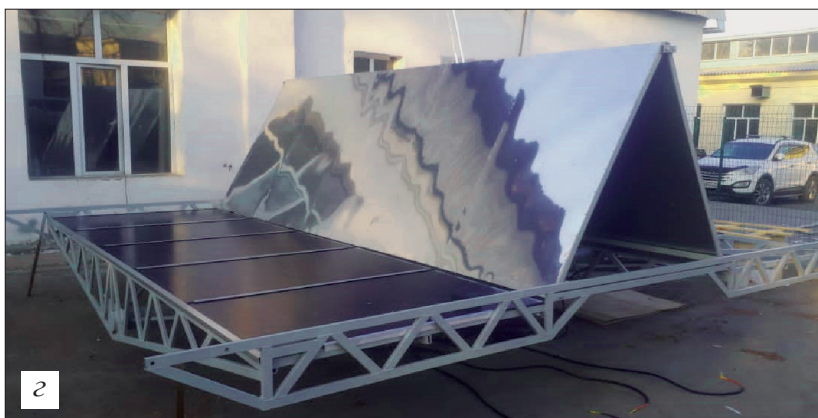


Рис. 1. Конфигурация светособирающей системы мобильного фотоэлектрического генератора на основе современных солнечных панелей: а — общий схематический вид; б — фотоэлектрический генератор в развернутом виде; в, г — этапы сборки конструкции

Fig. 1. Configuration of light-collecting system for mobile photovoltaic converter on the basis of advanced solar cells: (a) general appearance, (b) photoelectric converter in expanded condition, (b, r) system assembly steps



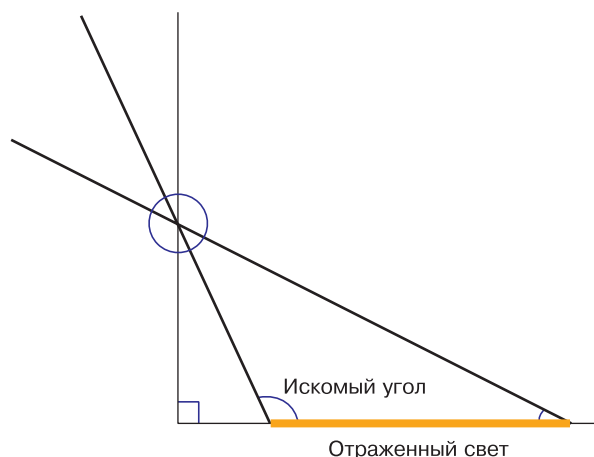


Рис. 2. Геометрическая интерпретация задачи
Fig. 2. Geometrical interpretation of problem

ности преобразования энергии, простоты технологического процесса и выработки электроэнергии в реальных условиях является комбинация кремниевых солнечных гетеропереходных элементов и двусторонних солнечных модулей.

Для создания высокоэффективной солнечной электростанции была разработана несущая конструкция, позволяющая монтировать 10 фотоэлектрических панелей размером $1670 \times 1000 \text{ мм}^2$, а также 20 светоотражающих поверхностей из анодированного алюминия с коэффициентом отражения более 0,94, для увеличения количества солнечного света, падающего на фотоэлектрические панели. Разработанная электростанция также оснащена силовыми шаговыми сервоприводами, вращающими светособирающую систему вокруг горизонтальной и вертикальной осей, для постоянного перпендикулярного положения относительно солнца с целью выработки максимально возможного количества энергии.

Одним из важнейших модулей фотоэлектрического генератора является концентраторная светособирающая система. Светособирающая система (рис. 1) представляет собой систему зеркал, расположенных под оптимальным углом к направлению светового потока и отражающих солнечное излучение на солнечную панель, смонтированную перпендикулярно к исходному световому потоку. В такой конфигурации правильный выбор оптимального отражающего материала позволяет избавиться от инфракрасной части солнечного спектра, приводящей, в основном, к нагреву рабочей поверхности модуля. Светособирающая система представляет собой конструкцию из прямоугольного профиля размером $40 \times 20 \times 2 \text{ мм}^3$. Размеры светособирающей системы составляют $1120 \times 2100 \times 1700 \text{ мм}^3$.

Одной из задач работы является расчет оптимальных углов, под которыми будут установлены отражающие покрытия относительно солнечной панели. Для того, чтобы посчитать оптимальный

угол расположения отражающих поверхностей (зеркал), необходимо найти количество света, падающее на солнечную панель от каждого зеркала в зависимости от искомого угла. Для решения поставленной задачи начальные условия были выбраны таким образом, что задача превратилась в геометрическую, где нужно найти сторону треугольника (рис. 2). В данной задаче длины зеркал и длина модуля равны между собой.

Расчеты показали, что искомая сторона треугольника выражается следующей функцией:

$$y^2(\text{tg}^2(a) - 1 + 2y \cos(a) - 1 = 0, \quad (1)$$

где y — функция, описывающая отраженный свет; a — угол наклона зеркала к солнечному модулю.

Откуда по теореме Виета можно найти решения и построить график функции. Найти решения уравнения можно из системы

$$\begin{cases} y_1 + y_2 = -\frac{2\cos(a)}{\text{tg}^2(a) - 1}, \\ y_1 y_2 = \frac{1}{1 - \text{tg}^2(a)}. \end{cases} \quad (2)$$

Решение системы уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{1}{-1 + 2\sin^2(a)} \times \\ &\times \left[\frac{\cos^3(a) \mp \sqrt{\cos^6(a) + 3\sin^3(a) - 1 - 2\sin^4(a)}}{-1 + 2\sin^2(a)} - \right. \\ &\left. - \frac{2\sin^2(a) \left(\cos^3(a) \mp \sqrt{\cos^6(a) + 3\sin^3(a) - 1 - 2\sin^4(a)} \right)}{-1 + 2\sin^2(a)} \right] + \\ &+ \frac{2\cos(a)\sin^2(a) - 2\cos(a)}{-1 + 2\sin^2(a)}; \\ y_2 &= \frac{\cos^3(a) \mp \sqrt{\cos^6(a) + 3\sin^3(a) - 1 - 2\sin^4(a)}}{-1 + 2\sin^2(a)}. \end{aligned}$$

Графическое решение имеет вид, представленный на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что решения представляют собой серию кривых подобных форм. Нас интересует область от 0 до π (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что значение функции уходит в бесконечность при угле a в 0,785 рад, что соответствует 45° . То есть свет отражается с обратной стороны треугольника параллельно искомой стороне, но в реальности мы такой случай не рассматриваем. Но так как нас интересуют угол наклона зеркала от 90° и выше, то мы будем рассматривать случай в диапазоне от 90 до 180° . Из решений уравнения (1) и графиков (см. рис. 3 и 4) видно, что y_1 уже вклю-

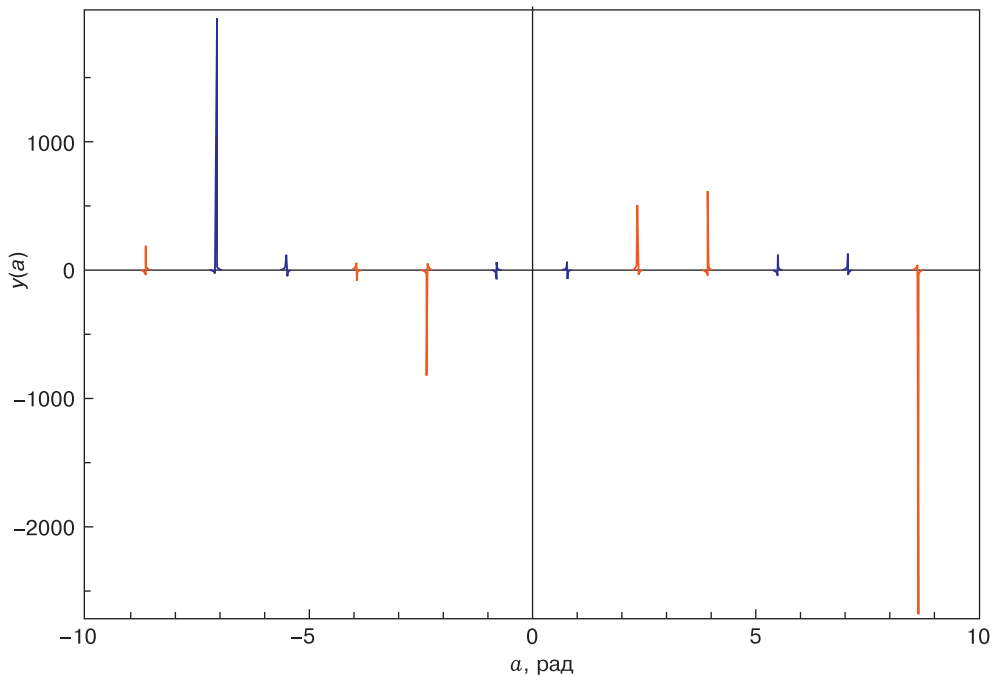
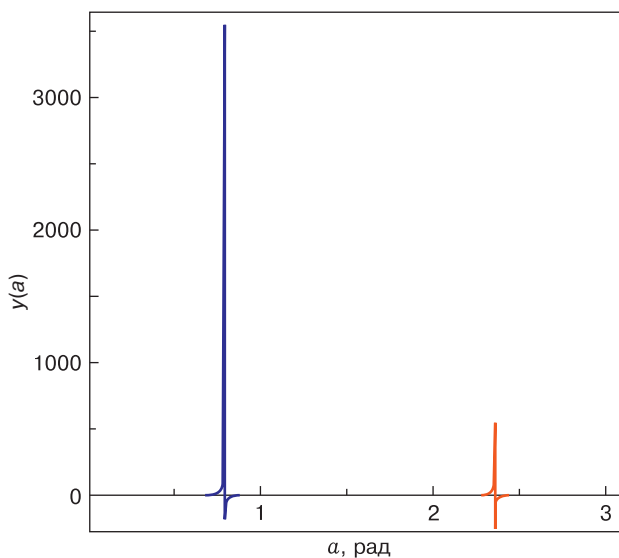


Рис. 3. Графическое решение уравнения (1)

Fig. 3. Graphical solution of Eq. (1)

Рис. 4. Графическое решение уравнения (1) на промежутке от 0 до π Fig. 4. Graphical solution of Eq. (1) for the range of 0 to π

чае в себя решения y_2 , но y_2 — это решения на рассматриваемой нами области. Поэтому само решение сводится к рассмотрению функции y_2 :

$$y_2 = \frac{\cos^3(a) - \sqrt{\cos^6(a) + 3\sin^3(a) - 1 - 2\sin^4(a)}}{-1 + 2\sin^2(a)}. \quad (3)$$

Из рис. 5 видно, что значение функции начинает увеличиваться от значения угла 90° и при значении угла в 2,355 рад, т. е. в 135° уходит в бесконечность. Часть графика (см. рис. 5), расположенная ниже оси абсцисс, показывает, что при угле больше 135° сторона треугольника, соответствующая отраженным лучам света, пересекается с основанием треугольника слева. Этот случай мы также

не рассматриваем, так как реально свет отражается лишь в одну сторону — вправо (см. рис. 2). Поэтому определим область искомых значений угла от 90° до 135° и функции от 0.

Край пятна отраженного света от края зеркала, расположенного ближе к солнечному модулю, будет менять положение в геометрическом пространстве медленнее, чем край пятна, отраженный от дальней точки стороны зеркала. Поэтому скорость уменьшения засвеченной области будет определяться именно тем, с какой скоростью будет изменяться положение пятна, отраженного от дальней точки стороны зеркала. Следовательно, скорость уменьшения засвеченной области будет совпадать со скоростью роста функции от 0 до 1.

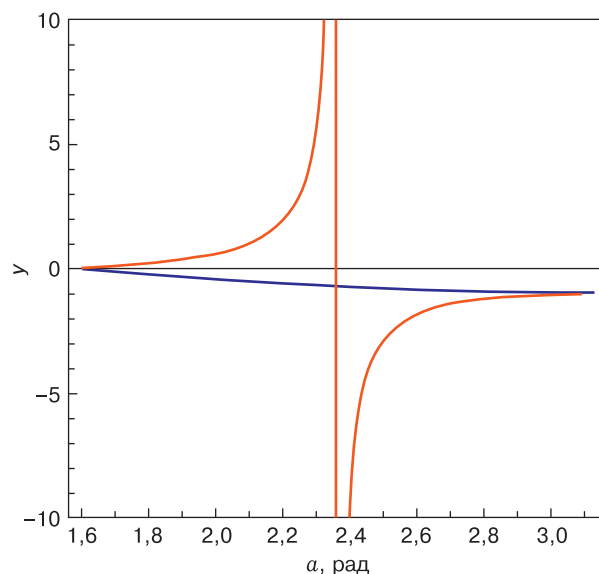


Рис. 5. Графическое решение уравнения (3)

Fig. 5. Graphical solution of Eq. (3)

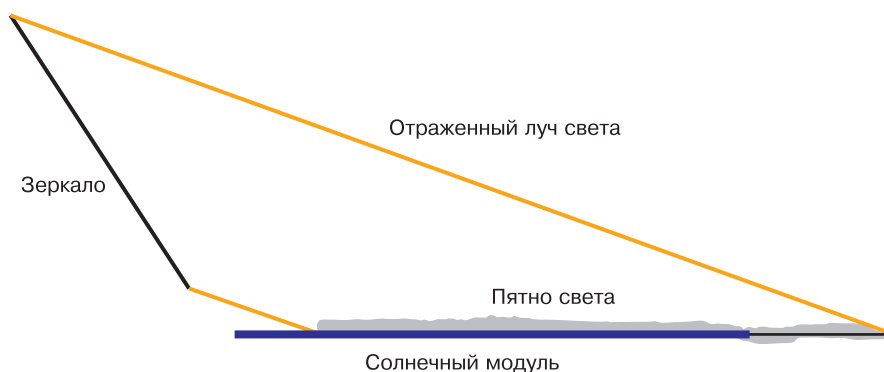


Рис. 6. Ход отраженных лучей от зеркала, относительно солнечного модуля
Fig. 6. Reflected light beam path from mirror relative to solar cell module

Ввиду симметричности функции искомое выражение будет удовлетворять функции

$$f(a) = -y_2(a - (2,093 - 1,57)) + 10.$$

Поэтому искомая функция будет иметь вид $y(a) + f(a)$ (рис. 7).

Решение на рис. 7 приведено для случая с двумя симметричными зеркалами. Искомый оптимальный угол составляет 2,093 рад, что соответствует 120° . Как видно из рис. 7, увеличение количества отраженного света начинается с положения угла более чем 90° и продолжается до 120° . Затем начинается уменьшение количества отраженного света на солнечной панели.

Были выбраны фотоэлектрические панели SW PREMIUM PLUS HJT 310 — двусторонние солнечные модули, способные при нормальных условиях вырабатывать до 310 Вт электрической энергии (работа была сделана в 2019–2020 годах, на сегодняшний день, возможно мы бы рассматривали панели от 400 Вт). Так как планировалось использование двусторонних панелей, расчетная выработка одной панели могла вырасти до 403 Вт, для случая 30 % альбедо. А также до 582 Вт, исходя из расчетных данных, с учетом светособирающей системы (без учета альбедо). При установке 10 панелей общая мощность электростанции могла достигать 5,8 кВт (6,7 кВт с учетом альбедо). Поэтому для такой конфигурации достаточно использовать инвертор, способный преобразовывать 7 кВт электрической энергии.

Помимо высокой мощности электростанции, проблемы в подборе инвертора добавляли выходные характеристики панелей:

- V_{mpp} (максимальное выходное рабочее напряжение) — 36,1 В;
- I_{mpp} (максимальный выходной рабочий ток), который при условии двойной засветки мог возрасти до 8,6—17,2 А.

Естественно, при соединении 10 панелей последовательно рабочее напряжение инвертора

должно достигать 361 В (без учета альбедо). При мощности в 7 кВт на рынке присутствуют модели только дорогостоящих инверторов западных компаний, например SMA. Кроме того, такие инверторы, как правило, бывают или прямого подключения к сети, или только к накопительным батареям. Проект планировался как полностью автономная электростанция с возможностью одновременно прямой подачи переменного напряжения в сеть и работы с аккумуляторными батареями, поэтому характеристики таких инверторов нам не подошли, да и стоимость данных инверторов начиналась бы от 12 тыс. долл. США. С учетом параметров разрабатываемой установки были рассмотрены несколько вариантов соединения панелей (ниже приведены расчеты без учета альбедо):

- 2 параллельных стринга по 5 панелей, напряжение до 181 В, ток до 34,4 А;
- 3 параллельных стринга по 3 панели (один модуль в запасе), напряжение до 108,5 В, ток до 51,6 А, максимальная мощность электростанции падает до 5,26 кВт.

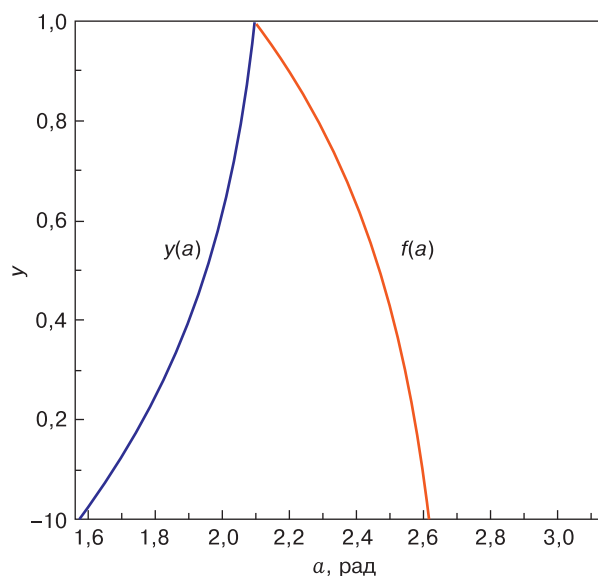


Рис. 7. График искомой функции
Fig. 7. Graph of sought function

Ассиметричные способы подключения (например, 2 параллельных стринга по 4 и 6 панелей, соответственно) применяются на практике, однако, в основном, для их применения используется или инвертор с двумя отдельными контактами, или 2 инвертора.

После исследования рынка выбор был сделан в пользу инвертора MUST Power PV3500 PRO 8K с возможностью одновременной работы напрямую с сетью переменного тока и аккумуляторными батареями. Максимальное входное напряжение от фотоэлектрических модулей составляет 145 В, а ток — до 100 А. Таким образом, была выбрана следующая схема подключения: 3 параллельных стринга по 3 панели, с одной запасной панелью.

Для тестирования фотоэлектрических панелей был разработан, собран и запущен светодиодный солнечный имитатор. Особенностью конструкции имитатора, является возможность тестирования как стандартных фотоэлектрических панелей, так и двусторонних модулей.

Требование к разрабатываемой системе — получение точных результатов измерений при различных условиях засветки. Каретка, на которую установлен прототип фотоэлектрического генератора, может передвигаться внутри каркаса имитатора. Это позволяет снимать характеристики модулей или системы как при интенсивности излучения «1 Солнце», так и при большем или меньшем по отношению к ней уровнях излучения.

В качестве источника питания для испытания фотоэлектрического генератора используется прибор КЕРСО ВОР 50–20МГ с максимальной регулируемой мощностью до 1 кВт. Приборы серии КЕРКО ВОР — это программируемые устройства, выполняющие функции регулируемого источника питания и потребителя (нагрузки). Такие свойства источника питания и нагрузки позволяют моделировать испытания фотоэлектрических систем в действительных условиях среды. Такой подход позволяет измерять как эффективные электрические характеристики фотоэлектрических систем, так и характеристики, полученные в лабораторных условиях.

Для достижения наибольшей эффективности солнечной панели требуется правильный подбор сопротивления нагрузки. Для этого фотоэлектрические панели не подключают напрямую к нагрузке, а используют контроллер управления фотоэлектрическими системами, обеспечивающий оптимальный режим работы панелей.

Измерительная система в составе регулируемого источника питания и светодиодного имитатора дает возможность подбора необходимых условий и контроллеров для оптимальной работы фотоэлектрических панелей. Регулируемый источник питания позволяет не только получать

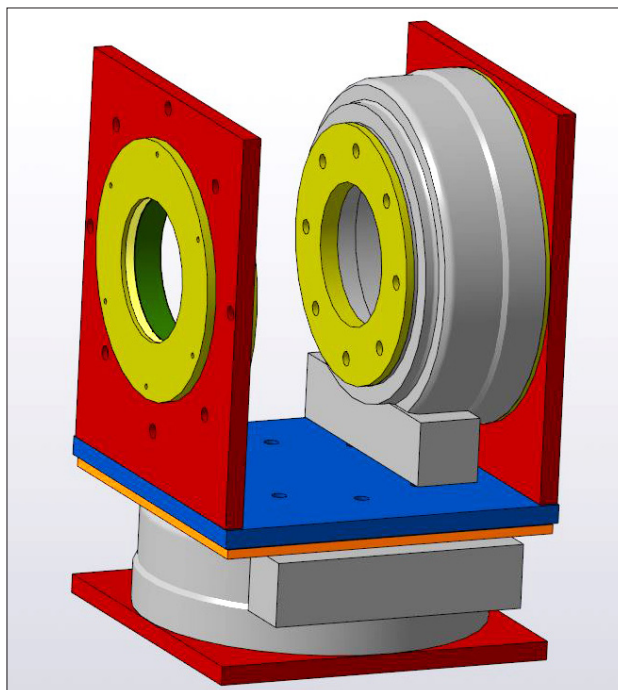


Рис. 8. Редуктор с шаговым двигателем SE9

Fig. 8. SE9 stepper motor drive

вольт-амперные характеристики испытываемых модулей, но и создавать экстремальные условия работы путем изменения нагрузок и возможностью создавать резкие скачки встречного напряжения, а светодиодный имитатор, дает возможность имитировать как низкую засветку модуля, так и превышающую интенсивность в «1 Солнце». Для обработки полученных данных используется ПО LabVIEW.

Для натурных испытаний фотоэлектрического генератора был проведен расчет ветровой нагрузки для изготавливаемых электрогенераторов. Выполняли следующие расчеты: сбор нагрузок, оценка частот собственных колебаний конструкции, стойки на прочность, приближенный расчет болтов-креплений стойки на прочность. Все расчеты были оформлены в виде скрипта формата «.xlsx». При расчете ветровой нагрузки, используя оформленный скрипт в формате «.xlsx», можно для качественного монтажа фотоэлектрического генератора, дать рекомендации фермерам по направлению системы относительно ветра и установки волнорезов. Эти расчеты в данной работе не приводятся, так как они сделаны по общеизвестным принятым методикам и научного интереса не представляют.

Соединительный кабель постоянного тока модулей и инвертора подбирался из расчета не более 4 А на 1 мм² сечения провода. Был выбран специальный кабель для наружного монтажа в стекловолоконной изоляции с сечением проводника 16 мм². При максимально возможной силе тока в 51,6 А, на 1 мм² сечения проводника приходилось бы

не более 3,23 А тока. В этом случае потеря напряжения на 100 м кабеля составила бы максимум 11 %, что считается отличным результатом при таких нагрузках.

При выборе емкости аккумуляторных батарей было применено лишь одно условие: суммарная емкость должна иметь возможность поддерживать автономность электростанции на протяжении 24 ч. Было решено подобрать емкость аккумуляторов из расчета потребления энергии целевым потребителем — фермером или чабаном. Всего было приобретено 8 гелиевых аккумуляторов MUST емкостью 250 А · ч каждый.

В качестве силовых сервоприводов выбор пал на редуктор с шаговым двигателем SE9 (рис. 8), крутящий момент которого достигает 6,5 кН · м, а момент стационарного удерживания 33,9 кН · м.

В конструкции генератора используется двухосевая следящая система для общего случая плоского крепления солнечных модулей. Привод с диапазоном перемещения 350 мм установлен в направлении север–юг, 450 мм — восток–запад. Задача заключалась в поиске нужного плеча для обеспечения симметричности и максимального угла поворота по оси. В результате были определены решения для направлений север–юг и восток–запад.

Кроме того, применяется принципиальная электрическая схема устройства, обеспечивающего заданный алгоритм управления солнечным трекером. Также, в составе схемы имеется GPS/ГЛОНАСС модуль для получения точных координат местоположения установки и синхронизации времени.

Заключение

Разработана и изготовлена конструкция, которая представляет собой систему зеркал, расположенных под оптимальным углом к направлению светового потока и отражающих солнечное излучение на солнечную панель, которая установлена перпендикулярно к исходному световому потоку. Математическим методом найден оптимальный угол наклона отражающей поверхности для предложенной схемы светособирающей концентраторной системы. Искомый оптимальный угол составил 2,093 рад, что соответствует 120°. Затем начинает-

ся уменьшение количества отраженного света на солнечной панели.

Создана двухосевая следящая система для общего случая плоского крепления солнечных модулей. Привод с диапазоном перемещения 350 мм установлен в направлении север–юг, 450 мм — восток–запад. Задача заключалась в поиске нужного плеча для обеспечения симметричности и максимального угла поворота по оси. В результате были определены решения для направлений север–юг и восток–запад.

На основе микроконтроллера разработана принципиальная электрическая схема устройства, обеспечивающего заданный алгоритм управления солнечным трекером. В составе схемы имеется GPS/ГЛОНАСС модуль для получения точных координат местоположения установки и синхронизации времени.

Другим вариантом, который сейчас реализуется нашей группой, является стационарная мобильная электростанция. Мобильная электростанция на основе солнечной энергии позволяет оперативно перемещать при передислокациях отары внутри секторов огороженных пастбищ. Будет полностью укомплектована и готова к эксплуатации. Конструкция трансформируемая, комплекты универсальны, легко и быстро устанавливаются там, где необходимо. Электрические компоненты электростанции готовы к работе, находятся в собранном виде. Аккумуляторные батареи (АБ) и блок управления (контроллер заряда и напряжения) интегрированы в контейнер, все розетки удобно расположены на его передней панели. В рабочую конфигурацию выходного контура входит бензиновый генератор, который включается в исключительных случаях. Мощность фотоэлектрических преобразователей станции будут обоснованы, исходя от нагрузки. От электростанции будут работать приводы водоподъемных насосов, системы видеонаблюдения, электроосвещение, механические устройства — измельчители, кормодробилки и др. Все электрооборудование будет смонтировано в защищенном всепогодном контейнере, сами солнечные батареи будут расположены над контейнером. Новизной такой работы является, то, что впервые в Казахстане будут применены элементы «умного дома» для нужд аграрной промышленности.

Библиографический список

1. Энергетика Иордании. EES EAEC. Мировая энергетика. <https://www.eeseaec.org/energetika-stranmira/energetika-iordanii> (дата обращения: 17.05.2022).
2. Al-Saidi M., Lahham N. Solar energy farming as a development innovation for vulnerable water basins. *Development in Practice*. 2019; 29(5): 619—634. <https://doi.org/10.1080/09614524.2019.1600659>
3. Majewski J., Szymanek M. Technical, economic and legal conditions of the development of photovoltaic generation in Poland. *Acta Energetica*. 2012; 2(11): 21—26.
4. Swanson R.M. The promise of concentrators. *Progress in Photovoltaics: Research and Application*. 2000; 8(1): 93—104. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-159x\(200001/02\)8:13.0.co](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-159x(200001/02)8:13.0.co)

5. Photovoltaic device performance calibration services. <https://pvdpc.nrel.gov/> (дата обращения: 22.08.2019).
6. Андреев В.М. Концентраторная солнечная фото-энергетика. Альтернативная энергетика и экология (ISJAE). 2012; (5–6): 40–44.
7. Алфёров Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фото-энергетики. *Физика и техника полупроводников*. 2004; 38(8): 937–948.
8. Andreev V.M., Grilikhes V.A., Rummyantsev V.D. Photovoltaic conversion of concentrated sunlight. John Wiley & Sons Ltd; 1997. 312 p.
9. Andreev V.M., Khvostikov V.P., Rummyantsev V.D., Paleeva E.V., Shvarts M.Z., Algora C. Technical digest of the international PVSEC–11. *Proc. of the 24th Linear Accelerator Meeting*. Japan, Sapporo. July 7–9, 1999. 147 p.
10. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. Solar cell efficiency tables (version 42). *Progress in Photovoltaics*. 2013; 21(5): 827–837. <https://doi.org/10.1002/pip.2404>
11. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. Solar cell efficiency tables (version 43). *Progress in Photovoltaics*. 2014; 22(1): 1–9. <https://doi.org/10.1002/pip.2452>
12. Sawada T., Terada N., Tsuge S., Baba T., Takahama T., Wakisaka K., Tsuda S., Nakano S. High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell. *Proc. of 1994 IEEE 1st World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion – WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC)*. Waikoloa, HI, USA. 5–9 Dec., 1994. USA: IEEE; 1994: 1219–1226. <https://doi.org/10.1109/WCPEC.1994.519952>
13. Yamamoto K. 25.1% efficiency Cu metallized heterojunction crystalline Si solar cell. *25th Int. Photovoltaic Sc. and Eng. Conf.* Busan, Korea. November, 2015.
14. Dimroth F., Tibbits T., Niemeyer M., Predan F., Beutel P., Karcher C., Oliva E., Siefer G., Lackner D., Fus-Kailuweit P., Bett A., Krause R., Drazek C., Guiot E., Wasselin J., Tauzin A., Signamarcheix T. Four-junction wafer-bonded concentrator solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2016; 6(1): 343–349. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2501729>
15. Geisz J.F., Steiner M.A., Jain N., Schulte K., France R., McMahon W., Perl E., Friedman D. Building a six-junction inverted metamorphic concentrator solar cell. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2018; 8(2): 626–632. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2778567>
16. Dimroth F., Tibbits T., Niemeyer M., et al. Four-junction wafer-bonded concentrator solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2016; 6(1): 343–349. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2501729>
17. Sharp develops concentrator solar cell with world's highest conversion efficiency of 43.5%: Achieved with concentrator triple-junction compound solar cell. Press release Sharp Corporation. May 31, 2012. <http://sharp-world.com/corporate/news/120531.html>
18. Slade A., Garboushian V. 27.6% efficient silicon concentrator cell for mass production. *Techn. Digest. 15th Inter. Photovoltaic Sc. and Eng. Conf.* Beijing, October 11–13, 2005; 701 p. https://www.researchgate.net/publication/267779112_276_Efficient_Silicon_Concentrator_Solar_Cells_for_Mass_Production
19. Ward J.S., Ramanathan K., Hasoon F.S., Coutts T.J., Keane J., Contreras M.A., Moriarty T., Noufi R.A. 21.5% efficient Cu (In,Ga) Se₂ thin-film concentrator solar cell. *Progress in Photovoltaics Research and Application*. 2002; 10(1): 41–46. <https://doi.org/10.1002/pip.424>
20. Chiang C.J., Richards E.H. A twenty percent efficient photovoltaic concentrator module. *Proc. IEEE Conf. on Photovoltaic Specialists*. Kissimmee, FL, USA. 21–25 May, 1990. IEEE; 1990: 861–863. <https://doi.org/10.1109/PVSC.1990.111743>
21. Yoshikawa K., Kawasaki H., Yoshida W., Irie T., Konishi K., Nakano K., Uto T., Adachi D., Kanematsu M., Uzu H., Yamamoto K. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*. 2017; 2(5): 17032. <https://doi.org/10.1038/NENERGY.2017.32>
22. Токмолдин Н.С., Чучвага Н.А., Вербицкий В.Н., Териуков Е.И., Титов А.С., Токмолдин С.Ж., Жолдыбаев К.С. Использование солнечных элементов с двусторонней контактной сеткой в условиях Казахстана. *Журнал технической физики*. 2017; 87(12): 1879–1883. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.12.45213.2274>
23. López A.L., Andreev V.M. (eds.). Silicon concentrator solar cells. In: Concentrator photovoltaics. Vol. 130. Springer series in optical sciences. Heidelberg, Berlin: Springer; 2007: 51–66. https://doi.org/10.1007/978-3-540-68798-6_3

References

1. Energy Jordan. EES EAEC. World Energy. <https://www.eeseaec.org/energetika-stran-mira/energetika-jordanii> (accessed on 17.05.2022).
2. Al-Saidi M., Lahham N. Solar energy farming as a development innovation for vulnerable water basins. *Development in Practice*. 2019; 29(5): 619–634. <https://doi.org/10.1080/09614524.2019.1600659>
3. Majewski J., Szymanek M. Technical, economic and legal conditions of the development of photovoltaic generation in Poland. *Acta Energetica*. 2012; 2(11): 21–26.
4. Swanson R.M. The promise of concentrators. *Progress in Photovoltaics: Research and Application*. 2000; 8(1): 93–104. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-159x\(200001/02\)8:13.0.co](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-159x(200001/02)8:13.0.co)
5. Photovoltaic device performance calibration services. <https://pvdpc.nrel.gov/> (accessed on 22.08.2019).
6. Andreev V.M. Concentrator solar photovoltaics. *Alternativnaâ energetika i èkologîâ = Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*. 2012; (5–6): 40–44. (In Russ.)
7. Alferov Zh.I., Andreev V.M., Rummyantsev V.D. Solar photovoltaics: trends and prospects. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Physics and Technology of Semiconductors*. 2004; 38(8): 937–948. (In Russ.)
8. Andreev V.M., Grilikhes V.A., Rummyantsev V.D. Photovoltaic conversion of concentrated sunlight. John Wiley & Sons Ltd; 1997. 312 p.
9. Andreev V.M., Khvostikov V.P., Rummyantsev V.D., Paleeva E.V., Shvarts M.Z., Algora C. *Proc. of the 24th Linear Accelerator Meeting*. Japan, Sapporo. July 7–9, 1999. 147 p.
10. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. Solar cell efficiency tables (version 42). *Progress in Photovoltaics*. 2013; 21(5): 827–837. <https://doi.org/10.1002/pip.2404>

11. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. Solar cell efficiency tables (version 43). *Progress in Photovoltaics*. 2014; 22(1): 1—9. <https://doi.org/10.1002/pip.2452>
12. Sawada T., Terada N., Tsuge S., Baba T., Takahama T., Wakisaka K., Tsuda S., Nakano S. High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell. *Proc. of 1994 IEEE 1st World Conf. on Photovoltaic En. Conversion – WCPEC (A Joint Conf. of PVSC, PVSEC and PSEC)*. Waikoloa, HI, USA. 5–9 Dec., 1994. USA: IEEE; 1994: 1219—1226. <https://doi.org/10.1109/WCPEC.1994.519952>
13. Yamamoto K. 25.1% efficiency Cu metallized heterojunction crystalline Si solar cell. *25th Int. Photovoltaic Sc. and Eng. Conf.* Busan, Korea. November, 2015.
14. Dimroth F., Tibbits T., Niemeyer M., Predan F., Beutel P., Karcher C., Oliva E., Siefert G., Lackner D., Fus-Kailuweit P., Bett A., Krause R., Drazek C., Guiot E., Wasselin J., Tauzin A., Signamarcheix T. Four-junction wafer-bonded concentrator solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2015; 6(1): 343—349. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7356148>
15. Geisz JF, Steiner MA, Jain N, Schulte K., France R., McMahon W., Perl E., Friedman D. Building a six-junction inverted metamorphic concentrator solar cell. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2018; 8(2): 626—632. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2778567>
16. Dimroth F, Tibbits TND, Niemeyer M, et al. Four-junction wafer-bonded concentrator solar cells. *IEEE J Photovolt.* January, 2016; 6(1): 343—349. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2501729>
17. Sharp develops concentrator solar cell with world's highest conversion efficiency of 43.5%: Achieved with concentrator triple-junction compound solar cell. Press release Sharp Corporation. May 31, 2012. <http://sharp-world.com/corporate/news/120531.html>
18. Slade A., Garboushian V. 27.6% efficient silicon concentrator cell for mass production. *Techn. Digest. 15th Inter. Photovoltaic Sc. and Eng. Conf.* Beijing, October 11–13; 2005. 701 p. https://www.researchgate.net/publication/267779112_276_Efficient_Silicon_Concentrator_Solar_Cells_for_Mass_Production
19. Ward J.S., Ramanathan K., Hasoon F.S., Coutts T.J., Keane J., Contreras M.A., Moriarty T., Noufi R.A. 21.5% efficient Cu (In,Ga) Se₂ thin-film concentrator solar cell. *Progress in Photovoltaics Research and Application*. 2002; 10(1): 41—46. <https://doi.org/10.1002/pip.424>
20. Chiang C.J., Richards E.H. A twenty percent efficient photovoltaic concentrator module. *Proc. IEEE Conf. on Photovoltaic Specialists*. Kissimmee, FL, USA. 21–25 May, 1990. IEEE: 861—863. <https://doi.org/10.1109/PVSC.1990.111743>
21. Yoshikawa K., Kawasaki H., Yoshida W., Irie T., Konishi K., Nakano K., Uto T., Adachi D., Kanematsu M., Uzu H., Yamamoto K. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*. 2017; 2(5): 17032. <https://doi.org/10.1038/NENERGY.2017.32>
22. Tokmoldin N.S., Chuchvaga N.A., Zholdybayev K.S., Terukov E.I., Tokmoldin S.Z., Verbitskii V.N., Titov A.S. The use of solar cells with a bifacial contact grid under the conditions of Kazakhstan. *Technical Physics*. 2017; 62(12): 1877—1881. <https://doi.org/10.1134/S106378421712026X>
23. López A.L., Andreev V.M. (eds.). Silicon concentrator solar cells. In: *Concentrator photovoltaics*. Vol. 130. Springer series in optical sciences. Heidelberg, Berlin: Springer; 2007: 51—66. https://doi.org/10.1007/978-3-540-68798-6_3

Информация об авторах / Information about the authors

Токмолдин Серекбол Жарылгапович — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник; ТОО «Научно-производственный центр агроинженерии», просп. Райымбека, д. 312, Алматы, 050005, Республика Казахстан; Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, ТОО «Физико-технический институт», ул. Сатпаева, д. 22а, Алматы, 050013, Республика Казахстан; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0633-4733>; e-mail: stokmoldin@mail.ru

Клименов Василий Васильевич — главный технолог; ТОО «Научно-производственный центр агроинженерии», просп. Райымбека, д. 312, Алматы, 050005, Республика Казахстан; Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, ТОО «Физико-технический институт», ул. Сатпаева, д. 22а, Алматы, 050013, Республика Казахстан; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6836-3033>; e-mail: vasyly_vasyly@mail.ru

Гирин Дмитрий Вадимович — младший научный сотрудник; ТОО «Научно-производственный центр агроинженерии», просп. Райымбека, д. 312, Алматы, 050005, Республика Казахстан; Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, ТОО «Физико-технический институт», ул. Сатпаева, д. 22а, Алматы, 050013, Республика Казахстан; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7602-3378>; e-mail: girin.sci.kz@gmail.com

Чучвага Николай Алексеевич — PhD (Technical Physics), старший научный сотрудник; ТОО «Научно-производственный

Serekbol Zh. Tokmoldin — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher; Scientific Production Center of Agricultural Engineering, LTD, 312 Raiymbek Ave., Almaty 050005, Republic of Kazakhstan; Satbayev University, Institute of Physics and Technology, 22 Satbaev Str., Almaty 050013, Republic of Kazakhstan; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0633-4733>; e-mail: stokmoldin@mail.ru

Vasily V. Klimenov — Chief Technologist; Scientific Production Center of Agricultural Engineering, LTD, 312 Raiymbek Ave., Almaty 050005, Republic of Kazakhstan; Satbayev University, Institute of Physics and Technology, 22 Satbaev Str., Almaty 050013, Republic of Kazakhstan; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6836-3033>; e-mail: vasyly_vasyly@mail.ru

Dmitriy V. Girin — Junior Researcher; Scientific Production Center of Agricultural Engineering, LTD, 312 Raiymbek Ave., Almaty 050005, Republic of Kazakhstan; Satbayev University, Institute of Physics and Technology, 22 Satbaev Str., Almaty 050013, Republic of Kazakhstan; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7602-3378>; e-mail: girin.sci.kz@gmail.com

Nikolay A. Chuchvaga — PhD (Technical Physics), Senior Researcher; Scientific Production Center of Agricultural

ный центр агроинженерии», просп. Райымбека, д. 312, Алматы, 050005, Республика Казахстан; Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, ТОО «Физико-технический институт», ул. Сатпаева, д. 22а, Алматы, 050013, Республика Казахстан; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4417-4996>; e-mail: nikolay.chuchvaga@gmail.com

Аймаганбетов Казыбек Пиржанулы — научный сотрудник, докторант; ТОО «Научно-производственный центр агроинженерии», просп. Райымбека, д. 312, Алматы, 050005, Республика Казахстан; Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, ул. Сатпаева, ТОО «Физико-технический институт», д. 22а, Алматы, 050013, Республика Казахстан; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6367-9135>; e-mail: kazybek012@gmail.com

Кишкенебаев Мусабек Пиржанович — магистрант; Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, ул. Сатпаева, д. 22а, Алматы, 050013, Республика Казахстан; e-mail: m.k_022@mail.ru

Тараканова Светлана Николаевна — техник; Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, ТОО «Физико-технический институт», ул. Сатпаева, д. 22а, Алматы, 050013, Республика Казахстан; e-mail: sveta25@inbox.ru

Токмолдин Нурлан Серекболович — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник; ТОО «Научно-производственный центр агроинженерии», просп. Райымбека, д. 312, Алматы, 050005, Республика Казахстан; Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, ТОО «Физико-технический институт», ул. Сатпаева, д. 22а, Алматы, 050013, Республика Казахстан; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0663-0228>; e-mail: ntokmoldin@gmail.com

Engineering, LTD, 312 Raiymbek Ave., Almaty 050005, Republic of Kazakhstan; Satbayev University, Institute of Physics and Technology, 22 Satbaev Str., Almaty 050013, Republic of Kazakhstan; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4417-4996>; e-mail: nikolay.chuchvaga@gmail.com

Kazybek P. Aimaganbetov — Researcher, Doctoral Student; Scientific Production Center of Agricultural Engineering, LTD, 312 Raiymbek Ave., Almaty 050005, Republic of Kazakhstan; Satbayev University, Institute of Physics and Technology, 22 Satbaev Str., Almaty 050013, Republic of Kazakhstan; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6367-9135>; e-mail: kazybek012@gmail.com

Musabek P. Kishkenebaev — Master's Student; Satbayev University, 22 Satbaev Str., Almaty 050013, Republic of Kazakhstan; e-mail: m.k_022@mail.ru

Svetlana N. Tarakanova — Technician; Satbayev University, Institute of Physics and Technology, 22 Satbaev Str., Almaty 050013, Republic of Kazakhstan; e-mail: sveta25@inbox.ru

Nurlan S. Tokmoldin — PhD., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher; Scientific Production Center of Agricultural Engineering, LTD, 312 Raiymbek Ave., Almaty 050005, Republic of Kazakhstan; Satbayev University, Institute of Physics and Technology, 22 Satbaev Str., Almaty 050013, Republic of Kazakhstan; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0663-0228>; e-mail: ntokmoldin@gmail.com

*Поступила в редакцию 20.05.2022; поступила после доработки 02.06.2022; принята к публикации 07.06.2022
Received 20 May 2022; Revised 2 June 2022; Accepted 7 June 2022*

* * *

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 2. С. 137—145.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-2-137-145

УДК 621:544.72;546.27

Интеркалированные атомами металлов углеродные нанотрубки с примесными атомами бора, как базис для создания нанопроводов: теоретические исследования

© 2022 г. С. В. Борознин¹✉, И. В. Запороцкова¹, П. А. Запороцков¹,
Н. П. Борознина¹, М. Govindhasamy², Л. В. Кожитов³, А. В. Попкова⁴

¹ *Волгоградский государственный университет,
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация*

² *Sathyabama Institute of Science and Technology,
Tamil Nadu, Chennai, 600119, India*

³ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

⁴ *АО «НИИ НПО «ЛУЧ»,
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: boroznin@volsu.ru

Аннотация. Углеродные нанотрубки являются одним из востребованных в настоящее время материалов нанотехнологии. Но вопрос управления их физико-химическими свойствами, в частности, для создания нанопроводов путем интеркалирования в них металлических атомов, до сих пор окончательно не изучен. При этом существует эффективный способ контроля электронно-энергетических характеристик — введение примесных атомов. Наиболее эффективным среди данного класса замещающих элементов оказывается бор. Поэтому целью данной статьи является изучение возможности внутреннего заполнения углеродных нанотрубок с примесными атомами бора различными атомами металлов и определение роли его концентрации на происходящие при этом явления. С применением теории функционала плотности был проведен модельный эксперимент по внедрению в полость нанотрубки атомов алюминия, а также щелочных металлов — лития, натрия и калия. Модельный эксперимент показал, что во всех случаях имеет место образование стабильного адсорбционного комплекса, который может считаться моделью нанопровода при множественном заполнении атомами, между нанотрубкой и атомами металла. При этом было обнаружено, что при образовании комплексных соединений «нанотрубка — атом металла» происходит перераспределение электронной плотности в системе, а именно ее смещение от атомов В металлов на поверхность нанотрубки, что приводит к образованию дополнительных носителей зарядов, перешедших от донора. Также анализ электронно-энергетического строения позволил установить, что при интеркалировании

атомов металлов происходит сужение запрещенной зоны для BC_3 нанотрубок. Данный вывод крайне важен для нужд нанoeлектроники, поскольку позволяет предсказать более эффективное использование именно углеродных нанотрубок с большей концентрацией примесных атомов бора для создания наноустройств за счет появления в них отличных от чистых наноструктур проводящих свойств, выражающихся в появлении дополнительных носителей заряда.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, бороуглеродные нанотрубки, структурная модификация, проводящие свойства, адсорбция, получение нанотрубок

Для цитирования: Борознин С.В., Запороцкова И.В., Запороцков П.А., Борознина Н.П., Govindhasamy M., Кожитов Л.В., Попкова А.В. Интеркалированные атомами металлов углеродные нанотрубки с примесными атомами бора, как базис для создания нанопроводов: теоретические исследования. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(2): 137—145. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-137-145>

Carbon nanotubes intercalated by metal atoms with impurity boron atoms as a basis for creating nanowires: theoretical research

S. V. Boroznin¹✉, I. V. Zaporotskova¹, P. A. Zaporotskov¹, N. P. Boroznina¹,
M. Govindhasamy², L. V. Kozhitov³, A. V. Popkova⁴

*Volgograd State University,
100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation*

² *Sathyabama Institute of Science and Technology,
Tamil Nadu, Chennai 600119, India*

³ *National University of Science and Technology MISiS,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

⁴ *JSC “Research Institute NPO” LUCH”,
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation*

✉ Corresponding author: boroznin@volsu.ru

Abstract. Carbon nanotubes are one of the currently sought after nanotechnology materials. But the issue of controlling their physicochemical properties, in particular, for creating nanowires by intercalating metal atoms in them, has not yet been fully studied. In this case, there is an effective way to control the electronic energy characteristics — the introduction of impurity atoms. Boron is the most effective among this class of substituting elements. Therefore, the purpose of this article is to study the possibility of internal filling of carbon nanotubes with impurity boron atoms with various metal atoms and to determine the role of its concentration on the phenomena occurring in this case. Using the density functional theory, a model experiment was carried out on the introduction into the cavity of a nanotube of aluminum atoms, as well as alkali metals – lithium, sodium and potassium. The model experiment showed that in all cases the formation of a stable adsorption complex takes place, which can be considered as a model of a nanowire with multiple filling with atoms between the nanotube and metal atoms. At the same time, it was found that during the formation of complex compounds “nanotube — metal atom”, the electron density is redistributed in the system, namely, it is shifted from the B

atoms of the metals to the surface of the nanotube, which leads to the formation of additional charge carriers transferred from the donor. Also, an analysis of the electron–energy structure made it possible to establish that the band gap for BC₃ nanotubes narrows during the intercalation of metal atoms. This conclusion is extremely important for the needs of nanoelectronics, since it makes it possible to predict the more efficient use of carbon nanotubes with a higher concentration of impurity boron atoms to create nanodevices due to the appearance in them of conducting properties that are different from pure nanostructures, which are expressed in the appearance of additional charge carriers.

Keywords: carbon nanotubes, boron–carbon nanotubes, structural modification, conductive properties, adsorption, nanotube production

For citation: Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A., Boroznina N.P., Govindhasamy M., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Carbon nanotubes intercalated by metal atoms with impurity boron atoms as a basis for creating nanowires: theoretical research. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 137—145. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-137-145>

Введение

Углеродные нанотрубки представляют собой полые цилиндрические структуры с выполненными гексагонами боковыми поверхностями, связанными вместе sp^2 -гибридными орбиталями. Из-за большого объема свободного пространства, остающегося в полости нанообъектов, в совокупности с их активной сорбционной способностью, данный класс наноматериалов неоднократно выдвигался на роль хранилищ для различных веществ и элементов [1]. Модельное изучение механизмов взаимодействия нанотрубок с атомами металлов позволило расширить понимание возможности их использования в качестве элементов наноэлектроники от создания новых проводов до литий-ионных аккумуляторов [2].

Использование композитных наноматериалов на основе нанотрубок, полость которых заполнена металлами (так называемых нанопроводов) может привести к существенному прорыву в различных отраслях науки, от физики и химии до биологии и медицины. Интеркалирование атомами металлов может приводить к возникновению внутри нанопровода новых физических, механических, электронно-энергетических, магнитных и химических свойств по сравнению с исходными нанотрубками, что расширит сферу их применения в качестве устройств наноэлектроники, наночипов, узлов фотоэлектрических приборов, новых электрических компонентов медицинских машин [3—9].

Возвращаясь к углеродным нанотрубкам, стоит отметить, что их электронные свойства сильно меняются в зависимости от хиральности и диаметра. В частности, их проводящие характеристики могут меняться от металлических до полупроводниковых, что позволяет использовать их в качестве базового материала для создания наноэлектронных устройств [10—12]. При этом, добавление в них металлических атомов может привести

к резкому изменению электронных свойств как всего композитного наноматериала, так и его отдельных компонентов [13]. Ряд работ описывал возможность получения наноматериалов, интеркалированных различными веществами в реальных условиях [14].

При этом, получение чистых углеродных нанотрубок заданного диаметра все еще остается серьезной проблемой для промышленного производства. Более реальным выглядит поиск других путей решения задачи контроля физико-химических свойств углеродных нанотрубок. В литературе одним из наиболее эффективных механизмов предлагается проведение реакций замещения атомов углерода на другие элементы. Одним из самых вероятных кандидатов является бор, за счет ряда преимуществ: его геометрические параметры и длина связи с углеродом не нарушают топологию поверхности нанотрубок; его появление на поверхности приводит к образованию гетероструктуры, что делает более вероятным протекание химических реакций, а также вызывает дополнительные электрические эффекты [15—19].

Таким образом, проведение модельного эксперимента по изучению влияния примесных атомов бора на процессы интеркалирования металлических атомов в полость нанотрубок является важной задачей, рассмотрению которой и посвящена эта работа. Уточнение закономерностей влияния примесных атомов бора на изучаемые явления позволит предложить новых класс боросодержащих одномерных наноструктур — нанотрубок в качестве базиса для создания нанопроводов и прочих узлов наноэлектронных приборов нанометрового диапазона.

Методы исследования

Одним из наиболее апробированных и достоверных методов проведения модельных экс-

периментов и квантово-химических расчетов в настоящее время является теория функционала плотности (ТФП или *DFT — Density Functional Theory*). В ее основе лежит уравнение Кона—Шэма. Покажем его вывод. Первым этапом является определение вида функционала для средней энергии:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi[n] | \left(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} \right) | \Psi[n] \rangle = \\ &= T + U + V_{ext} = \\ &= T_S + V_H + V_{ext} + (T - T_S + U - V_H). \end{aligned}$$

Последний член в данном выражении отвечает за вклад обменно-корреляционной энергии:

$$V_{XC} = (T - T_S + U - V_H).$$

В это выражение входят четыре члена, попарная разность которых в сумме дает указанное значение энергии. Первая разность — между кинетическими энергиями взаимодействующих и свободных частиц, а вторая — между энергиями кулоновского взаимодействия и Хартри.

Для большей определенности, перепишем функционал Кона—Шэма с указанием функциональной зависимости членов перед переходом к конкретным вычислениям:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{XC}[n].$$

Для проведения варьирования зададим соответствующие соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} &= \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} + \\ &+ \left[\frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = 0, \\ \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r), \end{aligned}$$

Введение множителя Лагранжа (обозначаемого ниже $\epsilon_{i\sigma}$) задает условие нормировки. Учитывая все проведенные выше операции, можем записать уравнение Кона—Шэма:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \Psi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(r).$$

Это уравнение совпадает по виду с одночастичным уравнением Шредингера, описывающим поведение частицы в самосогласованном потенциале, задаваемом выражением

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{XC}(r),$$

$$v_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|},$$

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)},$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2.$$

Уравнение Кона—Шэма является обобщенным случаем теории Хартри. Точному описанию многоэлектронных эффектов препятствует сложность определения выражений для обменно-корреляционной энергии. То есть именно ему отводится главная роль в рассматриваемой теории.

Модельный эксперимент

Для проведения модельного эксперимента на начальной стадии был рассмотрен процесс заполнения полости бороуглеродных BC_3 нанотрубок атомами металлов Al и Li путем внедрения атомов в полость через открытую границу нанотрубки вдоль ее продольной оси (так называемое интеркалирование нанотрубки) [20]. Исследование возможности внутреннего заполнения атомами металлов нанотрубок проводилось в отношении углеродных боросодержащих BC_3 (8,0) нанотрубок типов А и Б [21]. Геометрическая структура полубесконечной нанотрубки представлялась в виде молекулярного кластера, одна из границ которого оставалась открытой, а другая замыкалась псевдоатомами водорода (рис. 1). В процессе пошагового движения вдоль оси геометрия интеркалированных атомов металлов оптимизировалась, а геометрия самой трубки оставалась неизменной. Энергетические кривые, описывающие процесс внедрения атомов в полость BC_3 нанотрубки, приведены на рис. 2.

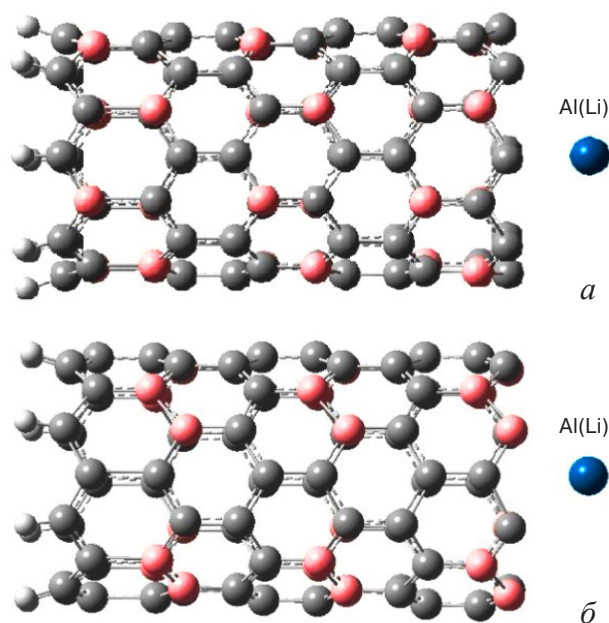


Рис. 1. Кластер BC_3 нанотрубок (8,0), с атомами металлов, интеркалируемыми в них «капиллярным» методом: а — в нанотрубку А-типа; б — в нанотрубку Б-типа

Fig. 1. Cluster of BC_3 nanotubes (8,0), with metal atoms intercalated in them by the “capillary” method: (a) into a type A nanotube; (b) into a type B nanotube

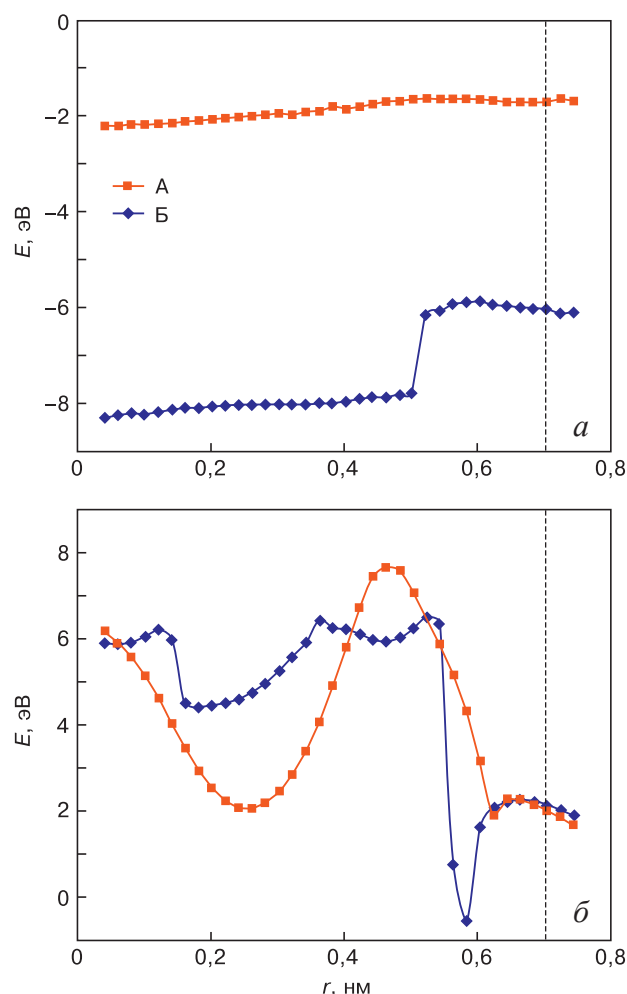


Рис. 2. Энергетические кривые процесса внедрения атомов лития (а) и алюминия (б) в бороуглеродную BC_3 нанотрубку (8,0); пунктирной линией отмечена граница трубки

Fig. 2. Energy curves of the process of incorporation of (a) lithium and (b) aluminum atoms into a boron-carbon BC_3 nanotube (8,0); the dotted line marks the boundary of the tube

В таблице представлены результаты выполненных квантово-химических расчетов. Нормировка значений энергии осуществлялась путем вычитания из энергии исследуемого комплекса суммы отдельных энергий бороуглеродной нанотрубки и одиночного атома металла.

Для достижения стабильного положения в углеродной бороусодержащей нанотрубке типа BC_3 независимо от вида атомного упорядочения, атому алюминия необходимо преодолеть энергетический барьер, высота которого составляет около 2 эВ. Для каждого типа нанотрубок оптимальное расстояние, на котором находится энергетический минимум свое: для нанотрубок А типа это 0,12 нм от торца нанотрубки, для нанотрубок Б типа — 0,08 нм. После достижения стабильного положения внутри нанотрубки нами было выполнено моделирование дальнейшего проникновения атома алюминия. Оказалось, что и внутри нанотрубки на большем удалении от ее торца находится ряд энергетических минимумов, однако, для их достижения необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой 6 эВ, что делает нахождение в этих положениях атома металла маловероятным.

После изучения интеркалирования атомами алюминия и лития, нами была исследована возможность внутреннего заполнения (8,0) нанотрубок атомами натрия и калия. Для сравнения полученных результатов, моделирование выполнялось для углеродных бороусодержащих BC_3 нанотрубок типов А и Б взаимного атомного упорядочения (см. таблицу).

Для изучения влияния примесных атомов бора на внутренне заполнение углеродных нанотрубок атомами металлов, были рассмотрены данные процессы в BC_5 нанотрубках. В рамках проведения модельного эксперимента для изучения основных

Основные параметры углеродных бороусодержащих нанотрубок типа BC_n в чистом виде и с находящимися внутри атомами щелочных металлов

Main parameters of carbon boron-containing nanotubes of the BC_n type in pure form and with alkali metal atoms inside

Расположение атома Н	К			Na			Li			Al	
	$BC_3(A)$	$BC_3(B)$	BC_5	$BC_3(A)$	$BC_3(B)$	BC_5	$BC_3(A)$	$BC_3(B)$	BC_5	$BC_3(A)$	$BC_3(B)$
$E_{\text{инт}}$, эВ	-2	-7	-0,05	-5	-5	-0,05	-8,00	-2,00	-0,05	-0,57	-1,92
$r_{\text{инт}}$, нм	0,14	0,3	0,22	0,14	0,3	0,16	0,22	0,30	0,12	0,12	0,08
Q	0,8	0,6	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7	0,5
ΔE_g , эВ	0,33	0,50	0,51	0,1	0,3	0,51	0,1	0,3	0,51	0,93	1,00
$\Delta E_g(\text{tube})$, эВ	0,54	0,54	0,51	0,54	0,54	0,51	1,42	1,13	0,51	1,42	1,13

Обозначения: $E_{\text{инт}}$ — высота потенциального барьера, отождествляемая с энергией интеркалирования; $r_{\text{инт}}$ — расстояние от торца нанотрубки до позиции с энергетическим минимумом системы, отождествляемое со стабильным положением атома металла; q — эффективные заряды на атомах щелочных металлов; d — диаметр изучаемых НТ; ΔE_g — величина энергетической щели в BC_5 нанотрубках, интеркалированных атомами металлов; $\Delta E_g(\text{tube})$ — величина энергетической щели нанотрубки без атомов металла.

физико-химических и электронно-энергетических характеристик данного процесса в полубесконечной нанотрубке, была использована модель молекулярного кластера, одна из границ которой была замкнута псевдоатомами водорода для компенсации незавершенных валентностей, а другая оставалась открытой [22]. В процессе пошагового приближения геометрия положения интеркалированных атомов металлов оптимизировалась, а геометрия трубки не изменялась. В таблице представлены результаты некоторых основных параметров процесса, вычисленных с помощью метода теории функционала плотности в рамках функционала B3LYP с базисом 6-31G. Энергия интеркалляции определялась путем вычитания из энергии исследуемого комплекса суммы отдельных энергий бороуглеродной нанотрубки и одиночного атома металла.

Заключение

Исследование механизмов внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок атомами металлов показало, что при малых содержаниях примесных атомов бора (BC_5 -нанотрубки) наблюдается более эффективное заполнение нанотрубок, чем для концентрации атомов бора в размере 25 %. При этом механизм заполнения нанотрубок выглядит фактически во всех случаях тождественно – при внедрении в полость нанотрубки атом преодолевает потенциальный барьер, затем достигает точки с минимальной энергией на некотором расстоянии интеркаляции, а после этого находится еще один существенный потенциальный барьер, который преодолеть уже энергетически невыгодно. При этом в ряде случаев BC_5 нанотрубок мы наблюдаем фактически «всасывание» атомов металлов внутрь без преодоления барьера. При взаимодействии BC_5 нанотрубок с атомами Li, K, Na проникновение атома металла внутрь нанотрубки происходит с малыми энергетическими по-

терями, поскольку высота барьера составляет 0,05 эВ. Атомы K и Li попадают в стабильное состояние приблизительно посередине первого ряда гексагонов, что может быть объяснено возрастанием сил притяжения между атомами, которые не позволяют металлу двигаться дальше и фиксируют его в равновесном состоянии. Атом натрия проникает в нанотрубку типа BC_5 также без потенциальных барьеров, что позволяет сделать вывод об успешности создания металлофазного нанокompозита на основе данных материалов (Li, K, Na), только с учетом того, что нанотрубка должна быть закрыта с одной стороны (что, как правило, реализуется в процессе их создания). При образовании комплексных соединений «Нанотрубка — атом металла» происходит перераспределение электронной плотности в системе, а именно ее смещение от атомов металлов на поверхность нанотрубки, что приводит к образованию дополнительных носителей зарядов, перешедших от донора. Также анализ электронно-энергетического строения позволил установить, что при интеркалировании атомов металлов происходит сужение запрещенной зоны для BC_5 нанотрубок. Данный вывод крайне важен для нужд наноэлектроники, поскольку позволяет предсказать более эффективное использование именно углеродных нанотрубок с большей концентрацией примесных атомов бора для создания наноустройств за счет появления в них отличных от чистых наноструктур проводящих свойств, выражающихся в появлении дополнительных носителей заряда (поскольку в сужение энергетической щели дают вклад валентные электроны с атомов металлов, что приводит к поднятию потолка валентной зоны). Углеродные нанотрубки с малой концентрацией атомов бора могут быть использованы в качестве нанокompозитных материалов для целей создания особо прочных конструкций, в которых проводящие свойства не играют столь существенной роли.

Библиографический список

1. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Polikarpova N.P. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2013; 5(11): 1195—1200. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1694>
2. Iwai Y., Hirose M., Kano R., Kawasaki S., Hattori Y., Takahashi K. Synthesis and structural characterization of alkali-metal intercalated single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008; 69 (5–6): 1199—1202. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.035>
3. Zhang C., Yan Y., Sheng Zhao Y., Yao J. Synthesis and applications of organic nanorods, nanowires and nanotubes. *Annual Reports on the Progress of Chemistry – Section C*. 2013; 109: 211—239. <https://doi.org/10.1039/c3pc90002a>
4. Dasgupta N.P., Sun J., Liu C., Brittman S., Andrews S.C., Lim J., Yang P. 25th anniversary article: Semiconductor nanowires — synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*. 2014; 26 (14): 2137—2184. <https://doi.org/10.1002/adma.201305929>
5. Velea A., Opsomer K., Devulder W., Dumortier J., Fan J., Detavernier C., Govoreanu B. Te-based chalcogenide materials for selector applications. *Scientific Reports*. 2017; 7(1): 8103. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08251-z>
6. Matthews P.D., McNaughton P.D., Lewis D.J., O'Brien P. Shining a light on transition metal chalcogenides for sustainable photovoltaics. *Chemical Science*. 2017; 8(6): 4177—4187. <https://doi.org/10.1039/c7sc00642j>
7. Jing Y., Liu B., Zhu X., Ouyang F., Sun J., Zhou Y. Tunable electronic structure of two-dimensional transition

metal chalcogenides for optoelectronic applications. *Nanophotonics*. 2020; 9(7): 1675—1694. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0574>

8. Jia T., Feng Z., Guo S., Zhang X., Zhang Y. Screening promising thermoelectric materials in binary chalcogenides through high-throughput computations. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020; 12(10): 11852—11864. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23297>

9. Gao M., Xu Y., Jiang J., Yu S. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews*. 2013; 42(7): 2986—3017. <https://doi.org/10.1039/c2cs35310e>

10. Запороцкова И.В. Нанотубулярные структуры: строение, свойства и перспективы. Нано- и микросистемная техника. 2005; (10): 7—18. <https://www.elibrary.ru/hevcbn>

11. Dul S., Gutierrez B.J.A., Pegoretti A., Alvarez-Quintana J., Fambri L. 3D printing of ABS nanocomposites. comparison of processing and effects of multi-wall and single-wall carbon nanotubes on thermal, mechanical and electrical properties. *Journal of Materials Science and Technology*. 2022; 121: 52—66. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.064>

12. Xia F., Xia T., Xiang L., Liu F., Jia W., Liang X., Hu Y. High-performance carbon nanotube-based transient complementary electronics. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2022; 14(10): 12515—12522. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c23134>

13. Faulques E., Kalashnyk N., Slade C.A., Sanchez A.M., Sloan J., Ivanov V.G.. Vibrational and electronic structures of tin selenide nanowires confined inside carbon nanotubes. *Synthetic Metals*. 2022; 284: 116968. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116968>

14. Nagata M., Shukla S., Nakanishi Y., Liu Z., Lin Y., Shiga T., Shinohara H. Isolation of single-wired transition-metal monochalcogenides by carbon nanotubes. *Nano Letters*. 2019; 19(8): 4845—4851. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b05074>

15. Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>

16. Dyachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2011; 56(8): 1371—1375. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080146>

17. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Physical Review B*. 2010; 82: 035426. <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.035426>

18. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Boroznina N.P., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Surface-modified boron-carbon BC₅ nanotube with amine group as a sensor device element: Theoretical research. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 644—648. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080096>

19. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Vilkeeva D.E. Surface carboxylation of a boron-carbon bc₅ nanotube in the development of sensor devices. *Key Engineering Materials*. 2021; 887: 23—27. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.887.23>

20. Запороцкова И.В., Прокофьева Е.В., Запороцкова Н.П., Прокофьева О.Ю., Борознин С.В. Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких и переходных металлов углеродных нанотрубок. *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 2010; 13(4): 87—95. <https://www.elibrary.ru/ncvkv>

21. Борознин С.В., Перевалова Е.В., Запороцкова И.В., Поликарпов Д.И. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотрубок. *Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность*. 2012; (6): 81—86. <https://www.elibrary.ru/peuepl>

22. Boroznin S.V., Streltsova D.V., Zaporotskova I.V. Investigation of BC₅ nanotube interaction with alkaline metal atoms. *AIP Conference Proceedings*. 2019; 2174: 020011. <https://doi.org/10.1063/1.5134162>

References

1. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Polikarpova N.P. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2013; 5(11): 1195—1200. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1694>

2. Iwai Y., Hirose M., Kano R., Kawasaki S., Hattori Y., Takahashi K. Synthesis and structural characterization of alkali-metal intercalated single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008; 69 (5–6): 1199—1202. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.035>

3. Zhang C., Yan Y., Sheng Zhao Y., Yao J. Synthesis and applications of organic nanorods, nanowires and nanotubes. *Annual Reports on the Progress of Chemistry – Section C*. 2013; 109: 211—239. <https://doi.org/10.1039/c3pc90002a>

4. Dasgupta N.P., Sun J., Liu C., Brittman S., Andrews S.C., Lim J., Yang P. 25th anniversary article: Semiconductor nanowires – synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*. 2014; 26 (14): 2137—2184. <https://doi.org/10.1002/adma.201305929>

5. Velea A., Opsomer K., Devulder W., Dumortier J., Fan J., Detavernier C., Govoreanu B. Te-based chalcoge-

nide materials for selector applications. *Scientific Reports*. 2017; 7(1): 8103. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08251-z>

6. Matthews P.D., McNaughton P.D., Lewis D.J., O'Brien P. Shining a light on transition metal chalcogenides for sustainable photovoltaics. *Chemical Science*. 2017; 8(6): 4177—4187. <https://doi.org/10.1039/c7sc00642j>

7. Jing Y., Liu B., Zhu X., Ouyang F., Sun J., Zhou Y. Tunable electronic structure of two-dimensional transition metal chalcogenides for optoelectronic applications. *Nanophotonics*. 2020; 9(7): 1675—1694. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0574>

8. Jia T., Feng Z., Guo S., Zhang X., Zhang Y. Screening promising thermoelectric materials in binary chalcogenides through high-throughput computations. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020; 12(10): 11852—11864. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23297>

9. Gao M., Xu Y., Jiang J., Yu S. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews*. 2013; 42(7): 2986—3017. <https://doi.org/10.1039/c2cs35310e>

10. Zaporotskova I.V. Nanotubulene materials: Structure, properties and perspectives. *Nano – i Mikrosistemnaya Tekhnika = Nano- and Microsystems Technology*. 2005; (10): 7—18. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/hevcbn>
11. Dul S., Gutierrez B.J.A., Pegoretti A., Alvarez-Quintana J., Fambri L. 3D printing of ABS nanocomposites. comparison of processing and effects of multi-wall and single-wall carbon nanotubes on thermal, mechanical and electrical properties. *Journal of Materials Science and Technology*. 2022; 121: 52—66. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.064>
12. Xia F., Xia T., Xiang L., Liu F., Jia W., Liang X., Hu Y. High-performance carbon nanotube-based transient complementary electronics. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2022; 14(10): 12515—12522. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c23134>
13. Faulques E., Kalashnyk N., Slade C.A., Sanchez A.M., Sloan J., Ivanov V.G.. Vibrational and electronic structures of tin selenide nanowires confined inside carbon nanotubes. *Synthetic Metals*. 2022; 284: 116968. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116968>
14. Nagata M., Shukla S., Nakanishi Y., Liu Z., Lin Y., Shiga T., Shinohara H. Isolation of single-wired transition-metal monochalcogenides by carbon nanotubes. *Nano Letters*. 2019; 19(8): 4845—4851. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b05074>
15. Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>
16. Dyachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2011; 56(8): 1371—1375. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080146>
17. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Physical Review B*. 2010; 82: 035426. <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.035426>
18. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Boroznina N.P., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Surface-modified boron-carbon BC₅ nanotube with amine group as a sensor device element: Theoretical research. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 644—648. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080096>
19. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Vilkeeva D.E. Surface carboxylation of a boron-carbon bc₅ nanotube in the development of sensor devices. *Key Engineering Materials*. 2021; 887: 23—27. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.887.23>
20. Zaporotskova I.V., Prokofyeva E.V., Zaporotskova N.P., Prokofyeva O.Y., Boroznin S.V. Nanowire on base of carbon nanotubes intercalated of light and transition metal atoms. *Fizika volnovykh protsessov i radiotekhnicheskkiye sistemy*. 2010; 13(4): 87—95. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/ncvhkv>
21. Boroznin S.V., Perevalova E.V., Zaporotskova I.V., Polikarpov D.I. Electronic structure and characteristics of some types of boron containing nanotubes. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10: Innovatsionnaya deyatel'nost'*. 2012; (6): 81—86. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/peuepl>
22. Boroznin S.V., Streltsova D.V., Zaporotskova I.V. Investigation of BC₅ nanotube interaction with alkaline metal atoms. *AIP Conference Proceedings*. 2019; 2174: 020011. <https://doi.org/10.1063/1.5134162>

Информация об авторах / Information about the authors

Борознин Сергей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения; Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0110-2271>; e-mail: boroznin@volsu.ru

Запороцкова Ирина Владимировна — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий; Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>; e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Запороцков Павел Александрович — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения; Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3122-8801>; e-mail: zaporotskov.pavel@volsu.ru

Борознина Наталья Павловна — доктор физ.-мат. наук, профессор, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения; Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0813-6888>; e-mail: boroznina.natalya@volsu.ru

Sergey V. Boroznin — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Head of the Department of Forensic Science and Physical Materials Science; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0110-2271>; e-mail: boroznin@volsu.ru

Irina V. Zaporotskova — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>; e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Pavel A. Zaporotskov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Forensic Science and Physical Materials Science; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3122-8801>; e-mail: zaporotskov.pavel@volsu.ru

Natalya P. Boroznina — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Forensic Science and Physical Materials Science; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0813-6888>; e-mail: boroznina.natalya@volsu.ru

Говиндасами Муругадос — научный сотрудник, доцент; Centre for Nanoscience and Nanotechnology, Sathyabama Institute of Science and Technology, Chennai, Tamil Nadu 600119, India; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0972-2726>; e-mail: murugadoss_g@yahoo.com

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: kozitov@misis.ru

Попкова Алёна Васильевна — канд. техн. наук, старший научный сотрудник; АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Murugadoss Govindhasamy — Associate Professor, Researcher; Centre for Nanoscience and Nanotechnology, Sathyabama Institute of Science and Technology, Chennai, Tamil Nadu 600119, India; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0972-2726>; e-mail: murugadoss_g@yahoo.com

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: kozitov@misis.ru

Alena V. Popkova — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher; JSC “Research Institute NPO” LUCH”, 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk, 142103, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022; поступила после доработки 30.05.2022; принята к публикации 07.07.2022
Received 16 May 2022; Revised 30 May 2022; Accepted 7 July 2022

УДК 621.315:533.5

Вакуум как континуальная среда, формирующая энергетические неоднородности с высокой плотностью энергии в жидкой фазе

© 2022 г. В. В. Слепцов, А. О. Дителева✉, Д. Ю. Кукушкин,
Р. А. Цырков, Е. О. Дителева

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

✉ Автор для переписки: anna.diteleva@mail.ru

Аннотация. Изучен метод формирования наночастиц металлов в локализованном объеме с высокой плотностью энергии за счет протекания импульсного электрического разряда и эффекта кавитации. Рассмотрен механизм формирования энергетических неоднородностей, который обеспечивает генерацию наночастиц с высокой удельной энергоемкостью. Формирование динамической неоднородности осуществляется в три этапа. Происходит пробой межэлектродного пространства и формирование вакуумного объема, который заполняется парогазовой средой. В результате роста в пузырьке давления, зажигается импульсный газовый разряд, что приводит к генерации наночастиц металла. В результате возникает локализованный объем, в котором энергия в разряде достигает величины до 10^6 К. Рост энергии в пузырьке приводит к его схлопыванию и наночастицы металла переходят из среды с высокой энергией (10^6) в воду при комнатной температуре, что приводит к их закаливанию. Получаются особо чистые наночастицы различных металлов размером 5—15 нм, которые можно выращивать на монокристаллической поверхности кремния при комнатной температуре и позиционировать их на поверхность пористых материалов и изделий сложной конфигурации.

Ключевые слова: энергетические неоднородности, наночастицы металлов, генерация наночастиц, электроимпульсная технология, позиционирование наночастиц, углеродная матрица

Благодарность: Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России соглашение № 075–15–2020–770.

Для цитирования: Слепцов В.В., Дителева А.О., Кукушкин Д.Ю., Цырков Р.А., Дителева Е.О. Вакуум как континуальная среда, формирующая энергетические неоднородности с высокой плотностью энергии в жидкой фазе. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(2): 146—153. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-146-153>

Vacuum as a continuum medium forming energy inhomogeneities with high energy density in the liquid phase

V. V. Sleptsov, A. O. Diteleva✉, D. Yu. Kukushkin, R. A. Tsytkov, E. O. Diteleva

*Moscow Aviation Institute (National Research University),
4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation*

✉ Corresponding author: anna.diteleva@mail.ru

Abstract. A method for the formation of metal nanoparticles in a localized volume with a high energy density due to the flow of a pulsed electric discharge and the effect of cavitation has been studied. The mechanism of formation of energy inhomogeneities, which provides the generation of nanoparticles with high specific energy intensity, is considered. The formation of dynamic heterogeneity is carried out in three stages. There is a breakdown of the interelectrode space and the formation of a vacuum volume, which is filled with a vapor–gas medium. As a result of an increase in pressure in the bubble, a pulsed gas discharge is ignited, which leads to the generation of metal nanoparticles. As a result, there is a localized volume in which the energy in the discharge reaches a value of up to 10^6 K. The growth of energy in the bubble leads to its collapse and metal nanoparticles pass from a medium with high energy (10^6) into water at room temperature, which leads to their hardening. Particularly pure nanoparticles of various metals with a size of 5–15 nm are obtained, which can be grown on a single-crystal silicon surface at room temperature and positioned on the surface of porous materials and products of complex configuration.

Acknowledgment: The study was carried out with the financial support of the project by the Russian Federation represented by the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075–15–2020–770.

Keywords: energy inhomogeneities, metal nanoparticles, generation of nanoparticles, electric pulse technology, positioning of nanoparticles, carbon matrix

For citation: Sleptsov V.V., Diteleva A.O., Kukushkin D.Yu., Tsytkov R.A., Diteleva E.O. Vacuum as a continuum medium forming energy inhomogeneities with high energy density in the liquid phase. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 146–153. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-146-153>

Введение

Наночастицы разных материалов в настоящее время активно используют в различных областях науки и техники. Это связано с тем, что они обладают размерными и квантово–размерными свойствами существенно отличными от массивных материалов. Высокая, по сравнению с массивными материалами, энергоёмкость, не линейные оптические и электрофизические характеристики, возможность получать материалы с высоко диэлектрической проницаемостью (10^7 – 10^9), уникальная биоактивность и в ряде случаев, селективность воздействия, определяют широкий диапазон научного и практического использования в микроэлектронике и нанобиотехнологии. Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений научных исследований является область изучения свойств наноразмерных частиц. Это связано с тем,

что открылись новые перспективные возможности использования наноматериалов во многих областях науки и техники, в частности для получения эффективных и избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств, эффективных накопителей электрической энергии, биотехнологий и для синтеза новых материалов с уникальными характеристиками недостижимыми для массивных материалов. На сегодняшний день существует множество способов формирования металлических наночастиц. Большинство методов основано на химических процессах формирования наночастиц металлов, в которых необходимо для каждого материала подбирать или разрабатывать исходные компоненты, составляющие которых, могут присутствовать в конечном продукте и существенно влиять на свойства получаемых материалов. Кроме того, химическими методами синтеза в жидкой среде

сложно получать наночастицы сплавов. Поэтому актуальной и своевременной является разработка унифицированного, физического, электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов в жидкой диэлектрической среде из исходно чистого металла, исследование их свойств и возможности обработки поверхности твердого тела наночастицами металлов, включая обработку порового пространства материалов с высокой удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$).

Целью работы является создание реактора, в котором протекают процессы с высокой энергонасыщенностью.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Сформировать теоретические положения, на основе которых можно определить направление поиска.
2. Рассмотреть механизмы подвода энергии к системе и результаты ее воздействия.
3. Оценить практическую реализацию в настоящее время и в перспективе.

Теоретические положения, на основе которых можно определить направление поиска

Теоретической базой, используемой для создания локализованных, энергоемких объемов, являются последние достижения науки о свойствах динамических неоднородностях. Динамическая неоднородность представляет собой локальный объем на поверхности или внутри среды с отличными от ее окружения свойствами, которая не имеет внутри себя статических неоднородностей и генерируется в результате определенных физико-химических процессов. Динамическая неоднородность может быть локализована или может перемещаться по рабочему объему континуальной среды в результате взаимодействия с различными физическими полями или динамическими не-

однородностями такой же или другой физической природы. В результате в локализованный объем закачивается энергия, которая существенно превышает энергию окружающей среды. Важным элементом такой энергетической однородностью является возможность ее существования в определенный промежуток времени. Континуальная среда является вторым элементом модели. Вообще говоря, она может иметь любое агрегатное состояние. В данной работе в качестве континуальной среды используется дистиллированная вода, в которой на начальном этапе процесса формируется вакуумный пузырек размером 100 мкм . Третьим элементом модели является генератор энергии, формирующий в континуальной среде динамические неоднородности. Рассмотрим ситуацию, когда материал находится под воздействием электрической энергии и вещества и переходит в состояние, далекое от термодинамического равновесия, в так называемый нелинейный режим. В нелинейном режиме термодинамические потоки J_a не являются больше линейными функциями термодинамических сил F_a . В результате состояния, далекие от равновесия, могут терять свою устойчивость и переходить к одному из возможных новых состояний [1]. В связи с тем, что базовым явлением, возникающим на нано размерном уровне, является нарушение электронейтральности, то в первую очередь нас будут интересовать влияние электрического поля на соответствующую континуальную среду и механизм диссипации электрической энергии при их взаимодействии.

Механизмы подвода энергии к системе и результаты ее воздействия

Принцип действия установки для генерации наночастиц металлов за счет формирования напряжения с наносекундным временем нарастания в разрядном промежутке, расположенном

в дистиллированной воде показан на рис. 1. В данной конструкции используется схема на базе специально сконструированного неуправляемого воздушного разрядника P с плоскими электродами и межэлектродным расстоянием $d \approx 1 \text{ мм}$ и разрядной камеры KP с вращающимися электродами с межэлектродным расстоянием $\sim 100 \text{ мкм}$.

Высоковольтный блок питания $Sh-0105$ обеспечивает требуемый для работы

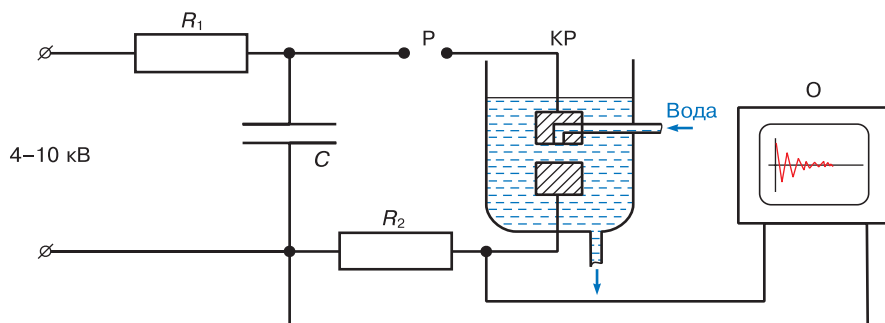


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема установки генерирования наночастиц металла при пробое в дистиллированной воде:

C — высоковольтный конденсатор 15 кВ ; P — разрядник воздушный (высоковольтный коммутатор); O — осциллограф; KP — камера разрядная; R_2 — измерительный резистор; R_1 — балластный резистор

Fig. 1. Schematic diagram of the installation for generating metal nanoparticles during a breakdown in distilled water: C is high-voltage capacitor 15 кВ ; P is air arrester (high-voltage switch); O is oscilloscope; KP is discharge chamber; R_2 is measuring resistor; R_1 is ballast resistor

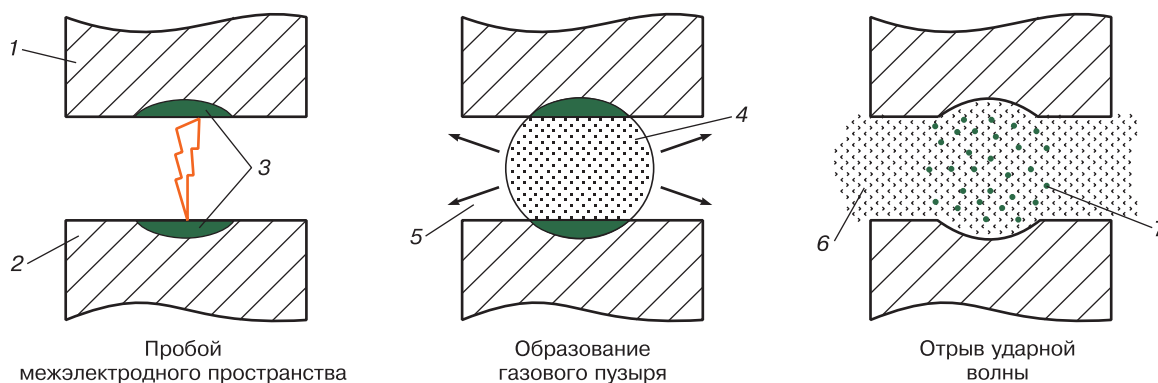


Рис. 2. Принципиальная схема формирования динамической неоднородности:

1, 2 — электроды; 3 — расплавленный металл электродов; 4 — пары жидкости и металла; 5 — направление распространения ударной волны; 6 — наночастицы металла; 7 — микрочастицы металла

Fig. 2. Schematic diagram of the formation of dynamic inhomogeneity: (1), (2) electrodes; (3) molten metal of electrodes; (4) vapors of liquid and metal; (5) direction of propagation of the shock wave; (6) metal nanoparticles; (7) metal microparticles

реактора диапазон напряжений 4—10 кВ. При достижении заданного на высоковольтном коммутаторе P пробивного напряжения, через электродную систему, помещенную в рабочую жидкость, возникает искровой разряд, вызывая их эрозию. Емкость конденсатора C подбирается в зависимости от конструкции электродов и требуемого режима работы реактора. Напряжение пробоя определяется зазором между рабочими электродами и регулировкой воздушного разрядника P .

На рис. 2 показана схема формирования динамической неоднородности в виде парогазового пузырька в котором зажигается импульсный разряд в межэлектродном промежутке 1–2.

Формирование динамической неоднородности происходит в три этапа, каждый из которых сопровождается фазовым переходом. На первом этапе происходит пробой межэлектродного пространства и формируется вакуумный объем, который заполняется парогазовой средой. Происходит первый фазовый переход. Затем, в результате роста в пузырьке давления, зажигается импульсный газовый разряд, что приводит к генерации наночастиц металла. Второго фазовый переход. В результате возникает локализованный объем, в котором энергия в разряде достигает величины до 10^6 К [2, 3].

Рост энергии в пузырьке приводит к его схлопыванию и наночастицы металла переходят из среды с высокой энергией (10^6) в воду при комнатной температуре, что приводит к их закаливанию. При схлопывании пузырька возникает кавитация, которая обеспечивает рост кинетической энергии наночастиц [4].

Импульсный электрический разряд происходит в единичном газовом пузырьке, который возникает в межэлектродном промежутке при прохождении

электрического тока между электродами. Возникает импульсный разряд в момент формирования газового пузырька, а заканчивается в момент его схлопывания. В связи с этим, миллисекундные импульсы, поступающие на разрядный промежуток, разбиваются на микросекундные с крутым наносекундным фронтом (рис. 3) [5].

Основные характеристики электрического импульса. Рабочее напряжение 5—10 кВ. Частота следования первичных импульсов 100 Гц, амплитуда импульса тока 0,5—5 кА.

Исследования свойств наночастиц и примеры практической реализации в настоящее время и в перспективе

Химический состав полученных коллоидных растворов серебра и железа определялся методом рентгеноспектрального анализа на приборе Zeiss Evo 40. Исследования показали отсутствие сколько-нибудь существенного содержания случайных примесей в этих растворах (рис. 4) [5—7].

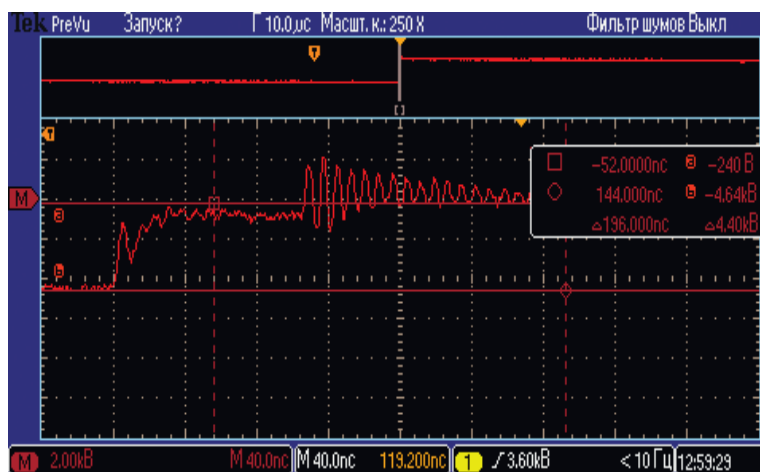


Рис. 3. Осциллограмма импульса напряжения, формируемого при срабатывании воздушного разрядника

Fig. 3. Oscillogram of the voltage pulse formed when the air discharger operates

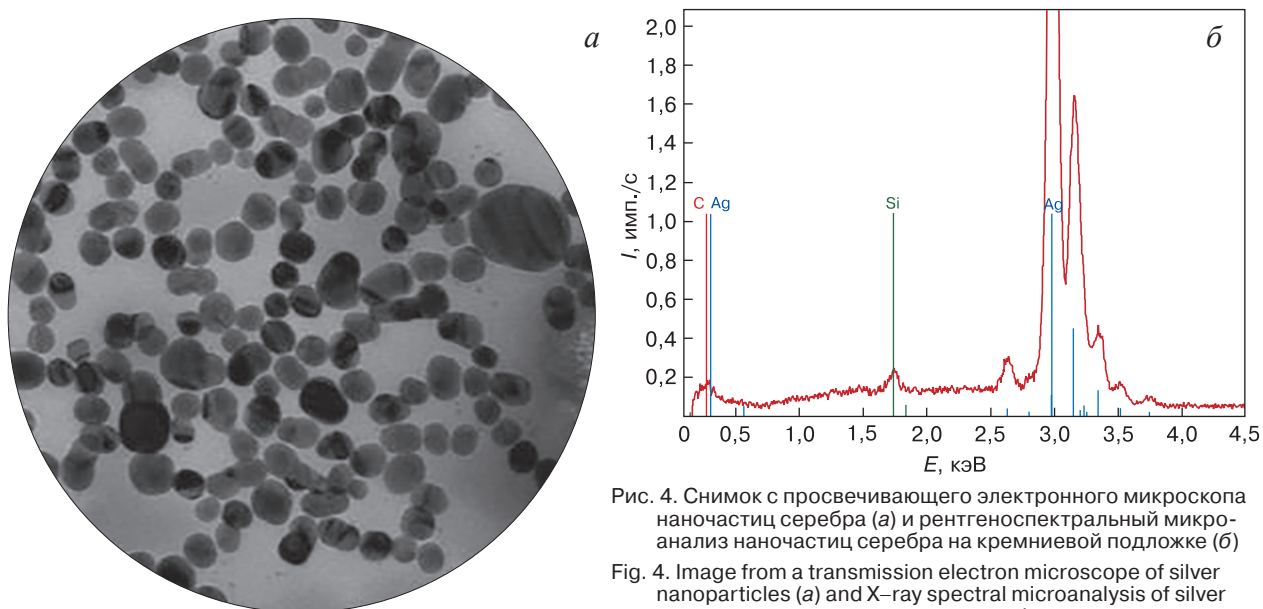


Рис. 4. Снимок с просвечивающего электронного микроскопа наночастиц серебра (а) и рентгеноспектральный микроанализ наночастиц серебра на кремниевой подложке (б)

Fig. 4. Image from a transmission electron microscope of silver nanoparticles (a) and X-ray spectral microanalysis of silver nanoparticles on a silicon substrate (b)

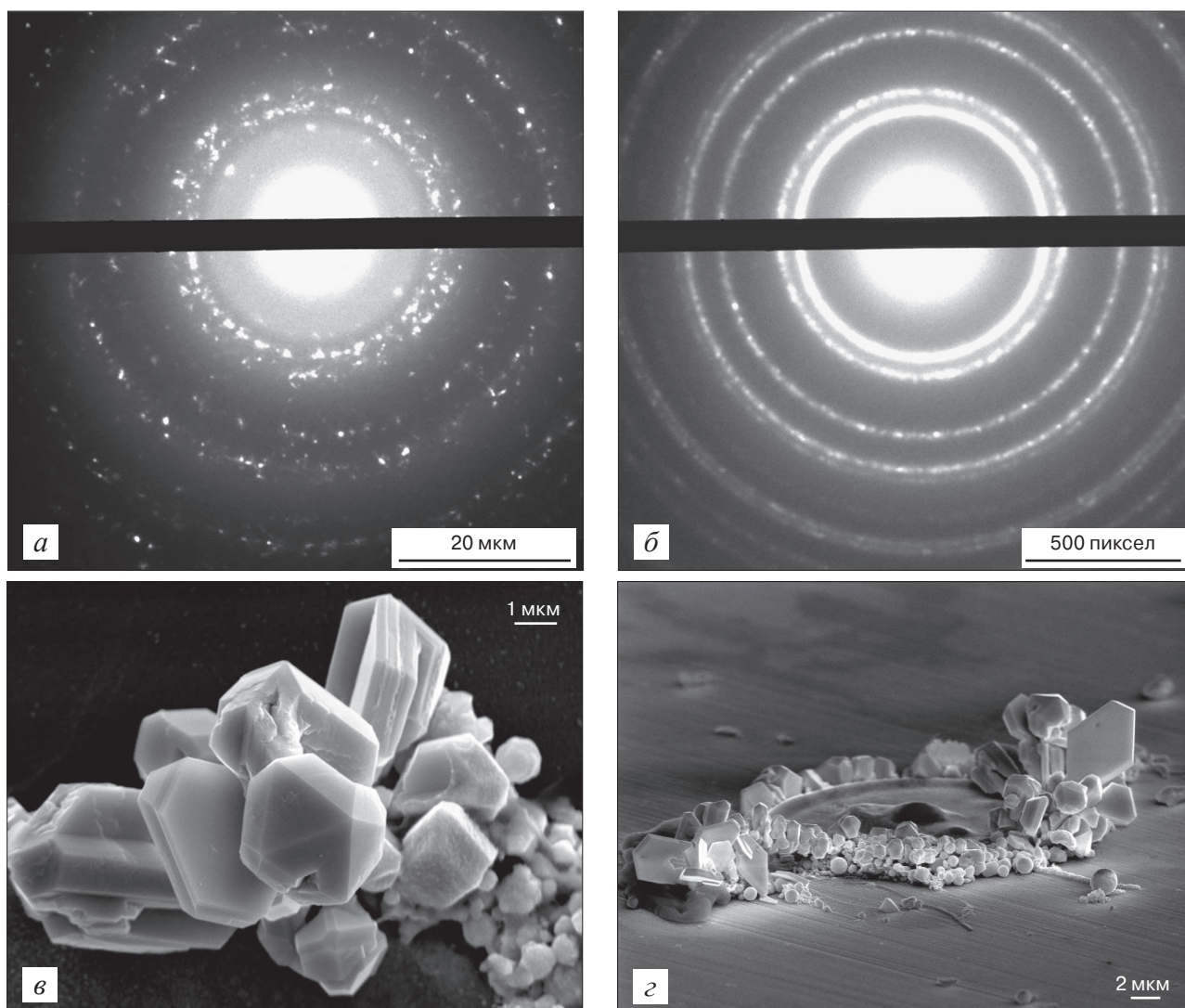


Рис. 5. Электронограммы исходных наночастиц серебра (а) и массивного образца кристаллического серебра (б); в, г — изображение с электронного микроскопа монокристаллов серебра, выращенных на монокристаллическом кремнии на границе с пленкой меди

Fig. 5. Electron diffraction patterns of the initial silver nanoparticles (a) and a bulk sample of crystalline silver (б); (в, г) electron microscope image of silver single crystals grown on single crystal silicon at the interface with a copper film

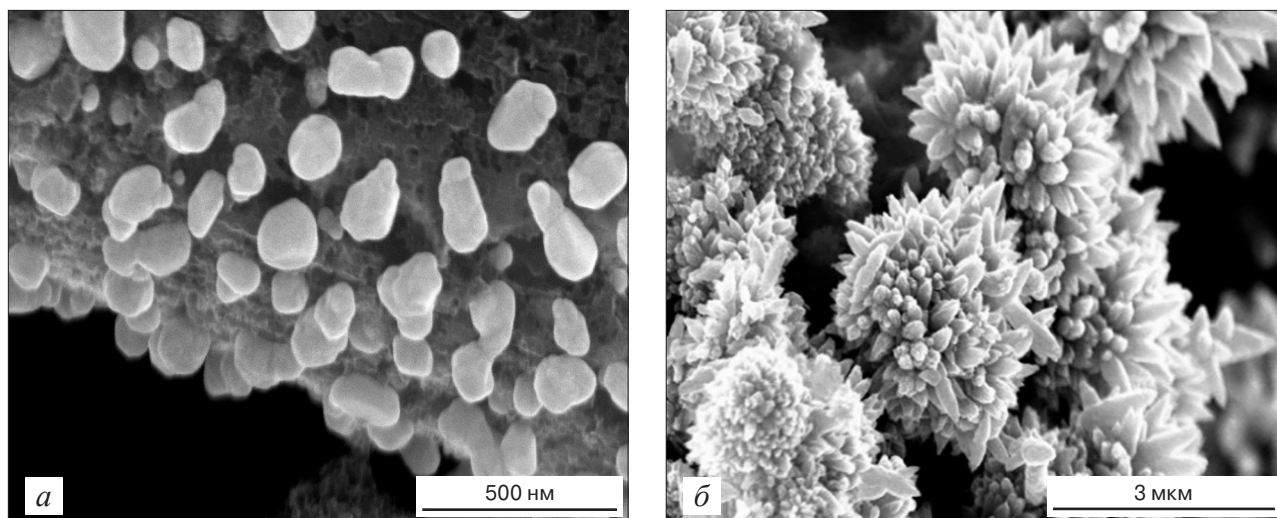


Рис. 6. Покрывание из наночастиц серебра (а) и цинка (б) на поверхности углеродной матрицы

Fig. 6. Coating of (a) silver and (b) zinc nanoparticles on the surface of a carbon matrix

Из микрофотографий следует, что частицы имеют форму, близкую к сферической. Из электронограммы, представленной на рис. 5, а и б и ее сопоставления с электронограммой массивного образца кристаллического серебра следует, что наночастицы состоят из кристаллического серебра, без заметной примеси оксидов солей. Фотографии кристаллов, образующихся на поверхности кремниевых подложек, помещенных в гидрозоль серебра, в том числе зарождающихся на границе «кремний — металл» представлены на рис. 5, в и г. Для этого образцы, представленные ниже, выдерживались в растворе серебра 10 ч, после чего отдавались на рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и элементный анализ (см. рис. 5) [5, 6].

Приведенные результаты позволяют говорить о принципиальной возможности формирования монокристаллов серебра на монокристалле кремния при комнатной температуре, что может най-

ти применение в технологии наноэлектроники и фотоники.

Следующая технология основана на эффекте кавитации, который возникает в зоне формирования наночастиц в процессе схлопывания парогазового пузырька [8]. В результате возникает мощный электрогидравлический импульс, который обеспечивает направленное движение наночастиц, что обеспечивает создание технологии получения наночастиц и позиционирование их на поверхность твердого тела в едином технологическом цикле. Под воздействием акустических волн, содержащиеся в растворе наночастицы проникают в материал и закрепляются в нем за счет ударно-волновой природы кавитации. На рис. 6, а представлен результат нанесения островковых пленок серебра на углеродную ткань с высоко удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Помимо островковых пленок серебра, тонких гладких

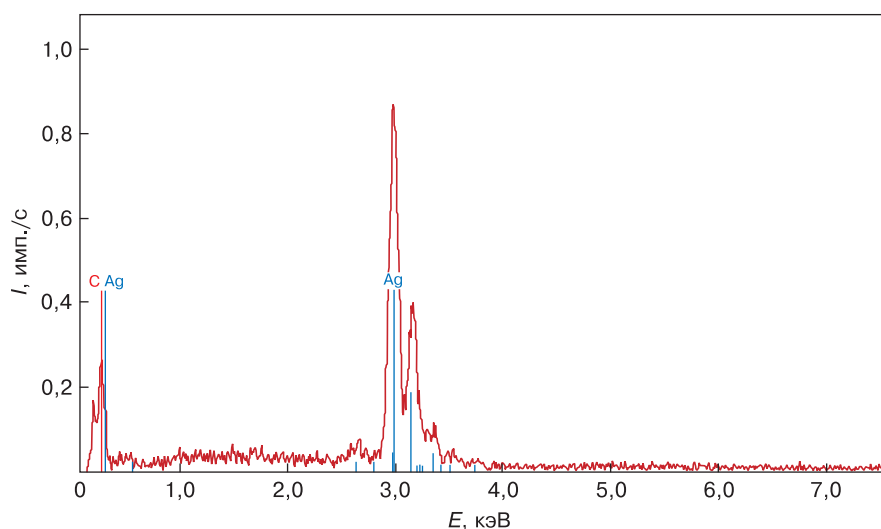


Рис. 7. Рентгеноспектральный микроанализ модифицированной наночастицами серебра углеродной нити материала типа «Бусофит»

Fig. 7. X-ray spectral microanalysis of a carbon fiber modified with silver nanoparticles of a material of the Busofit type

покрытий никеля данная технология позволяет получать покрытия с высокой удельной поверхностью из наночастиц цинка, что показано на рис. 6, б.

Исследование состава осаждаемых покрытий позволяет сделать вывод о отсутствии посторонних примесей в процессе формирования покрытия (рис. 7).

Достоинством данного метода является возможность получения особо чистых наночастиц различных металлов и позиционирование их на поверхность пористых материалов и изделий сложной конфигурации, а также резкое сокращение потерь материала, повышение скорости процесса и его автоматизация. Принципиальным достоинством рассмотренных методов нанесения тонких слоев является возможность промышленной реализации их в виде рулонных технологий.

Следует также обратить внимание на то, реактор в котором протекает процесс генерации наночастиц появляется в момент проведения процесса и затем формируется новый. Это означает, что при проведении процесса отсутствует проблема надежности и стабильности характеристик реакционного объема. При предварительной оценке температуры в пузырьке мы получили результат, который позволяет сделать предположение о значительной энерго насыщенности пузырька в сравнении с окружающей средой. Температур в пузырьке в начальный момент времени достигает 10^7 K, а при долговременной работе в течении более 5 мин начинает заметно снижаться. Было предположено, что это связано с тем, что уменьшается электрическое сопротивление воды в результате насыщения ее ионами и нано частицами металла. Экспериментальная проверка этого предположения подтвердила эту гипотезу. Поэтому с целью

дальнейшего роста энергоемкости локализованной энергетической неоднородности необходимо совершенствовать оборудование с целью получения первичного электрического импульса с более высокими характеристиками.

Заключение

Получены принципиальные результаты исследования процесса формирования наночастиц металлов в жидкой диэлектрической фазе и осаждения их на поверхность твердого тела. Показано, что монокристаллы серебра из наночастиц размером 5—15 нм можно выращивать на монокристаллической поверхности кремния при комнатной температуре осаждением их раствора. Механизм формирования четко не установлен, но можно сделать предположение, что в значительной степени это связано с большой внутренней энергией наночастиц, которые получаются при температурах выше 10^6 K и затем мгновенно попадают в жидкость при комнатной температуре.

Исследованы два метода позиционирования наночастиц металлов на поверхность углеродной матрицы, которая имеет удельную поверхность 1000—1200 м²/г. Показана принципиальная возможность формирования покрытий на пористых материалах, которые одновременно могут существенно увеличивать поверхность исходного материала. Принципиальным достоинством рассмотренных методов является возможность их реализации в промышленных масштабах в виде рулонных технологий.

Показана перспектива развития электроимпульсной технологии в плане проведения высокоэнергетических процессов в локализованных микрообъемах.

Библиографический список

1. Щука А.А. Электроника / под ред. проф. А.С. Сигова. СПб.: БХВ-Петербург; 2005. 800 с.
2. Месяц Г.А., Проскуровский Д.Л. Импульсный электрический разряд. Новосибирск: Наука; 1984. 256 с.
3. Месяц Г.А. Этоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. М.: Наука; 2000. 424 с.
4. Мельников П.И., Макаренко В.Г., Макаренко М.Г. Достижение высоких температур при сжатии газового пузырька. Прикладная механика и техническая физика. 2004; 45(4): 13—25. <https://elibrary.ru/onmbwh>
5. Кукушкин Д.Ю. Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде: дисс. канд. техн. наук. М., 2019. 149 с.
6. Криставчук О.В., Сохацкий А.С., Козловский В.И., Ской В.В., Куклин А.И., В.В. Трофимов, Слепцов В.В., Не-
чаев, А.Н., Апелъ П.Ю. Структурные характеристики и ионный состав коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом электроискрового разряда в воде. Коллоидный журнал. 2021; 83(4): 423—435. <https://doi.org/10.31857/S0023291221040042>
7. Ostroukhov N.N., Tyanginskii A.Yu., Sleptsov V.V., Tserulev M.V. Electric discharge technology of production and diagnosis of metallic hydrosols with nanosized particles. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2014; 5(3): 284—288. <https://doi.org/10.1134/S2075113314030113>
8. Гоффман В. Г., Гороховский А.В., Бурте Э.П., Слепцов В.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Викулова М.А., Никитина Н.В. Модифицированные титановые электроды для накопителей энергии. *Электрохимическая энергетика*. 2017; 17(4): 225—234. <http://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-4-225-234>

References

1. Shchuka A.A. Electronics / ed. prof. A.S. Sigov. St. Petersburg: BHV-Petersburg; 2005. 800 p. (In Russ.)
2. Mesyats G.A., Proskurovsky D.L. Impulse electric discharge. Novosibirsk: Nauka; 1984. 256 p. (In Russ.)
3. Month G.A. Ectons in a vacuum discharge: break-down, spark, arc. M.: Nauka; 2000. 424 p. (In Russ.)
4. Mel'nikov P.I., Makarenko V.G., Makarenko M.G. Reaching high temperatures by compressing a vapor bubble. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 2004; 45(4): 466—476. <https://elibrary.ru/fovool>
5. Kukushkin D.Yu. Development of physical and technical foundations of the electropulse method for the synthesis of nanoparticles of metals and alloys in a liquid dielectric medium: Diss. Cand. Sci. (Eng.). Moscow, 2019. 149 p. (In Russ.)
6. Kristavchuk O.V., Sohatsky A.S., Kozlovskiy V.I., Skoi V.V., Kuklin A.I., Trofimov V.V., Sleptsov V.V., Nechaev A.N., Apel' P.Yu. Structural characteristics and ionic composition of a colloidal solution of silver nanoparticles obtained by electrical-spark discharge in water. *Colloid Journal*. 2021; 83(4): 448—460. <https://doi.org/10.1134/S1061933X21040049>
7. Ostroukhov N.N., Tyanginskii A.Yu., Sleptsov V.V., Tserulev M.V. Electric discharge technology of production and diagnosis of metallic hydrosols with nanosized particles. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2014; 5(3): 284—288. <https://doi.org/10.1134/S2075113314030113>
8. Goffman V.G., Gorokhovskiy A.V., Burte E.P., Sleptsov V.V., Gorshkov N.V., Kovynova N.N., Vikulova M.A., Nikitina N.V. Modified titanium electrodes for energy storage. *Elektrokhimicheskaya energetika = Electrochemical Energetics*. 2017; 17(4): 225—234. (In Russ.). <http://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-4-225-234>

Информация об авторах / Information about the authors

Слепцов Владимир Владимирович — доктор техн. наук, профессор, зав кафедрой радиоэлектроники, телекоммуникации и нанотехнологии; Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>; e-mail: 08fraktal@inbox.ru

Дителева Анна Олеговна — старший преподаватель, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникации и нанотехнологии; Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0819-6517>; e-mail: anna.diteleva@mail.ru

Кукушкин Дмитрий Юрьевич — канд. техн. наук, доцент, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникации и нанотехнологии; Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6968-1495>; e-mail: Skyline34@nxt.ru

Цырков Роман Александрович — ассистент, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникации и нанотехнологии; Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация

Дителева Елизавета Олеговна — студент, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникации и нанотехнологии; Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация

Vladimir V. Sleptsov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology; Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>; e-mail: 08fraktal@inbox.ru

Anna O. Diteleva — Senior Lecturer, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology; Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0819-6517>; e-mail: anna.diteleva@mail.ru

Dmitry Yu. Kukushkin — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology; Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6968-1495>; e-mail: Skyline34@nxt.ru

Roman A. Tsyrov — Assistant, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology; Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation

Elizaveta O. Diteleva — Student, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology; Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation

Поступила в редакцию 28.04.2022; поступила после доработки 29.06.2022; принята к публикации 08.07.2022
Received 28 April 2022; Revised 29 June 2022; Accepted 8 July 2022

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 2. С. 154—163.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-2-154-163

УДК 621.315:535.241.6

Возможности многоугловой спектрофотометрии для определения параметров пленок на однослойных структурах

© 2022 г. Н. С. Козлова✉, Е. А. Левашов, Ф. В. Кирюханцев–Корнеев,
А. Д. Сытченко, Е. В. Забелина

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: kozlova_nina@mail.ru

Аннотация. Методом магнетронного распыления постоянного тока изготовлены однослойные пленки Ta—Si—C—N на подложках из плавленого кварца. Структурное совершенство пленок исследовано методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Оптические параметры пленок определены методом многоугловой спектрофотометрии. Получены спектральные зависимости коэффициентов пропускания подложек и структур при нормальном падении света в диапазоне длин волн 200—2500 нм. Показано, что спектр коэффициентов пропускания образца имеет осциллирующий характер, который обусловлен интерференционными явлениями, характерными для слоистых структур.

Измерены спектральные зависимости коэффициентов отражения пленок и подложек в диапазоне длин волн 200—2500 нм при малых углах падения света. По величине разницы между коэффициентом отражения в максимуме интерференции пленки и соответствующим коэффициентом отражения подложки при этой же длине волны показано, что поглощение в пленке мало. Получена формула для определения коэффициента поглощения пленки по измеренным параметрам. На основании экспериментальных и расчетных данных построены спектральные зависимости коэффициентов поглощения подложки, структуры и пленки. Методом отражения при двух углах падения, основанном на определении положения интерференционных экстремумов на спектральных зависимостях коэффициентов отражения, рассчитаны дискретные значения коэффициентов преломления в диапазоне длин волн 400—1200 нм. Полученные величины аппроксимированы уравнением Коши. Рассчитана толщина пленки, которая составила $d_{\text{пл.}} = 1046 \text{ нм} \pm 13 \%$. Построены спектральные зависимости показателей ослабления пленки с учетом и без учета отражения. Представлена сводная таблица с полученными значениями коэффициентов преломления и показателей поглощения с учетом и без учета отражения.

Ключевые слова: многоугловые методы спектрофотометрии, спектральный коэффициент пропускания, спектральный коэффициент отражения, показатель поглощения, коэффициент преломления

Благодарности: Исследования проводились при финансовой поддержке госзадания FSME–2020–0031 (0718–2020–0031). Измерения проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ «МИСиС».

Для цитирования: Козлова Н.С., Левашов Е.А., Кирюханцев–Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Забелина Е.В. Возможности многоугловой спектрофотометрии для определения параметров пленок на однослойных структурах. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(2): 154—163. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-154-163>

The possibilities of multi–angle spectrophotometry for determining the parameters of films on single–layer structures

N. S. Kozlova✉, E. A. Levashov, Ph. V. Kiryukhantsev–Korneev,
A. D. Sytchenko, E. V. Zabelina

*National University of Science and Technology MISiS,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

✉ Corresponding author: kozlova_nina@mail.ru

Abstract. Single–layer Ta–Si–C–N films on fused quartz substrates were made by direct current magnetron sputtering. The structural perfection of the film was investigated by X–ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and optical emission spectroscopy of glow discharge. The optical parameters of the films were determined by the method of multi–angle spectrophotometry. Spectral dependences of the transmission coefficients of substrates and structures at normal light incidence in the wavelength range of 200—2500 nm are obtained. It is shown that the transmission spectrum of the sample has an oscillating character, which is caused by interference phenomena characteristic of layered structures. Spectral dependences of the reflection coefficients of films and substrates in the wavelength range of 200—2500 nm at small angles of incidence of light are obtained. By the magnitude of the difference between the reflection coefficient at the maximum of the interference of the film and the corresponding reflection coefficient of the substrate at the same wavelength, it is shown that the absorption in the film is low. A formula is obtained for determining the absorption coefficient of a film from the measured parameters. Based on the experimental data obtained, spectral dependences of the absorption coefficients of the substrate, structure and film are constructed. The method of reflection at two angles of incidence, based on the determination of the position of the interference extremes on the spectral dependences of the reflection coefficients, calculated discrete values of the refractive coefficients in the wavelength range 400—1200 nm. The obtained values are approximated by the Cauchy equation. The film thickness was calculated, which was $d = 1046 \text{ nm} \pm 13\%$. Spectral dependences of the film attenuation indices with and without reflection are constructed. A summary table is presented with the obtained values of the refractive coefficients and absorption indices with and without reflection.

Keywords: multi–angle spectrophotometry methods, spectral transmission coefficient, spectral reflection coefficient, absorption index, refractive index

Acknowledgments. The studies were carried out with financial support within State Assignment FSME–2020–0031 (0718–2020–0031) at the Accredited Test Laboratory of Single Crystals and Stock on their Base of National University of Science and Technology MISiS.

For citation: Kozlova N.S., Levashov E.A., Kiryukhantsev–Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Zabelina E.V. The possibilities of multi–angle spectrophotometry for determining the parameters of films on single–layer structures. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 154—163. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-154-163>

© 2022 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Введение

В настоящее время прозрачные тонкие пленки оксидов широко используются для создания структур в устройствах нано- и микроэлектроники, оптоэлектроники, акустоэлектроники, сверхвысокочастотной электроники, а также солнечных элементов, оптических и защитных покрытий в авиации, космонавтике и др. [1—6].

Основными физическими параметрами, характеризующими пленки и определяющими возможность их использования для конкретных применений, являются [1, 2, 7—15]: коэффициент преломления ($n_{пл.}$), толщина ($d_{пл.}$) и поглощение пленки, которое выражается в виде показателя поглощения ($\alpha_{пл.}$, см⁻¹) [16, 17] или коэффициента экстинкции $k_{пл.}$ [16, 18—20], связанных между собой следующим соотношением:

$$\alpha_{пл.}(\lambda) = -\frac{\ln(T_{пл.}(\lambda))}{d_{пл.}} = \frac{k_{пл.}(\lambda)4\pi n_{пл.}}{\lambda}, \quad (1)$$

где $T_{пл.}$ — спектральный коэффициент пропускания пленки, %; λ — длина волны света, нм.

Точный контроль этих параметров является критически важным для установления соответствия полученных пленок заданным оптическим характеристикам конечных изделий [4]. Это является особенно сложным в тех случаях, когда пленку невозможно отделить от подложки [5]. Кроме того, подобные измерения надо проводить, не нарушая целостность пленки [2], что обуславливает необходимость разработки надежных, быстрых, простых и неразрушающих методов определения параметров тонких пленок.

Для оценки толщины пленки используют методы интерферометрии, профилометрии, электронную и атомно-силовую микроскопию [1]. Для определения толщины и коэффициента преломления применяют неразрушающие методы спектrophотометрии. Известно [1, 4, 6, 13—15, 22—24], что и коэффициент преломления, и толщины пленок могут быть получены путем анализа максимумов и минимумов на спектральных зависимостях коэффициента пропускания (T , %) или отражения (R , %) света, обусловленных его интерференцией в плоскопараллельном слое (пленке). Однако определение поглощения в пленках является более сложной задачей. Так, в работе [5] для определения коэффициента экстинкции в пленках предложен метод решения обратных задач, а в работе [8] — метод возбуждения волноводных мод.

Цель работы — развитие неразрушающих методов многоугловой спектrophотометрии для определения оптических характеристик и толщины пленки в однослойных структурах пленка—подложка.

Образцы и методы исследования

Мишень для распыления состава TaSi₂ — 30 % SiC изготавливали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Магнетронное распыление мишени проводили в режиме постоянного тока в среде N₂ (99,9995 %) на установке УВН-2М [25] при следующих параметрах: ток 2 А, напряжение 500 В, остаточное и рабочее давление 0,005 и 0,2 Па соответственно. Источник питания Pinnacle Plus (Advanced Energy, США) поддерживал мощность магнетрона на уровне 1 кВт. Покрытия осаждали в течение 15 мин. В качестве подложек использовали пластины из кварца. Перед нанесением покрытий подложки подвергали ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин на установке УЗДН-2Т. Дополнительную очистку ионами Ar⁺ проводили непосредственно в вакуумной камере в течение 2 мин. Микроструктуру и элементный состав покрытий оценивали методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) на микроскопе Hitachi S-3400 с энергодисперсионным спектрометром (**ЭДС**) Noran 7 Thermo. Профили распределения элементов получали с помощью оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда (**ОЭСТР**) Profiler-2 HORIBA-JY. Дифрактометр D2 Phaser Bruker с CuK_α излучением использовали для рентгеноструктурного анализа (**РФА**).

Измерения спектрально-угловых зависимостей коэффициентов пропускания и отражения проводили в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» на спектрофотометре Cary 5000 фирмы Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory). В приставке UMA реализована схема, состоящая из неподвижного источника света, предметного столика, вращающегося на 360°, и независимого детектора, который перемещается вокруг предметного столика в горизонтальной плоскости в диапазоне углов от 10 до 350°. Эта приставка позволяет получать спектрально-угловые зависимости пропускания и отражения света в диапазоне длин волн 200—2500 нм с минимальным шагом 0,02°.

Результаты и их обсуждение

Исследованные образцы можно представить в виде модели однослойной структуры: однородная пленка толщиной $d_{пл.}$ с коэффициентом преломления $n_{пл.}$ и показателем поглощения $\alpha_{пл.}$ нанесена на однородную подложку толщиной $d_{подл.}$ с коэффициентом преломления $n_{подл.}$ и показателем поглощения $\alpha_{подл.}$. Схематичное изображение описанной структуры представлено на рис. 1. Луч света рас-

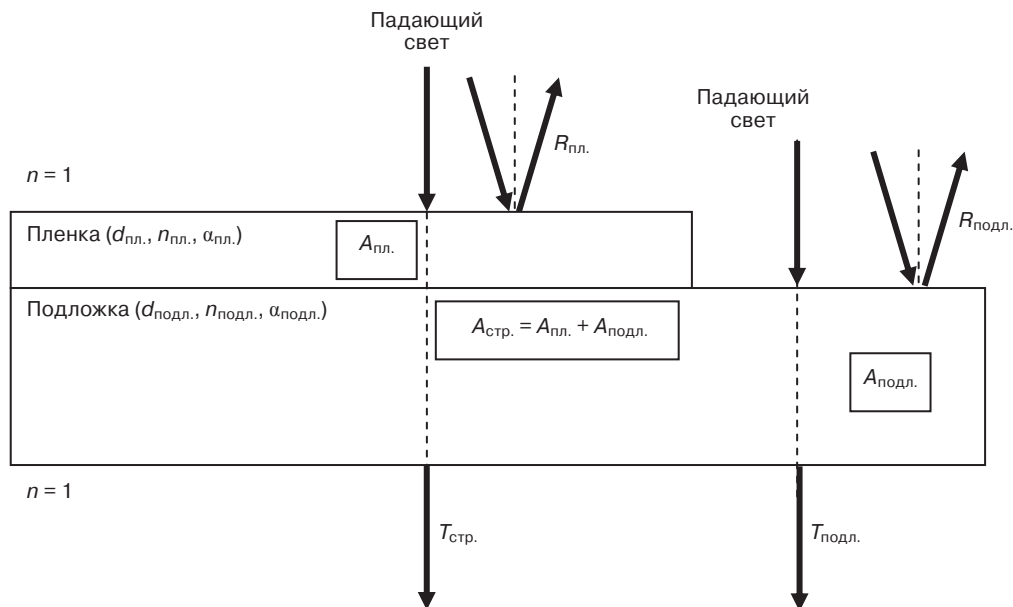


Рис. 1. Модель однослойной структуры (пленка на подложке) и схема взаимодействия с ней света

Fig. 1. Model of a single layer structure (film on substrate) and light interaction schematic

пространяется из внешней непоглощающей среды (воздух) с коэффициентом преломления $n = 1$.

В общем виде энергетические процессы взаимодействия структуры пленка—подложка с падающим светом можно описать следующим уравнением [16, 18, 26, 27]:

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_A + \Phi_S + \Phi_R, \quad (2)$$

где Φ_0 — поток излучения, падающий на образец; Φ_T — поток излучения, прошедшего через образец; Φ_A — поток излучения, поглощенный образцом; Φ_S — поток излучения, рассеянный образцом; Φ_R — поток излучения, отразившийся от образца.

В нашем случае величиной рассеяния можно пренебречь в силу ее малости и с учетом формы системы. Тогда формулу (2) можно переписать в виде

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_A + \Phi_R, \quad (3)$$

Все эти параметры характеризуют процесс взаимодействия материала с падающим светом, а не свойство самого материала. Выразив эти величины через интенсивности, перейдем к параметрам материала:

$$1 = T + A + R \quad (4)$$

где T , A , R — спектральные коэффициенты пропускания, поглощения и отражения.

Спектральные зависимости пропускания типичной структуры $T_{\text{стр.}}$ и подложки из плавленного кварца $T_{\text{подл.}}$ при нормальном падении света представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что спектр коэффициентов пропускания образца имеет осцил-

лирующий характер, который обусловлен интерференционными явлениями, что характерно для слоистых структур.

Измерив коэффициент отражения структуры $R_{\text{стр.}}$ со стороны пленки, можно оценить коэффициент поглощения структуры $A_{\text{стр.}}$ по формуле [27]

$$A_{\text{стр.}} = 1 - T_{\text{стр.}} - R_{\text{стр.}} \quad (5)$$

Полученные результаты представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что кварцевая подложка характеризуется низким поглощением во всем исследованном диапазоне. Исследуемый образец

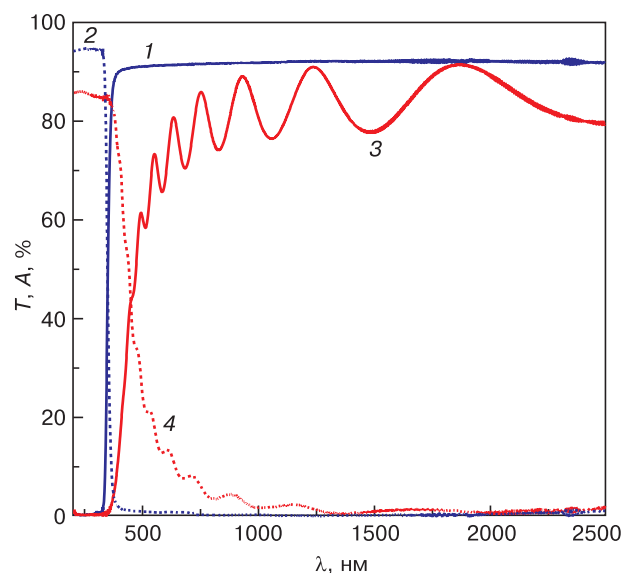


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания (1, 3) и поглощения (2, 4) типичной структуры (3, 4) и подложки (1, 2)

Fig. 2. (1 and 3) Transmittance and (2 and 4) absorption spectra of (1 and 2) substrate and (3 and 4) typical structure

слабо поглощает в ИК-диапазоне длин волн, в видимом диапазоне поглощение увеличивается с уменьшением длины волн.

В самом простом случае без учета рассеяния и отражения уравнение (4) может быть записано в следующем виде:

$$1 = A_{\text{стр.}} + T_{\text{стр.}} \quad (6)$$

Тогда коэффициент поглощения структуры может быть выражен следующим образом:

$$A_{\text{стр.}} = A_{\text{пл.}} + A_{\text{подл.}}, \quad (7)$$

где $A_{\text{пл.}}$, $A_{\text{подл.}}$ — коэффициенты поглощения пленки и подложки соответственно.

$$\begin{aligned} A_{\text{стр.}} &= 1 - T_{\text{стр.}}; \quad A_{\text{пл.}} = 1 - T_{\text{пл.}}; \\ A_{\text{подл.}} &= 1 - T_{\text{подл.}}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $T_{\text{пл.}}$, $T_{\text{подл.}}$ — коэффициенты пропускания пленки и подложки соответственно.

Коэффициент пропускания пленки можно выразить из уравнений (6)–(8):

$$T_{\text{пл.}} = 1 - T_{\text{подл.}} + T_{\text{стр.}} \quad (9)$$

Поглощение пленки определяется по формуле (1), которая с учетом уравнения (9) может быть преобразована, и для показателя поглощения без учета отражения получим следующее выражение:

$$\alpha_{\text{пл.}} = \frac{\ln \frac{1}{T_{\text{пл.}}}}{d_{\text{пл.}}} = \frac{\ln \frac{1}{1 - T_{\text{подл.}} + T_{\text{стр.}}}}{d_{\text{пл.}}} \quad (10)$$

Показатель поглощения α с учетом отражения записывается в виде [28–30]

$$\alpha = - \frac{\ln \left[\frac{T}{(1-R)^2} \right]}{d} \quad (11)$$

Таким образом, с учетом отражения формула (10) преобразуется следующим образом:

$$\alpha_{\text{пл.}} = - \frac{\ln \left(\frac{T_{\text{пл.}}}{(1-R_{\text{стр.}})^2} \right)}{d_{\text{пл.}}} = - \frac{\ln \left(\frac{1 - T_{\text{подл.}} + T_{\text{стр.}}}{(1-R_{\text{стр.}})^2} \right)}{d_{\text{пл.}}} \quad (12)$$

Коэффициенты пропускания подложки и структуры и коэффициент отражения структуры со стороны пленки могут быть измерены на спектрофотометре. Результаты измерения представлены на рис. 3. Однако толщина пленки неизвестна.

Для расчета толщины и коэффициентов преломления пленок может быть использован спектрофотометрический метод отражения при двух

углах падения [15]. Этот метод применим только в спектральной области, где пленка прозрачна, или ее поглощение настолько мало, что им можно пренебречь. Чем выше поглощение в пленке, тем больше разница между коэффициентом отражения в максимуме интерференции пленки и коэффициентом отражения подложки при одинаковой длине волны. Для выявления этой области были получены спектральные зависимости отражения пленки и подложки при угле падения света 10° (рис. 4).

На спектрах отражения образцов (см. рис. 4) хорошо видны экстремумы, связанные с интер-

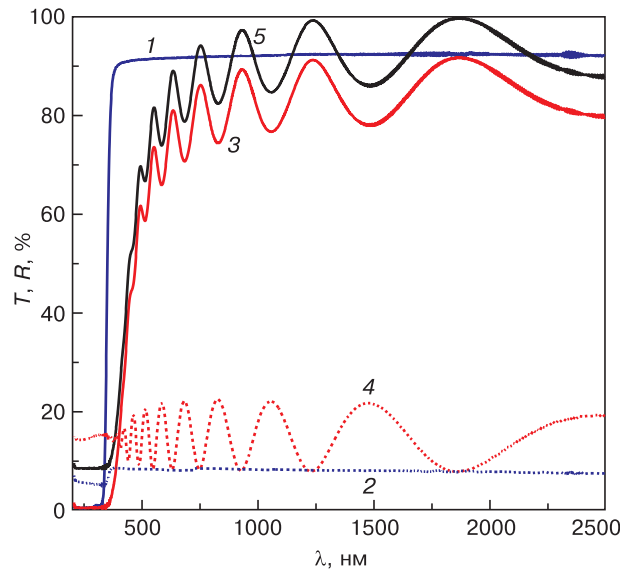


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания (1, 3, 5) и отражения (2, 4) типичной структуры (3, 4), подложки (1, 2) и пленки (5)

Fig. 3. (1, 3 and 5) Transmittance and (2 and 4) reflectance spectra of (3 and 4) typical structure, (1 and 2) substrate and (5) film

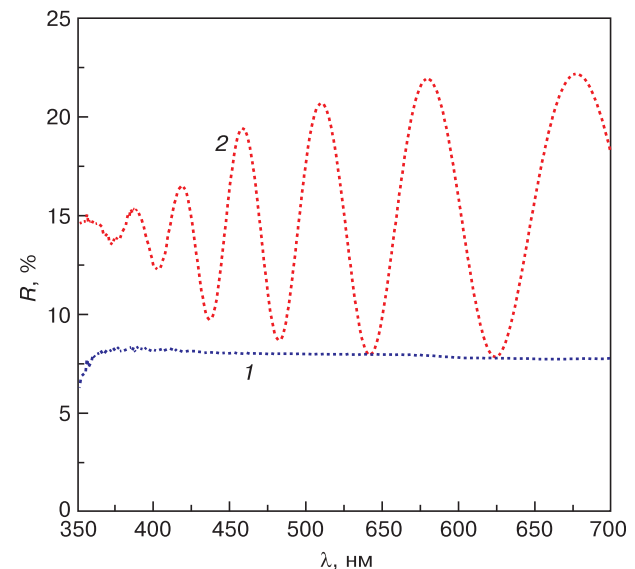


Рис. 4. Результаты измерения отражения света при угле падения 10° на образец со стороны пленки (2) и подложки из плавного кварца (1)

Fig. 4. Light reflection measurement data for 10 deg incidence angle on specimen taken at (1) fused quartz substrate side and (2) film side

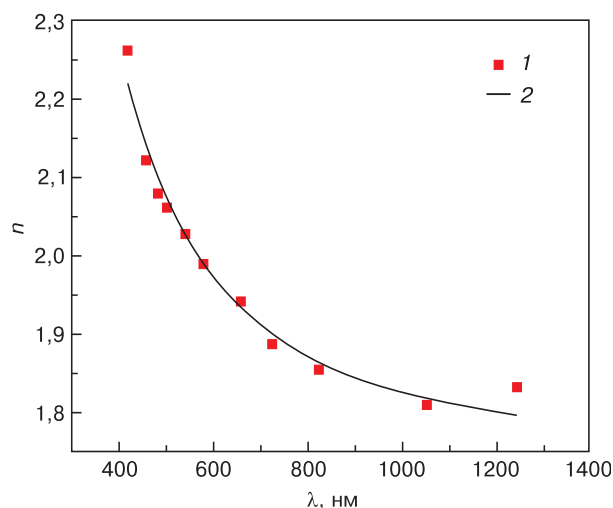


Рис. 5. Дисперсионная зависимость коэффициента преломления типичного образца:
1 — результаты, полученные путем расчета по формуле (15); 2 — аппроксимация по уравнению Коши (16)
Fig. 5. Dispersion dependence of refractive index of typical specimen: (1) data obtained by calculation using Eq. (15) and (2) Cauchy approximation Eq. (16)

ференцией двух лучей, отраженных от границ раздела «среда—пленка» и «пленка—подложка». Для исследуемого образца метод отражения при двух углах падения применим только в диапазоне длин волн свыше 425 нм, так как здесь поглощение минимально.

Для оценки показателя преломления нанесенного слоя использовали спектральные зависимости отражения света, полученные при двух различных углах падения неполяризованного света, в данном случае при $\varphi_1 = 10^\circ$ и $\varphi_2 = 20^\circ$.

В первую очередь определяются значения коэффициента преломления. Для этого на полученных спектрах выбирают длины волн λ_{φ_1} и λ_{φ_2} , соответствующие одному и тому же интерференционному экстремуму, для каждого интерференционного экстремума.

Далее определяется коэффициент преломления пленки в узком диапазоне длин волн $\lambda_{\varphi_1} - \lambda_{\varphi_2}$ по формуле

$$\left(\frac{n_{\text{пл.}}}{n}\right)^2 = \frac{\sin^2 \varphi_1 - \beta \sin^2 \varphi_2}{1 - \beta}, \quad (13)$$

где β — коэффициент, который определяется следующим образом:

$$\beta = \left(\frac{\lambda_{\varphi_1}}{\lambda_{\varphi_2}}\right)^2. \quad (14)$$

Окончательно значение коэффициента преломления пленки определяется по формуле

$$n_{\text{пл.}} = \sqrt{\left(\frac{\sin^2 \varphi_1 - \beta \sin^2 \varphi_2}{1 - \beta}\right)}. \quad (15)$$

В результате вычислений имеем дискретный набор коэффициентов преломления. Дисперсионную

зависимость коэффициента преломления получают путем аппроксимации вычисленных значений с использованием, например, уравнения Коши вида

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (16)$$

где A, B, C — материальные константы.

Оптическая толщина пленки ($d_{\text{пл.}} \times n_{\text{пл.}}$) определяется по следующей формуле

$$d_{\text{пл.}} n_{\text{пл.}} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{k(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (17)$$

где λ_1, λ_2 — длины волн соседних интерференционных экстремумов на интерференционной зависимости, измеренной при одном угле падения света, нм; k — коэффициент, $k = 2$, если берутся два ближайших максимума, или $k = 4$, если берутся соседние максимум и минимум.

С учетом значений коэффициента преломления пленки, полученных по формуле (15), толщина пленки может быть вычислена следующим образом:

$$d_{\text{пл.}} = \frac{\lambda_2 \lambda_1}{k n_{\text{пл.}} (\lambda_2 - \lambda_1)}. \quad (18)$$

Результаты оценки коэффициентов преломления прозрачной пленки образца, полученные спектрофотометрическим методом отражения при двух углах падения, и результаты аппроксимации полученных значений с использованием уравнения Коши (16) представлены на рис. 5. Толщина пленки образца, определенная по уравнению (18), составила $d_{\text{пл.}} = 1046 \text{ нм} \pm 13 \%$. Спектральные зависимости показателей поглощения с учетом и без учета отражения, полученные по формулам (10)

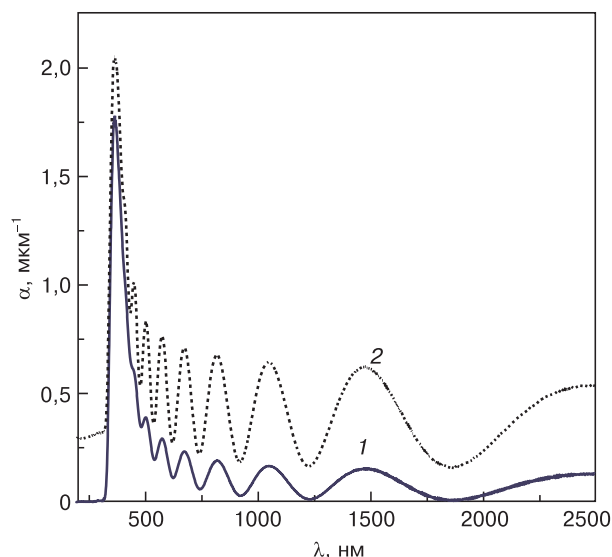


Рис. 6. Спектральные зависимости показателей поглощения пленки без учета (1) и с учетом (2) отражения
Fig. 6. Film absorption spectra (1) without and (2) with allowance for reflection

и (12) соответственно, представлены на рис. 6. Сводные данные по коэффициентам преломления и показателям поглощения представлены в таблице.

Заключение

Методом магнетронного распыления получены пленки Ta—Si—C—N на подложках из плавленого кварца. Структурное совершенство пленок исследовано методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда.

Методом многоугловой спектрофотометрии в диапазоне длин волн 200—2500 нм измерены спектральные зависимости коэффициентов пропускания структур и подложки из плавленого кварца при нормальном падении света и спектральные зависимости отражения при углах падения света 10° и 20°.

Получена формула для определения коэффициента поглощения пленки по измеренным параметрам. На основании экспериментальных и расчетных данных построены спектральные зависимости коэффициентов поглощения подложки, структуры и пленки. Оценены значения показателей поглощения пленок с учетом и без учета отражения.

С использованием экспериментальных методов, основанных на измерении положений интерференционных экстремумов на спектральных зависимостях отражения, оценена толщины пленки, которая составила 1046 нм ± 13 %, и получены дискретные величины коэффициентов преломления пленки. Проведена аппроксимация полученных значений с использованием уравнения Коши.

Библиографический список

- Кондрашин В.И. Определение толщины тонких оптически прозрачных пленок SnO₂ конвертным методом. *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки*. 2016; 38(2): 93—101. https://izvuz_tn.pnngu.ru/tn8216
- Усанов Д.А., Скрипаль Ал.В., Скрипаль Ан.В., Абрамов А.В., Боголюбов А.С., Бакуи А. Измерение параметров нанометровых пленок оптическими и радиоволновыми методами. *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2010; 83(3(83)): 44—50. <https://elibrary.ru/mngzfd>
- Киселев Д.А., Жуков Р.Н., Быков А.С., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н., Выговская Е.А. Иницирование поляризованного состояния в тонких пленках ниобата лития, синтезированных на изолированные кремниевые подложки. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2012; (2): 25—29. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2012-2-25-29>
- Журавлева П.Л., Щур П.А., Мельников А.А. Изучение структурных параметров тонких пленок аналитическими методами. *Труды ВИАМ*. 2019; 78(6): 104—113. <https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-6-104-113>
- Шаяпов В.Р. Комплексный подход к определению физических свойств тонких пленок. В сб. материалов:

Значения коэффициентов преломления и показателей поглощения с учетом и без учета отражения типичного образца в диапазоне длин волн 450—1200 нм

Refractive and absorption indices with and without allowance for reflection for a typical specimen in the 450–1200 nm region

λ , нм	n	$\alpha_{пл.}, \text{мкм}^{-1}$	
		без учета отражения	с учетом отражения
450	2,153	0,603	0,959
500	2,075	0,367	0,744
550	2,018	0,192	0,391
600	1,974	0,222	0,553
650	1,940	0,157	0,471
700	1,913	0,191	0,580
750	1,891	0,057	0,221
800	1,873	0,160	0,591
850	1,858	0,161	0,578
900	1,846	0,054	0,244
950	1,835	0,041	0,237
1000	1,826	0,116	0,495
1050	1,818	0,160	0,629
1100	1,812	0,138	0,544
1150	1,806	0,075	0,345
1200	1,801	0,022	0,188

«Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». Москва, 21–24 ноября 2017 г. М.: ООО «Буки Веди»; 2017: 386. <https://elibrary.ru/xnvfyt>

6. Брус В.В., Ковалюк З.Д., Марьянчук П.Д. Оптические свойства тонких пленок TiO₂–MnO₂, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения. *Журнал технической физики*. 2012; 82(8): 110—113. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10683>

7. Бобровников Ю.А., Козарь А.В., Попов К.В., Тихонов А.Н., Тихонравов А.В., Трубецков М.К. Исследование неоднородности тонких пленок спектрофотометрическими методами. *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика, Астрономия*. 1997; (4): 24—27. <http://vnu.phys.msu.ru/file/1997/4/97-4-24.pdf>

8. Соколов В.И., Марусин Н.В., Панченко В.Я., Савельев А.Г., Семиногов В.Н., Хайдуков Е.В. Определение показателя преломления, коэффициента экстинкции и толщины тонких пленок методом возбуждения волноводных. *Квантовая электроника*. 2013; 43(12): 1149—1153. http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=pape&r&rnid=qe&paperid=15272&option_lang=rus

9. Ванюхин К.Д., Захарченко Р.В., Каргин Н.И., Сейдман Л.А. Технологические особенности формирования прозрачных проводящих контактов из пленки ИТО для светодиодов на основе нитрида галлия. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2013; (2): 60—64. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2013-2-60-64>

10. Абгарян К.К., Бажанов Д.И., Мутигуллин И.В. Теоретическое исследование электронных и геометри-

ческих характеристик тонких пленок AlN. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2015; 18(1): 48—51. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2015-1-48-51>

11. Хомченко А.В., Сотский А.Б., Романенко А.А., Глазунов Е.В., Шульга А.В. Волноводный метод измерения параметров тонких пленок. *Журнал технической физики*. 2005; 75(6): 98—106. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/8584>

12. Сахбиев Т.Р. Двухчастотные методы определения толщины и диэлектрических параметров тонких пленок. *Новое слово в науке: перспективы развития*. 2015; 4(6): 171—172. <https://elibrary.ru/xxxxsbv>

13. Tikhonravov A.V., Trubetskov M.K., Amotchkina T.V., DeBell G., Pervak V., Krasilnikova-Sytchkova A., Grilli M.L., Ristau D. Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production. *Applied Optics*. 2011; 50(9): C75—C85. <https://doi.org/10.1364/AO.50.000C75>

14. Tikhonravov A.V., Amotchkina T.V., Trubetskov M.K., Francis R.J., Janicki V., Sancho-Parramon J., Zorc H., Pervak V. Optical characterization and reverse engineering based on multiangle spectroscopy. *Applied Optics*. 2012; 51(2): 245—254. <https://doi.org/10.1364/AO.51.000245>

15. Аюпов Б.М., Зарубин И.А., Лабусов В.А., Суляева В.С., Шаяпов В.Р. Поиск начального приближения при решении обратных задач в эллипсометрии и спектрофотометрии. *Оптический журнал*. 2011; 78(6): 3—9. <https://elibrary.ru/tpoocz>

16. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера; 2007. 362 с.

17. Кларк Э.Р., Эберхардт К.Н. Микроскопические методы исследования материалов. М.: Техносфера; 2007. 376 с.

18. Бёккер Ю. Спектроскопия. М.: Техносфера; 2009. 528 с.

19. Ландсберг Г.С. Оптика: учеб. пособие. 6-е изд. М.: Физмалит; 2006. 848 с.

20. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Навука і тэхніка; 1995. 302 с.

21. Толмачев Г.Н., Ковтун А.П., Захарченко И.Н., Алиев И.М., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. Синтез, структура и оптические характеристики тонких пленок ниобата бария-стронция. *Физика твердого тела*. 2015; 57(10): 2050—2055. <http://journals.ioffe.ru/articles/42276>

22. Аюпов Б.М., Румянцев Ю.М., Шаяпов В.Р. Особенности определения толщины диэлектрических пленок, полученных в поисковых экспериментах. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010; (5): 100—105. <https://elibrary.ru/msqej>

23. Manificier J.C., Gasiot J., Fillard J.P. A simple method for the determination of the optical constants n , h and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1976; 9(11): 1002—1004. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/9/11/032>

24. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1983; 16(12): 1214—1223. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023>

25. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridov T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskay V.V., Polčák J., Levashov E.A. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo-Si-B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets. *Surface and Coatings Technology*. 2022; 128141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>

26. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука; 1970. 855 с.

27. Карамалиев Р.А., Каджар Ч.О. Оптические свойства композитных тонких пленок, содержащих наночастицы серебра. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2012; 79(3): 424—429. <https://elibrary.ru/oxoqwf>

28. Шалимова К.В. Физика полупроводников: учебник. М.: Энергия; 1971. 400 с.

29. Ефимов А.М. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования: учеб. пособие. СПб.: СПбГУИТМО; 2008. 103 с.

30. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / пер. с англ. М.: Мир; 1986. 664 с.

References

1. Kondrashin V.I. Determination of SnO₂ thin optically transparent films' thickness by the envelope method. *University Proceedings. Volga Region. Engineering Sciences*. 2016; 38(2): 93—101. (In Russ.). https://izvuz_tn.pnzgu.ru/tn8216

2. Usanov D.A., Skripal A.I., Skripal A.N.V., Abramov A.V., Bogolyubov A.S., Bakui A. Measurement of parameters of nanometer films by optical and radio wave methods. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*. 2010; 83(3(83)): 44—50. (In Russ.). <https://elibrary.ru/mngzfd>

3. Kiselev D.A., Zhukov R.N., Bykov A.S., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N., Vygovskaya E.A. Initiation of polarized state in lithium niobate thin films synthesized on isolated silicon substrates. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2012; (2): 25—29. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2012-2-25-29>

4. Zhuravleva P.L., Shchur P.A., Melnikov A.A. Study of the structural parameters of thin films by analytical

methods. *Trudy VIAM*. 2019; 78(6): 104—113. <https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-6-104-113>

5. Shayapov V.R. An integrated approach to the determination of the physical properties of thin films. In: *Third interdisciplinary youth scientific forum with international participation "New Materials"*. Moscow; 2017. 386 p. (In Russ.). <https://elibrary.ru/xnvfyt>

6. Brus V.V., Kovalyuk Z.D., Maryanchuk P.D. Optical properties of TiO₂-MnO₂ thin films fabricated by electron-beam evaporation. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2012; 82(8): 110—113. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10683>

7. Bobrovnikov Yu.A., Kozar' A.V., Popov K.V., Tikhonov A.N., Tikhonravov A.V., Trubetskov M.K. Investigation of the inhomogeneity of thin films by spectrophotometric methods. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 3. Fizika, Astronomiya*. 1997; (4): 24—27. (In Russ.). <http://vmu.phys.msu.ru/file/1997/4/97-4-24.pdf>

8. Sokolov V.I., Marusin N.V., Panchenko V.Ya., Saveleyev A.G., Seminogov V.N., Khaidukov E.V. Determination

of refractive index, extinction coefficient and thickness of thin films by the method of waveguide mode excitation. *Kvantovaya elektronika*. 2013; 43(12): 1149—1153. (In Russ.). http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=qe&paperid=15272&option_lang=eng

9. Vanyukhin K.D., Zakharchenko R.V., Kargin N.I., Seidman L.A. Peculiarity of forming transparent conducting films on basis of oxides indium–tin for contacts on GaN-based light emitting diodes. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2013; (2): 60—64. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2013-2-60-64>

10. Abgaryan K.K., Bazhanov D.I., Mutigullin I.V. Theoretical investigation of electronic and structural properties of AlN thin films. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2015; 18(1): 48—51. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2015-1-48-51>

11. Khomchenko A.V., Sotsky A.B., Romanenko A.A., Glazunov E.V., Shulga A.V. Waveguide method for measuring the parameters of thin films. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2005; 75(6): 98—106. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/8584>

12. Sakhibiev T.R. Two-frequency methods for determining the thickness and dielectric parameters of thin films. *Novoye slovo v nauke: perspektivy razvitiya*. 2015; 4(6): 171—172. (In Russ.). <https://elibrary.ru/xxxxsbv>

13. Tikhonravov A.V., Trubetskoy M.K., Amotchkina T.V., DeBell G., Pervak V., Krasilnikova-Sytchkova A., Grilli M.L., Ristau D. Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production. *Applied Optics*. 2011; 50(9): C75—C85. <https://doi.org/10.1364/AO.50.000C75>

14. Tikhonravov A.V., Amotchkina T.V., Trubetskoy M.K., Francis R.J., Janicki V., Sancho-Parramon J., Zorc H., Pervak V. Optical characterization and reverse engineering based on multiangle spectroscopy. *Applied Optics*. 2012; 51(2): 245—254. <https://doi.org/10.1364/AO.51.000245>

15. Ayupov B.M., Zarubin I.A., Labusov V.A., Sulyaeva V.S., Shayapov V.R. Searching for the starting approximation when solving inverse problems in ellipsometry and spectrophotometry. *Journal of Optical Technology*. 2011; 78(6): 350—354. <https://doi.org/10.1364/jot.78.000350>

16. Schmidt V. Optical spectroscopy for chemists and biologists. Moscow: Tekhnosfera; 2007. 362 p. (In Russ.)

17. Klark E.R., Eberhardt K.N. Microscopic methods for studying materials. Moscow: Tekhnosfera; 2007. 376 p. (In Russ.)

18. Bokker U. Spectroscopy. Moscow: Tekhnosfera; 2009. 528 p. (In Russ.)

19. Landsberg G.S. Optics: textbook for universities. Moscow: Fizmatlit; 2006. 848 p. (In Russ.)

20. Konstantinova A.F., Grechushnikov B.N., Bokut B.V., Valyashko E.G. Optical properties of crystals. Minsk: Navuka i tekhnika; 1995. 303 p. (In Russ.)

21. Tolmachev G.N., Kovtun A.P., Pavlenko A.V., Zakharchenko I.N., Aliev I.M., Reznichenko L.A., Verbenko I.A. Synthesis, structure, and optical characteristics of barium–strontium niobate thin films. *Physics of the Solid State*. 2015; 57(10): 2106—2111. <https://doi.org/10.1134/S1063783415100339>

22. Ayupov B.M., Rumyantsev Yu.M., Shayapov V.R. Particular features of determination of the thickness of dielectric films obtained in researches. *Poverkhnost'. rentgenovskiy, sinkhrotronnyy i neytronnyy issledovaniy*. 2010; (5): 100—105. (In Russ.). <https://elibrary.ru/msqej>

23. Manifacier J.C., Gasiot J., Fillard J.P. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1976; 9(11): 1002—1004. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/9/11/032>

24. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1983; 16(12): 1214—1223. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023>

25. Kiryukhantsev–Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridov T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskay V.V., Polčak J., Levashov E.A. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets. *Surface and Coatings Technology*. 2022; 128141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>

26. Born M., Vol'f E. Fundamentals of optics. Moscow: Nauka; 1970. 855 p. (In Russ.)

27. Karamaliyev R.A., Qajar C.O. Optical properties of composite thin films containing silver nanoparticles. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2012; 79(3): 404—409. <https://doi.org/10.1007/s10812-012-9615-1>

28. Shalimova K.V. Physics of semiconductors. Moscow: Energiya; 1971. 400 p. (In Russ.)

29. Efimov A.M. Optical properties of materials and mechanisms of their formation: textbook. Saint Petersburg: SPbGUITMO; 2008. 103 p. (In Russ.)

30. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, Inc.; 1983. 545 p.

Информация об авторах / Information about the authors

Козлова Нина Семеновна — канд. физ.–мат. наук, ведущий эксперт; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4057-9718>; e-mail: kozlova_nina@mail.ru

Левашов Евгений Александрович — докт. техн. наук, акад. РАН, профессор, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директор Научно-учебного центра самораспространяющегося высокотемпературного синтеза МИСиС–ИСМАН; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>; e-mail: levashov@shs.misis.ru

Nina S. Kozlova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Expert; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4057-9718>; e-mail: kozlova_nina@mail.ru

Evgeny A. Levashov — Dr. Sci. (Eng.), Acad. RAS, Professor, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, Director of the Scientific–Educational Center of SHS (Self–Propagating High–Temperature Synthesis); National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>; e-mail: levashov@shs.misis.ru

Кирюханцев-Корнеев Филипп Владимирович — канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, заведующий лабораторией «In situ диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра самораспространяющегося высокотемпературного синтеза МИСиС–ИСМАН; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1635-4746>; e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Сытченко Алина Дмитриевна — младший научный сотрудник, Научно-учебный центр самораспространяющегося высокотемпературного синтеза МИСиС–ИСМАН; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8668-5877>; e-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Забелина Евгения Викторовна — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5844-5673>; e-mail: zabelina.ev@misis.ru

Philipp V. Kiryukhantsev-Korneev — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, Head of the Laboratory “In situ Diagnosis of Structural Transformations” of the Scientific-Educational Center of SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis); National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1635-4746>; e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Alina D. Sytchenko — Junior Researcher, Scientific-Educational Center of SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis); National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8668-5877>; e-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Evgenia V. Zabelina — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5844-5673>; e-mail: zabelina.ev@misis.ru

Поступила в редакцию 20.05.2022; поступила после доработки 06.06.2022; принята к публикации 17.07.2022

Received 20 May 2022; Revised 6 June 2022; Accepted 17 July 2022

УДК 621.315.592

Глубокая очистка теллура, цинка и кадмия для применения в электронике

© 2022 г. В. Н. Абрютин, Е. В. Давыдова, М. А. Егоров,
И. И. Марончук✉, Д. Д. Саникович

ООО «АДВ–Инжиниринг»,
1-й Люсиновский пер., д. 3Б, Москва, 119049, Российская Федерация

✉ Автор для переписки: igimar@mail.ru

Аннотация. Рассмотрен разработанный авторами комбинированный способ глубокой очистки Cd, Zn и Te, позволивший получать высокочистые материалы на устройстве с вертикальным расположением реактора. Способ включает в себя следующие процессы: фильтрационное рафинирование расплава металла с возможностью его вакуумной дегазации и дополнительной очистки через оксидный слой; первую дистилляцию с возможностью использования геттерных добавок в расплаве и применением геттерных фильтров; дегазацию расплава с удалением легколетучих примесей на конденсатор в условиях низкого вакуума; вторую дистилляцию и розлив металла на необходимые навески. Авторами разработана и изготовлена опытная модель установки, с помощью которой проведены экспериментальные процессы глубокой очистки металлов по предложенному способу. Проведены физические эксперименты, позволившие получить Cd, Zn и Te чистотой более 99,9999 % (мас.) по 30 основным остаточным примесям со сквозным выходом готового продукта не менее 55 %.

Ключевые слова: кадмий, цинк, теллур, примесный состав, методы очистки, фильтрация, вакуумная дистилляция, масс–спектрометрия

Благодарность: Исследование выполнено за счет средств гранта Фонда содействия инновациям, проект № 63431.

Для цитирования: Абрютин В.Н., Давыдова Е.В., Егоров М.А., Марончук И.И., Саникович Д.Д. Глубокая очистка теллура, цинка и кадмия для применения в электронике. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(2): 164—174. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-164-174>

Deep purification of tellurium, zinc and cadmium for use in electronic devices

V. N. Abryutin, E. V. Davydova, M. A. Egorov, I. I. Maronchuk✉, D. D. Sanikovich

ADV–Engineering, LLC,
3B 1st Lyusinovsky Lane, Moscow 119049, Russian Federation

✉ Corresponding author: igimar@mail.ru

Abstract. A combined method of profound purification of Cd, Zn and Te developed by the Authors and allowing one to produce high-purity materials in a vertical reactor unit has been considered.

The method includes the following processes: filtration refinement of metal alloy with the possibility of its vacuum degassing and additional purification through an oxide layer; first distillation with the possibility to use gettering additions in the melt and gettering filters; melt degassing with the removal of highly volatile impurities to the condenser in rough vacuum; second distillation and metal casting for weighed quantities. The Authors have developed and produced a test model of the unit for the experimental profound purification of metals using the method developed herein. Physical experiments have been conducted for obtaining 99,9999 wt. % purity Cd, Zn and Te for 30 residual impurities with a product yield of at least 55%.

Keywords: cadmium, zinc, tellurium, impurity composition, purification methods, filtration, vacuum distillation, mass spectrometry

Acknowledgment: The study was funded under a grant of the Innovation Assistance Foundation, Project No. 63431.

For citation: Abryutin V.N., Davydova E.V., Egorov M.A., Maronchuk I.I., Sanikovich D.D. Deep purification of tellurium, zinc and cadmium for use in electronic devices. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 164—174. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-164-174>

Введение

В настоящее время металлы Cd, Zn и Te чистотой не ниже 99,9999 % (мас.) (6N) являются компонентами полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$ с постоянно расширяющимися областями применения. Надежность и эффективность работы приборов на основе этих соединений определяются уровнем их чистоты при одновременном увеличении числа контролируемых остаточных примесей [1, 2].

Наиболее применяемыми методами получения Cd, Zn и Te высокой чистоты являются ректификационные [3, 4], дистилляционные [5—10] и кристаллизационные [10—12] методы очистки. Несмотря на высокую эффективность при получении металлов чистотой 99,9998 % (мас.), использование ректификационных методов для рассматриваемых материалов не вышло за рамки лабораторных экспериментов [13], что вызвано сложным аппаратным оформлением метода. Простая схема одно- или многократной дистилляции дает небольшой выход (от 30 до 60 %) годного продукта, не обеспечивая высоких степеней очистки (до 99,99935 % (мас.)) [14, 15]. Более чистые материалы получают путем совершенствования дистилляционных процессов, например:

- использование геттерных фильтров [16] и геттерирующей примеси [17, 18];
- предварительное фильтрование расплава и отгонка легколетучих примесей [16];
- использованием барьерного оксидного слоя [14];

– подогрев поверхности конденсатора [19].

Однако имеющиеся технологические решения, как правило, громоздки и дорогостоящи. Кристаллизационные методы рафинирования (направленная кристаллизация, выращивание кристаллов из расплава, зонная плавка) используются в основном на конечной стадии очистки при удалении из расплава малых количеств примесей. Этими методами можно получать металлы чистотой до 99,99998 % (мас.) [10, 11], и их в большинстве случаев можно комбинировать с другими методами рафинирования.

Все описанные выше методы рафинирования металлов зачастую используют в комплексе, применяя разные технологические процессы и различное оборудование, что является негативным фактором, поскольку очищенный одним методом материал обычно перегружается в другую оснастку, т. е. добавляются дополнительные технологические операции, приводящие к поверхностным загрязнениям и окислению материала.

Цель работы — разработка комбинированного способа очистки металлов Cd, Zn и Te до уровня выше 6N, который объединит в едином технологическом цикле различные методы рафинирования и может быть реализован в одном аппарате без проведения межоперационных перегрузок материала. Кроме того, поставлена задача создания опытного оборудования и проведения экспериментальной проверки правильности принятых технических решений.

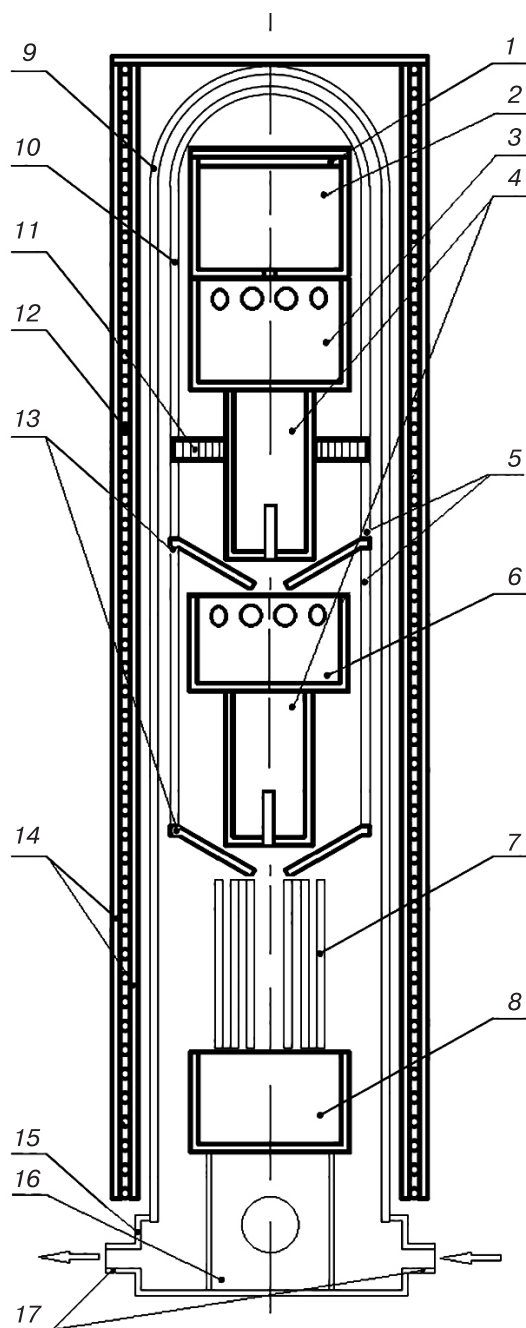


Рис. 1. Схема реактора установки очистки металлов: 1 — крышка загрузочного тигля; 2 — загрузочный тигель; 3 — тигель первой дистилляции; 4 — стойка под дистилляционный тигель; 5 — стойки дистилляционной части; 6 — тигель второй дистилляции; 7 — конденсатор; 8 — приемный тигель; 9 — кварцевая колба (реактор); 10 — колба дистилляционной части; 11 — getterный фильтр; 12 — нагревательные элементы; 13 — дистилляционная воронка; 14 — корундовый муфель; 15 — фланец с подсоединением к газовой и вакуумной линиям; 16 — подставка под приемный тигель; 17 — патрубки газовой (входной) и вакуумной (выводящей) линий

Fig. 1. Schematic of metal purification unit reactor: (1) charging crucible cover, (2) charging crucible, (3) first distillation crucible, (4) distillation crucible support, (5) distillation section supports, (6) second distillation crucible, (7) condenser, (8) receiving crucible (9) quartz retort (reactor), (10) distillation section retort, (11) gettering filter, (12) heaters, (13) distillation funnel, (14) corundum muffle, (15) flange connected to the gas and vacuum lines, (16) receiving crucible support, (17) ports of gas (inlet) and vacuum (outlet) lines

Основы метода комбинированного способа очистки металлов Cd, Zn и Te

При разработке комбинированного способа рафинирования кадмия, цинка и теллура с созданием аппаратуры нового поколения использован многолетний практический научно-исследовательский и производственный опыт по получению высокочистых материалов сотрудниками ООО «АДВ-Инжиниринг» [20—22], который позволил предложить новые способ и устройство [23, 24]. Основная задача, стоявшая перед авторами, — создание воспроизводимого метода получения металлов Cd, Zn и Te с заданными чистотой (не ниже 6N) и примесным составом при низкой себестоимости (по сравнению с развитыми в мире производствами) и как следствие низкой продажной ценой. Решение этой задачи делает возможным конкурентный выход такого продукта на отечественный и мировой рынок. Кроме того, для реализации такого метода необходимо разработать технологически простое оборудование с высокой производительностью и эксплуатационными свойствами.

Способ и устройство на его основе включают в себя возможность использования в одном цикле (разовой загрузки материала в реактор) технологического процесса, без вскрытия реактора и его перезагрузки, комбинации нескольких методов рафинирования металлов. Способ реализуется в устройстве с вариантом вертикального расположения рабочего реактора с оснасткой (рисунок). Во время технологического процесса реактор размещается в многозонном резистивном нагревателе с тепловым профилем, изменяемым в процессе проведения этапов эксперимента температурным градиентом.

Реактор устройства состоит из колбы 9, изготовленной из кварца, и металлического охлаждаемого фланца 15, соединенного герметично с колбой с помощью уплотнителей. Фланец 15 подсоединен к газовой-вакуумной линии через патрубки 17, которые позволяют создавать в реакторе вакуум с остаточным давлением в $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. или избыточное давление инертного газа (аргон или азот) не более $0,3 \text{ кгН/см}^2$.

Оснастка, размещенная в реакторной части, изготавливается из кварца, используемого в электронной промышленности, или из высокоплотного графита не ниже марки МПГ-6, в зависимости от физико-химических свойств очищаемого материала. Допустимо использование смешанной графитовой и кварцевой оснастки, например тигли (1, 2, 3, 6, 8) и воронки (13) можно изготовить из графита, а остальные изделия оснастки — из кварца.

После загрузки навески исходного металла в загрузочный тигель 2 его плотно закрывают крышкой 1, и сборка реактора с оснасткой производится

снизу вверх с поэтапным добавлением каждого изделия. При необходимости в тигель первой дистилляции 3 загружают навеску геттерирующей примеси и устанавливают подставку с геттерным фильтром 11. После установки колбы дистилляционной части 10 одевается кварцевая колба (реактор) 9, которая плотно соединяется с фланцем 16 с использованием прокладок из вакуумной резины. Соединение кварцевой колбы с металлическим фланцем через резиновый уплотнитель производится по стандартной схеме с использованием стандартных технологических решений. После уплотнения контролируется герметичность сборки путем вакуумирования реакторного пространства с проверкой натекания.

Предварительно подготавливают вакуумную линию к процессу, включив форвакуумный и паромасляный (диффузионный) вакуумные насосы, а также газовую линию. После проделанных операций помещают реактор в нагреватель, включающий в себя муфель 14 и нагревательные элементы 12, и включают нагрев, плавно выводя на температурный профиль в установке, необходимый для проведения стартового этапа технологического процесса, которым является фильтрация исходного металла из загрузочного тигля 2 в тигель первой дистилляции 3.

Тигли устанавливаются друг на друга плотно за счет пазового соединения. Загрузочный тигель снабжен плотно закрывающейся крышкой 1, имеет небольшую конусность внутренней части, которая обеспечивает удобство выгрузки тигельного остатка, а в нижней части — необходимое количество фильтрационных отверстий диаметром от 0,7 до 1,0 мм (в зависимости от свойств и уровня чистоты и окисления исходного материала). Тигель выполняется из материала, не смачиваемого расплавом исходного металла, при этом он должен смачиваться его оксидами. Фильтрация проходит при давлении до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и температуре в зоне загрузочного тигля и тигля первой дистилляции на уровне, превышающем температуру плавления металла на 80—120 К (в зависимости от свойств исходного материала). Ниже тиглей, вплоть до конденсатора 7, должна поддерживаться температура, равная или незначительно превышающая (не более чем на 10 К) температуру плавления очищаемого металла. Температура на конденсаторе должна быть ниже температуры плавления металла (не менее чем на 10 К). Сущность процесса фильтрации заключается в том, что после расплавления исходного металла происходит рафинирование расплава за счет прохождения через фильтровальные отверстия. При этом происходит механическое отделение крупных неметаллических включений и адгезионная очистка тонкодисперсных неметаллических включений, которые остаются в расплаве.

Кроме того, при фильтрации металл попадает в тигель, расположенный снизу, дозированно, способствуя активному отведению с развитой поверхности стекающего вниз металла газовых пузырей и включений, а также легколетучих примесей, которые, за счет описанного выше технологического режима оседают на конденсаторе. На поверхности расплава в загрузочном тигле находится оксидная пленка, образованная путем естественного окисления кусочков исходной металлической загрузки, помещенной в тигель перед плавлением. В этой пленке, в частности, задерживается ряд тяжелых примесей. Оксидная пленка смачивает поверхность тигля и за счет действия сил поверхностного натяжения не дает всему расплаву профильтроваться в тигель первой дистилляции. Фильтрационные отверстия и их количество подбираются таким образом, чтобы в зависимости от свойств рафинируемого материала, степени его загрязнения и окисления за счет сил поверхностного натяжения и смачивания процесс фильтрации останавливался при тигельном остатке, равном ~15 % от загрузки исходного материала. Однако процесс фильтрации на этом не останавливается, некоторая очистка уже в более глубокой и сложной форме продолжается на протяжении всего технологического процесса. Это вызвано, прежде всего, наличием крышки тигля, за счет которой остаточное давление в тигле отличается в большую сторону от остаточного давления в реакторе. Проходя через окисный слой и очищаясь таким образом, пары металла увеличивают остаточное давление в этом объеме, поддавливая расплав и нарушая равновесие с силами поверхностного натяжения. Таким образом, фильтрация медленно продолжается, при этом давление в тигле доходит до определенного уровня и больше не повышается, поскольку через щели между крышкой и тиглем пары выходят в дистилляционную часть реактора и конденсируются с остальным очищаемым металлом. К концу общего технологического процесса тигельный остаток составляет не менее 10 % от общей массы начальной загрузки исходного металла.

Вторым этапом технологического процесса является первая дистилляция отфильтрованного материала. Отфильтрованный металл находится в первом дистилляционном тигле 3, выполненном из материала, который не смачивается расплавом рафинируемого металла. Внутренняя часть тигля имеет небольшую конусность для удобства извлечения тигельного остатка. Объем и размер тигля 3 сопоставимы с аналогичными параметрами загрузочного тигля. Общая площадь технологических отверстий в верхней части тигля 3 должна составлять не менее 20 % от площади расплава в тигле для соблюдения контроля за необходимой скоростью массопереноса в процессе дистилляции.

Технологический процесс на этом этапе может идти по нескольким структурным схемам. При первой в тигель 3 загружается навеска геттерирующего материала, который химически связывает одну или несколько примесей рафинируемого металла, образуя соединения, остающиеся при дальнейшей дистилляции в тигельном остатке [17]. По второй структурной схеме геттер не добавляется. Все зависит от свойств и загрязнений исходного материала.

Тигель 3 устанавливается на стойку 4 с технологическими щелями-отверстиями в нижней части, которая размещается на сливной дистилляционной воронке 13, закрепленной на находящемся под ней тигле второй дистилляции 6. При сборке для отсечения объемов, разграничивающих этапы технологического процесса, используют колбу 10 и стойки 5 дистилляционной части. Между колбой 10 и верхней стойкой 5 закрепляется геттерный фильтр 11, который так же, как и геттерирующая примесь, используется в процессе по необходимости, давая возможность расширить технологическую схему еще на две структурные схемы. Функции фильтра состоят в поглощении выделяемых в процессе дистилляции газообразных примесей и снижении их содержания в конденсате. Кроме того, за счет повышенной активности геттера к кислороду на нем происходит осаждение легколетучих оксидов металлов, что приводит также к дополнительной очистке от металлических примесей. При этом фильтр находится в зоне температуры испарения рафинируемого металла, поэтому он задерживает частицы основного материала [15].

Второй этап проводят при остаточном давлении $(0,5—5,0) \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. в реакторе. Температурный профиль по реактору расположен следующим образом:

- температура на тиглях 2 и 3 находится на уровне, превышающем температуру плавления рафинируемого металла на 50—60 К;
- по стойке 4 идет понижающийся температурный градиент, заканчивающийся на верхней воронке 13 температурой, равной температуре плавления;
- до второй воронки поддерживается температура ниже температуры плавления на 20—30 К;
- на конденсаторе 7 температуру опускают до максимально возможного (в зависимости от конструктивных особенностей оборудования) уровня.

Дистилляция происходит следующим образом. Металл, испаряясь с поверхности расплава, проходит через технологические отверстия в тигле, затем через геттерный фильтр и конденсируется на воронке. Элементы и соединения с более высоким давлением паров по сравнению с основным рафинируемым металлом являются легколетучими примесями; элементы и соединения с более низким

давлением паров концентрируются в тигельном остатке и являются труднолетучими примесями. Скорость дистилляции (массоперенос) определяется уровнем температур, остаточным давлением в реакторе, а также отношением площади технологических отверстий к площади испарения и находится экспериментально в зависимости от технологических режимов и свойств рафинируемого материала. В процессе дистилляции часть легколетучих примесей осаждается на геттерном фильтре, а часть — на конденсаторе. Рафинирование путем дистилляции следует останавливать при тигельном остатке, составляющем 20 % от фильтрованного материала, за счет заполнения реактора инертным газом до уровня остаточного давления, равного атмосферному. После этого необходимо увеличить температуру на верхней воронке 13 и тигле второй дистилляции 6 до уровня, превышающего температуру плавления рафинируемого металла на 90 К, осуществляя слив дистиллята в тигель 6. Необходимо отметить, что при дальнейших циклах технологического процесса дистилляция из тигля 3 будет медленно продолжаться и в конечном итоге уровень тигельного остатка в нем снизится до ~ 17 % от массы отфильтрованного материала.

На следующем третьем этапе проводится еще один процесс дегазации легколетучих примесей в условиях низкого вакуума. Эта операция проходит в две технологические стадии, в которых используется режим циклического изменения температуры находящегося во втором дистилляционном тигле 6 расплава в широком диапазоне. Обе стадии осуществляются в условиях низкого вакуума с остаточным давлением до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в подреакторном пространстве. При этом на первой стадии температура в различных зонах установки поддерживается следующим образом:

- на тиглях 2, 3 и до верхней воронки включительно (по возможности) на уровне, превышающем температуру плавления рафинируемого металла на 20—30 К;
- в зоне тигля 6 второй дистилляции на уровне, превышающем температуру плавления металла на 80—120 К;
- до второй воронки имеется температурный градиент, который заканчивается уровнем, превышающим температуру плавления на 20—30 К;
- на конденсаторе 7 температуру опускают до максимально возможного уровня.

После выхода оборудования на указанный режим проводят временную выдержку от 20 до 30 мин.

На второй стадии третьего этапа проводят понижение температуры на тигле 6 второй дистилляции до уровня, превышающего температуру плавления на 20—30 К, с максимально возможной скоростью, все остальные технологические режи-

мы не изменяют. После выдержки от 20 до 30 мин. выводят температуру на уровень, соответствующий первой стадии. Операции повторяют несколько раз, в зависимости от свойств и загрязненности рафинируемого металла.

Выполнение такого двухстадийного цикла способствует отделению от поверхности расплава газовых пузырей и включений, отведению легколетучих примесей при условии перемешивания расплава за счет изменения в нем температурного градиента. Рассмотренные выше примеси и включения совместно с незначительной частью рафинируемого металла оседают на конденсаторе.

На следующем четвертом этапе осуществляется вторая дистилляция рафинируемого металла. Расплав находится в тигле 6 второй дистилляции, который изготовлен из материала, не смачиваемого расплавом рафинируемого металла, и имеет небольшую конусность в своей внутренней части для удобства извлечения тигельного остатка. Объем и размер его меньше тигля 3 первой дистилляции на 15 %, технологические отверстия в верхней части тигля аналогичны тиглю первой дистилляции.

Тигель устанавливается на нижнюю стойку 4, имеющую в нижней части технологические цели-отверстия, которая, в свою очередь, ставится на нижнюю сливную дистилляционную воронку 13, закрепленную на находящемся под ней конденсаторе 7. При сборке для отсечения объемов, разграничивающих этапы технологического процесса, используют нижнюю стойку 5 дистилляционной части.

Четвертый этап, как и второй, проводят при остаточном давлении в реакторной части $(0,5—5,0) \times 10^{-4}$ мм рт. ст. Температурный профиль по реактору настраивается следующим образом:

- температура на тиглях 2, 3 и до верхней воронки включительно поддерживается на уровне, превышающем температуру плавления рафинируемого металла на 10—15 К;
- на тигле 6 второй дистилляции поддерживается температура, превышающая температуру плавления на 30—40 К;
- вдоль нижней стойки 4 формируется понижающийся температурный градиент, заканчивающийся на нижней воронке 13 температурой, равной температуре плавления;
- на конденсаторе 7 температуру опускают до максимально возможного уровня.

Дистилляция осуществляется следующим образом. Металл, испаряясь с поверхности расплава, проходит через технологические отверстия в тигле и конденсируется на воронке, проходя таким же образом, как и на втором этапе, за исключением того, что уровень температуры на расплаве ниже и, следовательно, ниже скорость дистилляционного процесса и эффективней процесс рафинирования.

Процесс останавливают при тигельном остатке, который составляет 15 % от фильтрованного материала, за счет заполнения реактора инертным газом до уровня остаточного давления, равного атмосферному. После чего поднимают температуру на нижней воронке 13 до уровня, превышающего температуру плавления рафинируемого металла на 90 К, а в приемном тигле 8 — до уровня ниже температуры плавления на 10 К, осуществляя слив дистиллята в тигель 8. Тигель может быть выполнен в разных вариантах, позволяющих получать не только один целый слиток, но и слитки нужного размера и конфигурации по требованиям заказчика. Кроме того, размер слитков при розливе расплава может определяться диаметром лодочки для более плотной ее загрузки при дальнейшей кристаллографической очистке металла.

После проведения описанных выше операций печной блок сдвигается с реактора с оснасткой, который, в свою очередь, охлаждается, после чего происходит его разборка. Тигельные остатки и полученный материал извлекаются, проводится отбор необходимых проб и упаковка материалов. Оснастка и реактор подвергаются необходимой обработке и подготовке к следующему процессу рафинирования.

Экспериментальная часть

Разработана конструкторская документация и изготовлена опытная установка с высоковакуумной и газовой системами и с вертикальным расположением реактора (и, следовательно, печного блока с шестизонным нагревательным элементом). Проведены опытные процессы очистки металлов Cd, Zn и Te.

В качестве исходных материалов при проведении процессов очистки использовали следующие:

- Cd марки Кд0, произведенный по ГОСТ 1467–93;
- Zn марки Ц0, полученный по ГОСТ 3640–94;
- Te марки Т–У, произведенный по ТУ 20.13.21–096–00194429–2020.

Перед загрузкой в установку отбирали контрольную пробу на исследование элементного состава исходных материалов. В загрузочный тигель заранее помещали Cd в виде отлитого слитка, а Zn и Te кусочками, отделенными от исходных слитков. Необходимо отметить, что процессы очистки разных материалов проводили в индивидуальном реакторе и комплекте оснастки (под каждый материал отдельной). Используемая оснастка позволяла загрузить исходные Cd, Zn и Te массой 2500, 2100 и 1800 кг соответственно.

В процессах очистки использовали оснастку смешанного типа, часть которой выполнена из графита марки не хуже МПГ–7

по ТУ1915–051–002008510 2005, остальные из труб кварцевого стекла по ГОСТ 15177–70. Крышка загрузочного тигля 1, загрузочный тигель 2, тигель первой дистилляции 3, тигель второй дистилляции 6, приемный тигель 8 и дистилляционная воронка 13 выполнены из графита. Стойка под дистилляционный тигель 4, стойки дистилляционной части 5, конденсатор 7, колба дистилляционной части 10 — из кварцевого стекла. Процессы проводили четко в соответствии с описанным выше способом, но без использования геттерного фильтра и геттерных примесных материалов.

Результаты и их обсуждение

После проведения процесса очистки и вскрытия реактора проведена выгрузка тигельных остатков из загрузочного тигля 2, тигля первой дистилляции 3, тигля второй дистилляции 6 и слитков готовой продукции с приемного тигля 8. Конденсатор 7 взвешивали до и после проведения

эксперимента с целью определения массы осевшего на него материала, которая входит в технические потери (вместе с материалом, осевшим на различных частях оснастки и фланце). Результаты материального баланса рассмотренных процессов очистки Cd, Zn и Te представлены в табл. 1. Полученные результаты показали эффективность предложенного способа глубокой очистки.

Технологические пробы материала отбирали при входном контроле и от готовой продукции. Пробы подготавливали и отправляли на исследование элементного состава, которое проводили атомно-адсорбционным и масс-спектральными методами анализа. В испытательном центре АО «Гиредмет» исследования выполняли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием многоканального спектрометра высокого разрешения «Гранд» («ВМК–Оптоэлектроника», спектральное расширение 0,012 нм) и искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS–01–BM2 (JEOL).

Таблица 1

Результаты по материальному балансу процессов очистки Cd, Zn и Te
Material balance of Cd, Zn and Te purification

№ п/п	Материал	Начальная загрузка, г	Остаток, г/%			Готовая продукция (приемный тигель), г/%	Технические потери, г/%
			Загрузочный тигель	Тигель первой дистилляции	Тигель второй дистилляции		
1	Cd	2500	262,5/10,5	410,0/16,4	395,0/15,8	1417,5/56,7	15,0/0,6
2	Zn	2100	235,2/11,2	380,1/18,1	306,6/14,6	1169,7/55,7	8,4/0,4
3	Te	1800	181,8/10,1	340,2/18,9	271,8/15,1	995,4/55,3	10,8/0,6

Таблица 2

Элементный состав образцов Te, Cd и Zn, отобранных на начальном и конечном этапах технологического процесса, реализованного на опытной установке
Elemental composition of Te, Cd and Zn samples taken at first and final process stages from test unit

№ п/п	Примесь	Содержание примеси, % (мас.)							
		Te				Cd		Zn	
		Те марки Т-у	Остаток после фильтрации	Фильтрация + 1-я дистилляция	Очищенный Те	Cd марки Кд-0	Очищенный Cd	Zn марки Ц-0	Очищенный Zn
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Ag	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$9,92 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
2	Sn	$<3,94 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
3	Al	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$<2,69 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$
4	Ti	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$9,68 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$
5	P	—	—	—	$<1 \cdot 10^{-6}$	—	$<1 \cdot 10^{-7}$	—	$<1 \cdot 10^{-7}$

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	B	$<3,55 \cdot 10^{-6}$	—	$<5,14 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
7	I	—	—	—	$<8 \cdot 10^{-7}$	—	$<7 \cdot 10^{-7}$	—	$<7 \cdot 10^{-7}$
8	Ca	$3,78 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6,26 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-6}$
9	Cu	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$
10	Cr	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-7}$
11	Fe	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$
12	In	$3,37 \cdot 10^{-5}$	—	$<4,87 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
13	Mg	$<3,51 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$<5,08 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
14	Mn	$6,31 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$<1,06 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
15	Mo	$<4,98 \cdot 10^{-5}$	—	$<7,21 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
16	Ni	$<4,93 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
17	Pb	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$303 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$
18	Tl	$3,99 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$8,99 \cdot 10^{-9}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
19	Cl	—	—	—	$2 \cdot 10^{-6}$	—	$<2 \cdot 10^{-7}$	—	$<2 \cdot 10^{-7}$
20	Co	$9,68 \cdot 10^{-6}$	—	$2,07 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
21	Sb	$4,63 \cdot 10^{-6}$	—	$3,54 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
22	Na	$3,8 \cdot 10^{-3}$	—	$5,69 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$
23	Si	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<4,43 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-6}$
24	K	$2,78 \cdot 10^{-5}$	—	$3,26 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-6}$
25	V	$9,64 \cdot 10^{-7}$	—	$6,59 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
26	Li	$<1,02 \cdot 10^{-6}$	—	$5,53 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
27	Cd	$3,91 \cdot 10^{-3}$	—	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	—	—	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
28	Zn	$<4,67 \cdot 10^{-5}$	—	$<7,76 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	—	—
29	As	$<3,13 \cdot 10^{-6}$	—	$<4,53 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
30	Se	$9,05 \cdot 10^{-5}$	—	$<7,31 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
31	S	—	—	—	$<1 \cdot 10^{-6}$	—	$<1 \cdot 10^{-7}$	—	$<1 \cdot 10^{-7}$
Итого (по основному веществу)		99,98	99,82	99,998	99,99985	99,96	99,99991	99,973	99,99992

Также исследования проводили в ООО «АРМО-ЛЕД» на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION. Результаты анализа представлены в табл. 2. На примере очистки Те показаны распределения примесей на материале по переделам (этапам) проведения процесса рафинирования, для Cd и Zn даны результаты исследований исходного сырья и конечного продукта. Остаток теллура после фильтрации исследовали атомно-эмиссионным методом, исходный Те и после фильтрации, и после первой дистилляции — масс-спектральным методом с индуктивно связанной плазмой, остальные образцы исследовали на установке искровой масс-спектрометрии. Общее содержание примесей по основному веществу во всех случаях (на всех этапах проведения технологического процесса) рассчитывалось с учетом

предела обнаружения конкретных примесей для используемого измерительного оборудования. В табл. 2 указан состав примесей, определенный как функциональный (согласно литературным данным [1, 2, 25, 26]) для получения монокристаллов CdZnTe и CdTe для детекторных элементов.

Заключение

На основе проведенного анализа методов глубокой очистки Cd, Zn и Те обоснован выбор оптимального поэтапного использования ряда методов рафинирования. Разработаны способ и устройство очистки металлов, содержащие нестандартные решения, которые способствуют получению материалов комплексом методов с вертикальным расположением реактора.

В основе предложенного метода лежат следующие процессы:

- фильтрационное рафинирование металла с возможностью его вакуумной дегазации с дополнительной очисткой через оксидный слой;
- процесс первой дистилляции с возможностью использования геттерных добавок в расплаве и применением геттерных фильтров;
- дегазация расплава с удалением легколетучих примесей на конденсатор в условиях низкого вакуума;

– второй дистилляционный процесс и розлив металла на необходимые навески. Разработана и изготовлена опытная модель установки для глубокой очистки Cd, Zn и Te. Получен материал чистотой более 99,9999 % (мас.) по 30 основным остаточным примесям со сквозным выходом готового продукта не менее 55 % от исходной загрузки. Результаты проведенных физических экспериментов подтвердили правильность выбранных технических решений, использованных при разработке способа и установки глубокой очистки Cd, Zn и Te.

Библиографический список

1. Кондрик А.И., Ковтун Г.П. Исследование свойств полупроводниковых материалов для детекторов ионизирующих излучений. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2003; (6): 3—6. <http://dSPACE.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/70708/01-Condrik.pdf>
2. Кондрик А.И., Ковтун Г.П. Влияние примесей и структурных дефектов на электрофизические и детекторные свойства СТ и CZT. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2019; (5–6): 43—50. <https://doi.org/10.15222/TKEA2019.5-6.43>
3. Черняев В.Н., Зернов В.Б., Поведская Л.Г., Ершова С.А., Клофач И.И. Исследование глубокой очистки кадмия и цинка ректификацией и зонной перекристаллизацией. *Журнал прикладной химии*. 1966; 39(6): 1259—1266.
4. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Козин К.Л. Закономерности глубокой очистки кадмия методом ректификации. *Неорганические материалы*. 1999; 35(8): 940—945.
5. Александров Б.Н., Зудов В.Г. Поведение примесей в кадмии при вакуумной дистилляции. *Известия АН СССР. Металлы*. 1974; (1): 43—47.
6. Калашник О.Н., Нисельсон Л.А. Очистка простых веществ дистилляцией с гидротермальным окислением примесей. *Высокочистые вещества*. 1987; (2): 74—78.
7. Александров Б.Н. Получение и исследование свойств чистых металлов. В 2-х т. Харьков: Издательство ХФТИ; 1970. Т. 1. С. 26—34.
8. Kovalevsky S.V., Shelpakova I.R. High-purity zinc, cadmium, tellurium, indium and gallium: preparation and analysis. *Chemistry for Sustainable Development*. 2000; 8(1–2): 85—87. https://www.sibran.ru/upload/iblock/963/high_purity_zinc_cadmium_tellurium_indium_and_gallium_preparation_and_analysis.PDF
9. All S.T., Rao J.V., Varma K.S., Prakash T.L. Purification of cadmium up to 5N+ by vacuum distillation. *Bulletin of Materials Science*. 2002; 25(6): 479—481.
10. Потолоков Н.А., Федоров В.А. Глубокая очистка теллура и кадмия методами дистилляции и кристаллизации. *Неорганические материалы*. 2012; 48(11): 1212—1217.
11. Пфанн В. Зонная плавка / пер. с англ. М.: Металлургия; 1960. 366 с.
12. Александров Б.Н., Веркин Б.И. Очистка электролитически чистого кадмия методами зонной перекристаллизации и вакуумной дистилляции. *Физика металлов и металловедение*. 1960; 9(3): 362—365.
13. Горбань Е.П., Вивдюк В.Г., Елизаров А.И. и др. Оценка чистоты кадмия методом относительного остаточного сопротивления. В сб.: *Научные труды ГИРЕДМЕТА. Сплавы редких металлов*. М.: Металлургия; 1980. Т. 96: 109—113.
14. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Козин К.Л. Закономерности глубокой очистки кадмия методом дистилляции. *Высокочистые вещества*. 1996; (5): 11—29.
15. Высокочистые вещества / под ред. М.Ф. Чурбанова, Ю.А. Карпова, П.В. Зломанова, В.А. Фёдорова. М.: Научный мир; 2018. 994 с.
16. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пироженов Л.А. Получение высокочистых гранулированных металлов: кадмия, цинка, свинца. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2017; (1–2): 55—60. <https://doi.org/10.15222/TKEA2017.1-2.55>
17. Патент (РФ) № 2687403, Кл. C01B 19/02 C22B 9/04. Гришечкин М.Б., Хомяков А.В., Можевитова Е.Н., Аветисов И.Х. Способ получения высокочистого теллура методом дистилляции с пониженным содержанием селена. Заявл.: 08.10.2018; опубл.: 13.05.2019. https://yandex.ru/patents/doc/RU2687403C1_20190513
18. Гришечкин М.Б. Применение газофазных технологий для глубокой очистки веществ на основе редких элементов: Дис. ... канд. хим. наук. М.; 2021. 256 с.
19. Александров Б.Н., Дьяков И.Г. Очистка технического кадмия методом вакуумной дистилляции с применением подогреваемого конденсатора. *Физика металлов и металловедение*. 1962; 14(4): 569—573.
20. Марончук И.И., Марончук И.Е., Санникович Д.Д., Широков И.Б. Разработка методики очистки металлургического кремния до кремния марки «Солнечный». *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2015; 18(3): 189—194. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2015-3-189-194>
21. Патент (UA) № 97576, Кл. C 01B 33/037. Марончук И.И., Кулюткина Т.Ф., Марончук И.Е., Найденова М.В. Способ очистки кремния технической чистоты. Заявл.: 09.08.2010; опубл.: 27.02.2012. <https://uapatents.com/5-97576-sposib-ochishhennyya-kremniyu-tekhnichno-chistoti.html>
22. Maronchuk I.I., Maronchuk I.E., Sanikovich D.D., Gochua K.V. Purification of metallurgical silicon up to “solar” mark silicon. *International Journal of Renewable Energy Research*. 2016; 6(4): 1227—1231. <https://doi.org/10.20508/ijrer.v6i4.4355.g6910>
23. Заявка на патент (РФ) № 2021117792, Кл. C01B 19/02 C22B 9/04. Марончук И.И., Давыдова Е.В., Егоров М.А., Санникович Д.Д. Способ глубокой очистки металлов. Заявл.: 17.06.2021.
24. Заявка на патент (РФ) № 2021117786, Кл. C01B 19/02 C22B 9/04. Марончук И.И., Давыдова Е.В., Его-

ров М.А., Саникович Д.Д. Устройство для глубокой очистки металлов. Заявл.: 17.06.2021.

25. Zázvorka J., Hlíděk P., Franc J., Pekárek J., Grill R. Photoluminescence study of surface treatment effects on detector-grade CdTe:In. *Semiconductor Science and Technology*. 2016; 31(2): 025014. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/2/025014>

26. Zázvorka J. Photoconductivity, photoluminescence and charge collection in semiinsulating CdTe and CdZnTe: doctoral thesis. Prague, CZ: Institute of Physics of Charles University; 2016. 49 p. <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/82430>

References

1. Kondrik A.I., Kovtun G.P. Investigation of the properties of semiconductor materials for detectors of ionizing radiation. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature = Technology and Design in Electronic Equipment*. 2003; (6): 3—6. (In Russ.). <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/70708/01-Condrik.pdf>

2. Kondrik A.I., Kovtun G.P. Influence of impurities and structural defects on the electrophysical and detector properties of CT and CZT. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature = Technology and Design in Electronic Equipment*. 2019; (5–6): 43—50. (In Russ.). <https://doi.org/10.15222/TKEA2019.5-6.43>

3. Chernyaev B.N., Zernov V.B., Povedskaya L.G., Ershova S.A., Klofach I.I. Study of deep purification of cadmium and zinc by rectification and zone recrystallization. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1966; 39(6): 1259—1266. (In Russ.)

4. Kozin L.F., Berezhnoy E.O., Kozin K.L. Regularities of deep purification of cadmium by rectification. *Inorganic Materials*. 1999; 35(8): 940—945. (In Russ.)

5. Alexandrov B.N., Zudov V.G. Behavior of impurities in cadmium during vacuum distillation. *Izvestiya AN SSSR. Metallurgy = Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Metals*. 1974; (1): 43—47. (In Russ.)

6. Kalashnik O.N., Niselson L.A. Purification of simple substances by distillation with hydrothermal oxidation of impurities. *Vysokochistye veshchestva = High Purity Substances*. 1987; (2): 74—78. (In Russ.)

7. Aleksandrov B.N. Obtaining and studying the properties of pure metals. In 2 vol. Khar'kov: Izdatel'stvo KhFTI; 1970. Vol. 1. P. 26—34. (In Russ.)

8. Kovalevsky S.V., Shelpakova I.R. High-purity zinc, cadmium, tellurium, indium and gallium: preparation and analysis. *Chemistry for Sustainable Development*. 2000; 8(1–2): 85—87. https://www.sibran.ru/upload/iblock/963/high_purity_zinc_cadmium_tellurium_indium_and_gallium_preparation_and_analysis.PDF

9. All S.T., Rao J.V., Varma K.S., Prakash T.L. Purification of cadmium up to 5N+ by vacuum distillation. *Bulletin of Materials Science*. 2002; 25(6): 479—481.

10. Potolokov N.A., Fedorov V.A. Ultrapurification of tellurium and cadmium by distillation and crystallization. *Inorganic Materials*. 2012; 48(11): 1212—1217. (In Russ.)

11. Pfann W.G. Zone melting. New York, Wiley; London, Chapman and Hall; 1960. 366 p. (Russ. Transl.: Pfann W.G. Zonnaya plavka. Moscow: Metallurgizdat; 1960. 366 p.)

12. Aleksandrov B.N., Verkin B.I. Purification of electrolytically pure cadmium by zone recrystallization and vacuum distillation. *Physics of Metals and Metallography*. 1960; 9(3): 362—365. (In Russ.)

13. Gorban E.P., Vivdyuk V.G., Elizarov A.I. et al. Evaluation of the purity of cadmium by the method of relative residual resistance. In: *Scientific Works of GIREDMET*.

Alloys of Rare Metals. Moscow: Metallurgiya; 1980. Vol. 96: 109—113. (In Russ.)

14. Kozin L.F., Berezhnoy E.O., Kozin K.L. Patterns of deep purification of cadmium by distillation. *Vysokochistye veshchestva = High Purity Substances*. 1996; (5): 11—29. (In Russ.)

15. Churbanova M.F., Karpova Yu.A., Zlomanova P.V., Fedorov V.A., eds. High-purity substances. Moscow: Nauchnyi mir; 2018. 994 p. (In Russ.)

16. Shcherban A.P., Kovtun G.P., Gorbenko Y.V., Solopikhin D.A., Virich V.D., Pirozhenko L.A. Production of high purity granular metals: cadmium, zinc, lead. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature = Technology and Design in Electronic Equipment*. 2017; (1–2): 55—60. (In Russ.). <https://doi.org/10.15222/TKEA2017.1-2.55>

17. Patent (RU) No. 2687403, Class. C01B 19/02 C22B 9/04. Grishechkin M.B., Khomyakov A.V., Mozhevitova E.N., Avetisov I.Kh. Method for producing high-purity tellure by distillation with low content of selenium. Appl.: 08.10.2018; publ.: 13.05.2019. (In Russ.). https://yandex.ru/patents/doc/RU2687403C1_20190513

18. Grishechkin M.B. Application of gas-phase technologies for deep purification of substances based on rare elements: Dis. Cand. Sci. (Chem.). Moscow; 2021. 256 p. (In Russ.)

19. Alexandrov B.N., Dyakov I.G. Purification of technical cadmium by vacuum distillation using a heated condenser. *Physics of Metals and Metallography*. 1962; 14(4): 569—573. (In Russ.)

20. Maronchuk I.I., Maronchuk I.E., Sanikovich D.D., Shirokov I.B. Development of clearing technique of metallurgical silicon to solar grade silicon. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2015; 18(3): 189—194. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2015-3-189-194>

21. Patent (UA) No 97576, Cl. C 01B 33/037. Maronchuk I.I., Kuliutkina T.F., Maronchuk I.E., Naidenkova M.V. Process for the treatment of silicon of technical purity. Appl.: 09.08.2010; publ.: 27.02.12. (In Ukr.). <https://uapatents.com/5-97576-sposib-ochishhennya-kremniyu-tekhnichno-chistoti.html>

22. Maronchuk I.I., Maronchuk I.E., Sanikovich D.D., Gochua K.V. Purification of metallurgical silicon up to “solar” mark silicon. *International Journal of Renewable Energy Research*. 2016; 6(4): 1227—1231. <https://doi.org/10.20508/ijrer.v6i4.4355.g6910>

23. Patent application (RU) No 2021117792, Cl. C01B 19/02 C22B 9/04. Maronchuk I.I., Davydova E.V., Egorov M.A., Sanikovich D.D. The method of deep cleaning of metals. Appl.: 17.06.2021. (In Russ.)

24. Patent application (RU) No 2021117786, Cl. C01B 19/02 C22B 9/04. Maronchuk I.I., Davydova E.V., Egorov M.A., Sanikovich D.D. Device for deep cleaning of metals. Appl.: 17.06.2021. (In Russ.)

25. Zázvorka J., Hlídek P., Franc J., Pekárek J., Grill R. Photoluminescence study of surface treatment effects on detector-grade CdTe:In. *Semiconductor Science and Technology*. 2016; 31(2): 025014. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/2/025014>

26. Zázvorka J. Photoconductivity, photoluminescence and charge collection in semiinsulating CdTe and CdZnTe: doctoral thesis. Prague, CZ: Institute of Physics of Charles University; 2016. 49 p. <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/82430>

Информация об авторах / Information about the authors

Абрютин Владимир Николаевич — генеральный директор, ООО «АДВ–Инжиниринг», 1–й Люсиновский пер., д. 3Б, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3192-7055>; e-mail: market@adv-engineering.ru

Vladimir N. Abryutin — General Director, ADV–Engineering, LLC, 3B 1st Lyusinovsky Lane, Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3192-7055>; e-mail: market@adv-engineering.ru

Давыдова Елена Васильевна — коммерческий директор, ООО «АДВ–Инжиниринг», 1–й Люсиновский пер., д. 3Б, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0834-9007>

Elena V. Davydova — Commercial Director, ADV–Engineering, LLC, 3B 1st Lyusinovsky Lane, Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0834-9007>

Егоров Михаил Александрович — начальник цеха полупроводниковых материалов, ООО «АДВ–Инжиниринг», 1–й Люсиновский пер., д. 3Б, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0991-4349>

Mikhail A. Egorov — Head of Semiconductor Materials Department, ADV–Engineering, LLC, 3B 1st Lyusinovsky Lane, Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0991-4349>

Марончук Игорь Игоревич — канд. техн. наук, начальник производства, ООО «АДВ–Инжиниринг», 1–й Люсиновский пер., д. 3Б, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: 0000-0003-2541-961X; e-mail: igimar@mail.ru

Igor I. Maronchuk — Cand. Sci. (Eng.), Director of Operations, ADV–Engineering, LLC, 3B 1st Lyusinovsky Lane, Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: 0000-0003-2541-961X; e-mail: igimar@mail.ru

Санникович Дарья Дмитриевна — главный технолог, ООО «АДВ–Инжиниринг», 1–й Люсиновский пер., д. 3Б, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8576-1199>; e-mail: sanikovichd@mail.ru

Daria D. Sanikovich — Chief Technologist, ADV–Engineering, LLC, 3B 1st Lyusinovsky Lane, Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8576-1199>; e-mail: sanikovichd@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022; поступила после доработки 26.05.2022; принята к публикации 29.06.2022
Received 25 April 2022; Revised 26 May 2022; Accepted 29 June 2022

* * *