

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ

ЭЛЕКТРОННОЙ

ТЕХНИКИ

ТОМ 25

3/22

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, № 3(99).

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 28.09.2022.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 16270. Бумага офсетная.
Печ. л. 10,25. Тираж 150. Цена свободная.

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

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

Главный редактор
ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,
д-р физ.-мат. наук, проф. (АО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Москва, Россия)

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

Ответственный секретарь редакции
Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Журнал по решению ВАК Минобрнауки 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
3/22



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2022, vol. 25, no. 3**

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

Address of correspondence:
National University of Science
and Technology «MISIS»,
4–1 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.), *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

Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, И. И. Свисткова

Опыт визуального определения направления вращения плоскости поляризации света
в гиротропных монокристаллах средней категории..... 179

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

М. Ю. Штерн

Получение и исследование нанодисперсных порошков
термоэлектрических материалов 188

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

**Н. А. Вerezуб, Л. В. Кожитов, Т. Т. Кондратенко,
А. И. Простомолотов, И. В. Силаев**

Технология и термомеханика при выращивании трубчатых монокристаллов кремния 202

**В. Н. Абрютин, И. И. Марончук, Н. А. Потолоков,
Д. Д. Санникович, Н. И. Черкашина**

Глубокая очистка теллура: усовершенствование оборудования и технологии
с применением моделирования технологического процесса 214

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

К. Л. Енишерлова, Л. А. Сейдман, С. Ю. Боголюбова

Влияние обработки в азотной плазме на электрические параметры
гетероструктур AlGaIn/GaN 227

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

М. С. Афанасьев

Механизм образования пленкообразующей среды при высокочастотном напылении
сегнетокерамики состава $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 238

В. В. Сиксин

Создание композиционной теневой защиты для цифрового детектора получения изображений
и терапевтического канала на основе нейтронного генератора..... 245

Поздравляем Елену Евгеньевну ЛОМОНОВУ с награждением

Медалью Ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени! 256

CONTENTS

E. V. Zabelina, N. S. Kozlova, I. I. Svistkova

Practice of the visual determination of the direction
of light polarization plane rotation in the gyrotropic uniaxial single crystals 179—187

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

M. Yu. Shtern

Preparation and study of nanodispersed powders
of thermoelectric materials 188—201

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

**N. A. Verezub, L. V. Kozhitov, T. T. Kondratenko,
A. I. Prostomolotov, I. V. Silaev**

Technology and thermomechanics in growing tubular silicon single crystals..... 202—213

**V. N. Abryutin, I. I. Maronchuk, N. A. Potolokov,
D. D. Sanikovich¹, N. I. Cherkashina**

Deep tellurium refinement: improvement of equipment and technology
using process simulation 214—226

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

K. L. Enisherlova, L. A. Seidman, S. Yu. Bogolyubova

Effect of treatment in nitrogen plasma on the electrical parameters
of AlGaIn/GaN heterostructures..... 227—237

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

M. S. Afanasyev

Mechanism of formation of a film-forming environment
during RF sputtering of ferroelectrics $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 238—244

V. V. Siksin

Theoretical calculations and creation of a composite shadow protection for the CRD detector
and a therapeutic channel for a neutron generator 245—255

Congratulations to Elena E. Lomonova on the award Medal of the Order

«For Merit to the Fatherland» II degree! 256

УДК 621.315:535.012

Опыт визуального определения направления вращения плоскости поляризации света в гиротропных монокристаллах средней категории

© 2022 г. Е. В. Забелина¹✉, Н. С. Козлова¹, И. И. Свисткова¹

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

✉ Автор для переписки: zabelina.ev@misis.ru

Аннотация. При исследовании и применении кристаллов средней категории необходимо учитывать анизотропию их свойств, в частности оптическую анизотропию. Одним из проявлений оптической анизотропии является вращение плоскости поляризации (эффект гиротропии), которое наблюдается в направлении оптической оси таких кристаллов. Плоскость поляризации света может вращаться как по часовой стрелке, так и против нее. Для определения направления вращения плоскости поляризации могут быть использованы простые визуальные методы, основанные на исследованиях образцов в сходящемся поляризованном свете — наблюдения коноскопических фигур. В общем случае вид коноскопических фигур зависит от взаимного положения поляризаторов, длины волны света в системе, среза монокристалла, перпендикулярно к которому распространяется свет, толщины образца и величины двулучепреломления. Направление вращения плоскости поляризации можно определить по изменению вида коноскопической фигуры образца гиротропного кристалла, вырезанного перпендикулярно к оптической оси: изменение цвета центрального пятна при вращении анализатора, погасание центрального пятна при наблюдении коноскопической фигуры с использованием светофильтров, направление движения колец в монохроматическом свете, наблюдение фигур Эри. Коноскопическая картина в виде фигур Эри (четырёхходовая спираль) возникает при наблюдении в сходящемся поляризованном свете комбинации из двух наложенных друг на друга образцов гиротропных кристаллов, вырезанных перпендикулярно к оптической оси, вращающих плоскость поляризации света в противоположных направлениях. Для использования этого метода необходим известный образец гиротропного кристалла, вырезанного перпендикулярно к оптической оси. По опыту работы в нашей лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» (НИТУ «МИСиС»), наиболее простым, оперативным и однозначным визуальным методом определения направления вращения плоскости поляризации является наблюдение фигур Эри.

Ключевые слова: вращение плоскости поляризации, направление вращения, монокристаллы, оптические свойства, оптическая анизотропия, одноосные монокристаллы, поляризационно-оптический метод, оптическая микроскопия

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». Авторы выражают благодарность д.ф.–м.н., профессору А.Ф. Константиновой.

© 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.

Для цитирования: Забелина Е.В., Козлова Н.С., Свисткова И.И. Опыт визуального определения направления вращения плоскости поляризации света в гиротропных монокристаллах средней категории. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(3): 179—187. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-179-187>

Practice of the visual determination of the direction of light polarization plane rotation in the gyrotropic uniaxial single crystals

E. V. Zabelina¹, N. S. Kozlova¹, I. I. Svistkova¹

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

✉ *Corresponding author: zabelina.ev@misys.ru*

Abstract. When studying and applying crystals of the middle category, it is necessary to take into account the manifestations of anisotropy of their properties, in particular, optical anisotropy. One of the manifestations of optical anisotropy is the rotation of the polarization plane (gyrotropy effect), which is observed in the direction of the optical axis of such crystals. The plane of polarization of light can rotate clockwise and counterclockwise. To determine the direction of rotation of the polarization plane, simple visual methods can be used based on studies of samples in converging polarized light – observations of conoscopic figures. In general, the type of conoscopic figures depends on the relative position of the polarizers, the wavelength of light in the system, the cut of the single crystal perpendicular to which the light propagates, the thickness of the sample and the birefringence. The direction of rotation of the polarization plane can be determined by change of the type of conoscopic figure of a sample of a gyrotropic crystal cut perpendicular to the optical axis: change of the central spot color during the analyzer rotation; the extinction of the central spot when observing a conoscopic figure using light filters; the direction of movement of the rings in monochromatic light; observation of Airy patterns. According to the experience of working in our laboratory “Single Crystals and Stock on their Base”, the simplest, most operational and unambiguous visual method for determining the direction of rotation of the polarization plane is the observation of Airy figures. A conoscopic pattern in the form of Airy figures (a four-way spiral) occurs when observing in converging polarized light a combination of two superimposed samples of gyrotropic crystals cut perpendicular to the optical axis, rotating the plane of polarization of light in opposite directions. To use this method, a well-known sample of a gyrotropic crystal cut perpendicular to the optical axis is required.

Keywords: rotation of the polarization plane, direction of rotation, single crystals, optical properties, optical anisotropy, uniaxial single crystals, polarization-optical method, optical microscopy

Acknowledgments. The studies were carried out with financial support within State Assignment FSME–2020–0031 (0718–2020–0031). The measurements were carried out at the MJIL of Semiconductor Materials and Dielectrics Single “Crystals and Stock on their Base” of National University of Science and Technology MISiS. The authors are grateful to Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor A.F. Konstantinova.

For citation: Zabelina E.V., Kozlova N.S., Svistkova I.I. Practice of the visual determination of the direction of light polarization plane rotation in the gyrotropic uniaxial single crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2022; 25(3): 179—187. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-179-187>

Введение

К монокристаллам средней категории относятся кристаллы, у которых есть одно особое направление — ось симметрии высшего порядка, то есть порядка выше, чем 2 [1].

К средней категории относятся лазерные и сцинтилляционные кристаллы, нелинейно-оптические кристаллы для генерации оптических гармоник и создания параметрических квантовых генераторов, электрооптические кристаллы, акустические и акустооптические кристаллы, а также сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрики [2—12]. Кристаллы средней категории характеризуются анизотропией физических свойств, в том числе оптической анизотропией. Оптическая анизотропия в кристаллах проявляется в виде двулучепреломления, дихроизма и гиротропии [13].

Двулучепреломление заключается в раздвоении световых лучей при их прохождении через анизотропную среду [13, 14].

Дихроизм является частным случаем плеохроизма — зависимости поглощения световых лучей в кристалле от направления их распространения и поляризации [13]. Визуально в кристаллах средней категории дихроизм наблюдается в случае, когда кристаллы окрашены.

Гиротропия, оптическая активность или оптическая вращательная способность, представляет собой совокупность связанных с проявлениями эффектов пространственной дисперсии первого порядка оптических свойств среды, имеющей, по крайней мере, одно направление, не эквивалентное обратному [15].

Впервые вращение плоскости поляризации света было обнаружено Д. Араго при прохождении линейно поляризованного света через пластину кварца, вырезанную перпендикулярно к оптической оси. Поворот плоскости поляризации света пропорционален толщине пластины [16].

Это явление объясняется следующим образом: линейно поляризованная волна света может быть представлена как суперпозиция двух волн с циркулярной поляризацией, противоположными направлениями обхода и одинаковыми амплитудами [16]. Если эти волны распространяются с различными фазовыми скоростями, то на прохождении одного и того же расстояния в кристалле одна волна затратит больше времени, чем вторая, что обусловит запаздывание по времени. Полный оборот вектора поляризации в обеих волнах происходит за одно и то же время, равное периоду волны. Следовательно, вектор поляризации запаздывающей волны повернется на больший угол, чем вектор опережающей волны. В результате сложения этих волн наблюдается одна плоскопараллельная волна, результирующий вектор поляризации которой

повернется в сторону вращения более медленной волны [16].

Это явление наблюдается в виде вращения (закручивания) плоскости поляризации света по мере распространения его в кристалле [17, 18].

Вращение плоскости поляризации наблюдается вдоль оптической оси. При отклонении от оптической оси вращательная способность кристалла резко падает, при этом одновременно существенно возрастает величина двулучепреломления и дихроизма [17, 19, 20]. По мере роста отклонения луча света от оптической оси циркулярная поляризация сменяется эллиптической, причем эллипсы быстро суживаются, и оба луча начинают приближаться к плоскополяризованным [17].

Закручивание плоскости поляризации описывается симметрией $\infty/2$. Следовательно, вращение плоскости поляризации будет наблюдаться только в тех классах симметрии кристаллов средней категории, которые являются подгруппой данной группы симметрии [18].

Если плоскость поляризации света поворачивается вправо, то такой кристалл называют «правовращающий», а если влево — «левовращающий» [18]. В кристаллах «правых» и «левых» модификаций вращение плоскости поляризации будет противоположным.

На практике может возникать необходимость выявления наличия или отсутствия самого явления гиротропии и определения направления вращения плоскости поляризации:

- в практике работы лабораторий и отдельных исследователей;
- при исследовании новых материалов;
- на производстве, когда необходимо в рамках входного контроля быстро установить соответствие типа модификации (левая или правая) предъявляемым требованиям.

Таким образом, необходимы простые и быстрые методы качественного определения направления вращения плоскости поляризации.

Цель работы — представление простых оперативных методов определения наличия вращения плоскости поляризации в кристаллах средней категории и определение направления вращения плоскости поляризации.

Образцы и методы исследования

В работе представлены результаты и опыт работ в нашей испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» [21].

В качестве образцов использовали монокристаллы средней категории α - LiIO_3 , SiO_2 , кристаллы семейства лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) и др. в виде призм с полированной

ными рабочими гранями, перпендикулярными к оптической оси.

Использованные методы визуального определения направления плоскости поляризации наиболее полно изложены в работе [17].

В основе этих методов лежат интерференционные явления, возникающие при прохождении света через кристаллическую пластину. Для возникновения интерференции необходимо, чтобы пучки были когерентны, т. е. должны происходить от одного источника или появляться в результате того, что одна световая волна разделилась на две [20, 23], что и происходит при распространении света через оптически анизотропную среду.

Рассмотрим простой случай, когда пластина монокристалла толщиной d помещена между двумя поляризаторами и вдоль оптической оси этой системы направлен параллельный пучок света интенсивностью I_0 с длиной волны λ . Так как в кристалле этот луч распадется на два луча, распространяющихся с разными скоростями и коэффициентами преломления, то на выходе из пластины будут складываться два луча с линейной и взаимноперпендикулярной поляризацией с разностью фаз δ [1, 24]:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n. \quad (1)$$

Интенсивность света I , прошедшего через такую систему, будет описываться формулой пропускания [18]:

$$I = I_0 \cos^2(\beta - \alpha) - \sin(2\alpha) \sin(2\beta) \sin(2\delta), \quad (2)$$

где α , β — углы между плоскостью колебаний одного из лучей и плоскостью колебаний, пропускаемых первым и вторым поляризатором (плоскость поляризации поляризатора) соответственно.

В соответствии с формулой (2), интенсивность света, прошедшего через систему, состоящую из двух поляризаторов и кристалла между ними зависит от следующих факторов:

- взаимного положения поляризаторов, длины волны света в системе;
- характеристик образца (среза монокристалла, перпендикулярно которому распространяется свет, толщины образца и величины двулучепреломления).

Исследование интерференционных картин в сходящемся свете позволяет наблюдать в одной картине все интерференционные явления, которые можно было бы наблюдать в параллельном свете при последовательном вращении кристаллической пластины вокруг соответствующих осей. [18]. Такие сложные интерференционные картины называются «коноскопические фигуры» [1, 18, 24].

Коноскопические фигуры состоят из двух типов линий [1, 18, 24]:

- изохроматические линии (изохромы) при наблюдении в белом свете представляют собой полосы различных интерференционных цветов, каждая из них соответствует тем направлениям в кристалле, в которых оптическая разность хода одинакова (изохромы наблюдаются только при больших значениях разности хода);
- изогирь — темные полосы, все точки которых соответствуют тем направлениям в кристалле, по которым распространяются лучи с плоскостями колебаний, параллельными плоскостям поляризации поляризаторов.

На рис. 1 представлен пример коноскопической картины полированного плоскопараллельного образца одноосного негиротропного кристалла LiNbO_3 , вырезанного перпендикулярно к оптической оси, с ярко выраженными изохромами и изогирями.

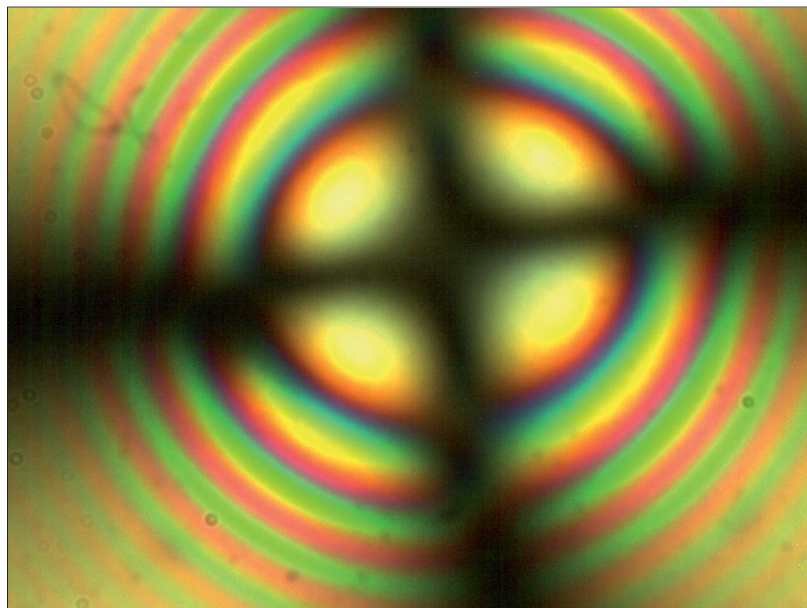


Рис. 1. Типичный пример реальной коноскопической картины при исследовании в белом свете в плоскопараллельном образце одноосного негиротропного кристалла LiNbO_3 , вырезанного перпендикулярно к оптической оси

Fig. 1. Typical example of a real conoscopic pattern in a plane-parallel sample of a uniaxial non-gyrotropic LiNbO_3 crystal cut perpendicular to the optical axis in white light

В нашей работе для наблюдения коноскопических картин использовали исследовательский поляризационный микроскоп проходящего и отраженного света Axio Imager M1m производства Carl Zeiss.

Наблюдение коноскопической фигуры возможно при непосредственном рассмотрении на фокальной поверхности объектива или при наблюдении увеличенного изображения картины через линзу Бертрана. При введении линзы Бертрана с помощью перемещения вдоль тубуса добиваются фокусировки изображения на фокальной поверхности объектива и получают увеличенное обратное изображение коноскопической фигуры. При использовании линзы четкость коноскопической картины ниже, чем при непосредственном наблюдении, но само это изображение крупнее. Предел фокусировки линзы Бертрана допускает использование объективов средних и больших увеличений ($\times 20$, $\times 50$, $\times 100$). По нашему опыту оптимальным является объектив $\times 50$. При меньших увеличениях фокальная поверхность расположена слишком высоко и может не фокусироваться [17, 25].

Результаты и их обсуждение

Коноскопические картины гиротропных кристаллов средней категории и негиротропных кристаллов отличаются друг от друга. Ветви черного креста, образованного изогирами, не доходят до центра фигуры, а на месте их пересечения наблюдается цветное пятно. Цвет центрального пятна совпадает с окраской исследуемого образца в параллельном свете.

По изменению вида коноскопической фигуры можно определить направление вращения плоскости поляризации в исследуемом образце [17]. Для этого применяются следующие методы:

- оценка изменения цвета центрального пятна при вращении анализатора;
- оценка положения погасания центрального пятна при наблюдении коноскопической фигуры с использованием светофильтров;
- оценка направления движения колец в монохроматическом свете;
- наблюдение фигур Эри.

Изменение цвета центрального пятна. Если при вращении анализатора по часовой стрелке интерференционная окраска центрального пятна изменяется в порядке последовательности цветов спектра от красного к фиолетовому (красный — оранжевый — желтый — зеленый — голубой — синий — фиолетовый), то исследуемый кристалл правовращающий, если в обратном порядке, то левовращающий. Этот метод применим, если изменение окраски центрального пятна наблюдается с ярким проявлением цветов. В отдельных случаях окраска центрального пятна бледна и ненасыщена, и фактически наблюдается чередование розового и бледнозеленого цвета [26]. Пример подобных картин представлен на рис. 2.

Погасание центрального пятна при использовании светофильтров. В этом методе необходимо иметь два монохроматических светофильтра. Вращая анализатор, последовательно приводят центральное пятно к погасанию сначала с одним фильтром, потом со вторым. Направление, в котором нужно повернуть анализатор от погасания

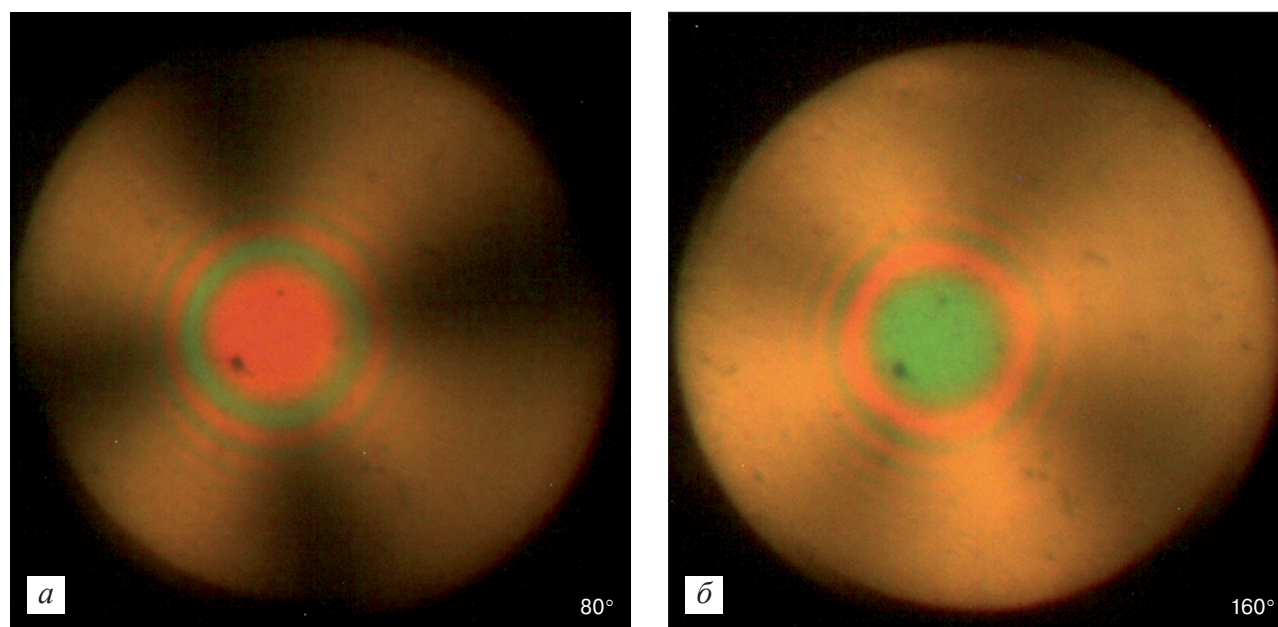


Рис. 2. Чередование розового (а) и бледно-зеленого (б) цвета центрального пятна в гиротропном кристалле средней категории

Fig. 2. Alternation of pink (a) and pale green (b) colors of the central spot in a gyrotropic crystal of the middle category

с более длинноволновым фильтром к менее длинноволновому, совпадает с направлением вращения плоскости поляризации.

Основными сложностями при использовании этого метода является необходимость наличия монохроматических светофильтров. В нашей лаборатории имеется 2 полных набора цветных стекол, однако, спектры пропускания этих стекол отличаются широкими полосами поглощения. На практике нам не удалось добиться полного погасания центрального пятна ни для одного образца гиротропного кристалла, который мы исследовали.

Направление движения колец в монохроматическом свете. При повороте анализатора по часовой стрелке в зависимости от знака вращения плоскости поляризации изохроматические кольца могут или сходиться, или расходиться. Если кольца расходятся, то кристалл правовращающий, если

сходятся, то левовращающий. Примеры подобных картин, полученные этим методом при использовании красного светофильтра КС 10, представлены на рис. 3.

В динамике при вращении анализатора направление движения колец ясно и понятно. Таким образом, этот метод позволяет оперативно получить необходимую информацию.

Фигуры Эри представляют собой интерференционную фигуру в виде четырехходовой спирали. Фигуры Эри возникают при наблюдении в сходящемся поляризованном свете комбинации из двух наложенных друг на друга образцов гиротропных кристаллов, вращающих плоскость поляризации света в противоположных направлениях и вырезанных перпендикулярно к оптической оси.

Таким образом, если между пластиной с неизвестным направлением вращения плоскости поля-

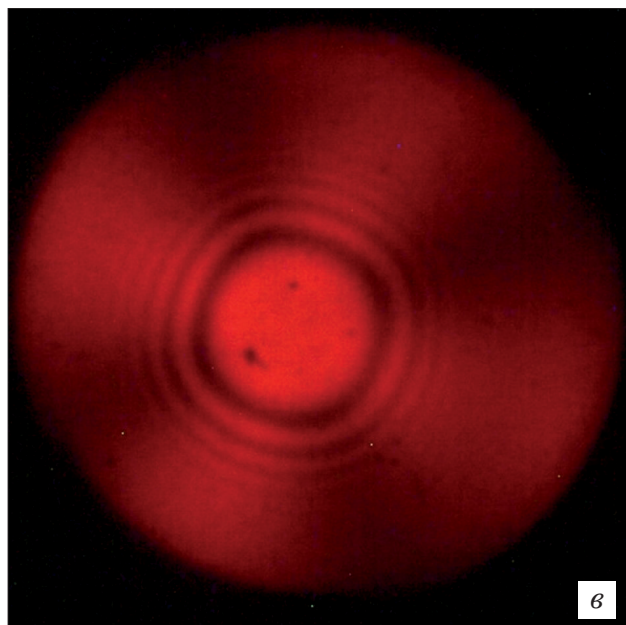
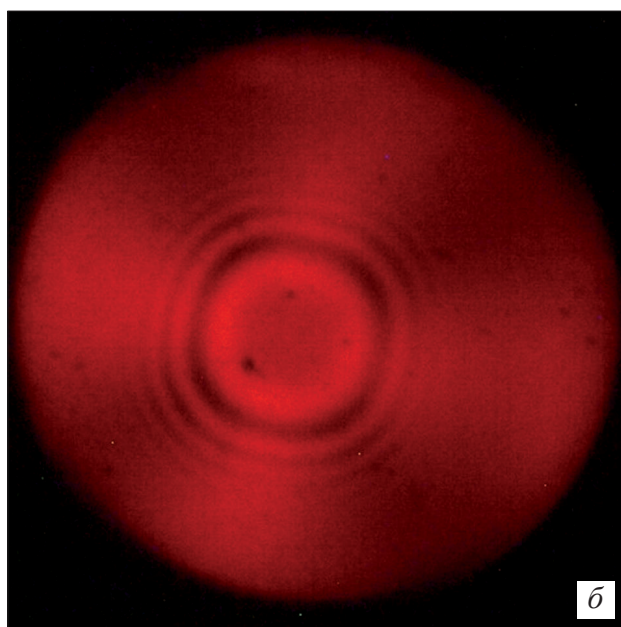
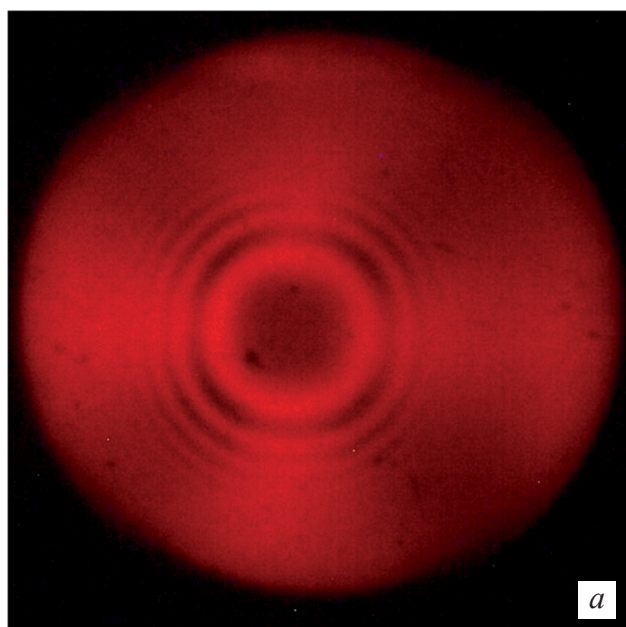


Рис. 3. Вид коноскопической картины гиротропного одноосного кристалла в направлении, перпендикулярном к оптической оси при использовании светофильтра КС 10 при вращении анализатора на 20 (а), 40 (б) и 60° (в)

Fig. 3. View of the conoscopic pattern of a gyrotropic uniaxial crystal in the direction perpendicular to the optical axis when using a KS 10 light filter with the analyzer rotated by 20 (a), 40 (б), and 60 deg. (в)

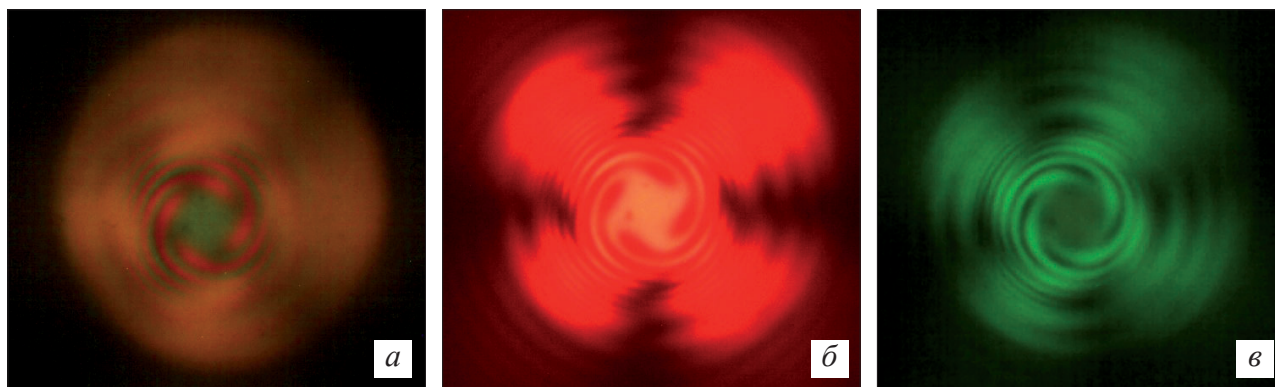


Рис. 4. Вид спиралей Эри в отсутствии светофильтров (а), со светофильтрами КС10 (б) и ЗС1 (в)
Fig. 4. View of Airy spirals in the absence of light filters (a), with light filters KS10 (б) and ZC1 (в)

ризации и объективом микроскопа ввести пластину с известным направлением вращения плоскости поляризации, то можно определить направление вращения первой пластины. В случае, когда направления вращения этих двух пластин совпадают, вид коноскопической картины не изменится. А при наблюдении спиралей Эри направление вращения плоскости поляризации «неизвестного» образца противоположно направлению вращения «известного» образца.

В нашей лаборатории в качестве известного образца используется пластина α -LiIO₃, вырезанная перпендикулярно к оптической оси, с известным направлением плоскости поляризации (левовращающей).

Вид спиралей Эри, полученный на реальном гиротропном кристалле с использованием известного образца, представлен на рис. 4.

Заключение

Представлен опыт использования методов визуализации направления вращения плоскости поляризации в образцах гиротропных кристаллов средней категории, вырезанных перпендикулярно к оптической оси.

Направление вращения плоскости поляризации можно определить по изменению вида коноскопической фигуры: изменение цвета центрального пятна при вращении анализатора, погасание центрального пятна при наблюдении коноскопической фигуры с использованием светофильтров, направление движения колец в монохроматическом свете и наблюдение фигур Эри.

Наблюдение в монохроматическом свете направления движения изохроматических колец на коноскопических фигурах позволяет в динамике просто и однозначно установить направление вращения плоскости поляризации.

Наиболее простым, оперативным и однозначным методом определения направления вращения плоскости поляризации является наблюдение коноскопических фигур при наложении на неизвестный образец гиротропного кристалла, вырезанного перпендикулярно к оптической оси, образца известного гиротропного кристалла, вырезанного аналогичным образом. В случае, если направления вращения этих двух образцов совпадут, то вид коноскопической картины не изменится. Если же направление вращения плоскости поляризации неизвестно образца противоположно известному, то будут наблюдаться фигуры Эри — четырехходовые спирали.

Библиографический список

1. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа; 1976. 391 с.
2. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСиС; 2000. 432 с.
3. Цернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика / пер с англ. Б.В. Жданова, Н.И. Коротева. М.: Мир; 1976. 261 с.
4. Гурзядян Г.Г., Дмитриев В.Г., Никогосян Д.Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применения в квантовой оптике. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.
5. Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals: a complete survey. NY, USA: Springer Science and Business Media, Inc; 2005. 429 p.
6. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. М.: Атомиздат; 1971. 328 с.
7. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Шаскольская М.П., Чкалова В.В. Акустические кристаллы / под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука; 1981. 632 с.
8. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы / пер с англ. Л.А. Фейгина, Б.К. Севастьянова. М.: Мир; 1965. 555 с.
9. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики: основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь; 1989. 288 с.
10. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке / пер с англ. М.: Издательство иностранной литературы; 1952. 448 с.
11. Шарапов В.М., Мусиенко М.П., Шарапова Е.В. Пьезоэлектрические датчики. М.: Техносфера; 2006. 628 с.

12. Новик В.К., Гаврилова Н.Д., Фельдман Н.Б. Пироэлектрические преобразователи. М.: Советское радио; 1979. 176 с.
13. Физический энциклопедический словарь / гл. ред. А.М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия; 1984. 944 с.
14. Переломова Н.В., Тагиева М.М. Кристаллофизика. М.: Издательский Дом НИТУ «МИСиС»; 2013. 407 с.
15. Физическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1 Ааронова — Боме эффект — Длинные линии / гл. ред. А.М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия; 1988. 704 с.
16. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. М.: Наука и техника; 1976. 456 с.
17. Меланхолин Н.М. Методы исследования оптических свойств кристаллов. М.: Наука; 1970. 156 с.
18. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Издательство Академии наук СССР; 1958. 205 с.
19. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Навука і тэхніка; 1995. 303 с.
20. Калдыбаева К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кри-

сталлов. М.: Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования. 2000. 294 с.

21. Kozlova N.S., Goreeva Zh.A., Zabelina E.V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. *Proc. 2nd Inter. Ural Conf. on Measurements (UralCon)*. 16–19 октября. 2017 г. USA: IEE Xplore; 2017: 15–22. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120681>
22. Борн М., Вольф Э. Основы оптики / пер. с англ. М.: Наука; 1973. 713 с.
23. Кларк Э.Р., Эберхардт К.Н. Микроскопические методы исследования материалов / пер. с англ. С.Л. Баженова. М.: Техносфера; 2007. 371 с.
24. Акимов Б.А., Александров В.В., Александровский А.Л., Берман И.В. Физика твердого тела. М.: Издательство МГУ; 1983. 295 с.
25. Шишловский А.А. Прикладная физическая оптика. М.: Физматгиз; 1961. 822 с.
26. Забелина Е.В. Неоднородности в кристаллах лантан-галлиевого танталата и их влияние на оптические свойства: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИТУ «МИСиС»; 2018. 150 с.

References

1. Shaskol'skaya M.P. Crystallography. Moscow: Vysshaya shkola; 1976. 391 p. (In Russ.)
2. Blistanov A.A. Crystals of quantum and nonlinear optics. Moscow: MISiS; 2000. 432 p. (In Russ.)
3. Zernike F., Midwinter J. Applied nonlinear optics. NY; Sidney; Toronto; London: John Wiley & Sons; 1973. 261 p. (Russ. Transl.: Zernike F., Midwinter J. Prikladnaya nelineinaya optika. Moscow: Mir; 1976. 261 p.)
4. Gurzadyan G.G., Dmitriev V.G., Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals. Properties and applications in quantum optics. Moscow: Radio i svyaz'; 1991. 160 p. (In Russ.)
5. Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals: a complete survey. NY, USA: Springer Science and Business Media, Inc; 2005. 429 p.
6. Sonin A.S., Vasilevskaya A.S. Electrooptical crystals. Moscow: Atomizdat; 1971. 328 p. (In Russ.)
7. Shaskol'skaya M.P., ed. Blistanov A.A., Bondarenko V.S., Shaskol'skaya M.P., Chkalova V.V. Acoustic crystals. Moscow: Nauka; 1981. 632 p. (In Russ.)
8. Iona F., Shirane D. Ferroelectric crystals. Oxford: Pergamon Press; 1962. 402 p. (Russ. Transl.: Iona F., Shirane D. Segnetoelektricheskie kristally. Moscow: Mir; 1965. 555 p.)
9. Rez I.S., Poplavko Yu.M. Dielectrics: basic properties and applications in electronics. Moscow: Radio i svyaz'; 1989. 288 p. (In Russ.)
10. Mason U. Piezoelectric crystals and their application in ultraacoustics. NY, USA: Van Nostrand; 1950. 448 p. (Russ. Transl.: Mezon U. P'ezoelektricheskie kristally i ikh primeneniye v ul'traakustike Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1952. 448 p.)
11. Sharapov V.M., Musienko M.P., Sharapova E.V. Piezoelectric sensors. Moscow: Technosphaera; 2006. 628 p. (In Russ.)
12. Novik V.K., Gavrilova N.D., Fel'dman N.B. Pyroelectric converters. Moscow: Sovetskoe radio; 1979. 176 p. (In Russ.)

13. Prokhorov A.M., ed. Physical encyclopedic dictionary. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1984. 944 p. (In Russ.)
14. Perelomova N.V., Tagieva M.M. Crystal physics. Moscow: Izdatel'skii Dom NITU "MISiS"; 2013. 407 p. (In Russ.)
15. Prokhorov A.M., ed. Physical encyclopedia. In 5 vol. Vol. 1 Aharonov–Bohm effect – Long lines. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1988. 704 p. (In Russ.)
16. Fedorov F.I. The theory of gyrotropy. Moscow: Nauka i tekhnika; 1976. 456 p. (In Russ.)
17. Melancholin N.M. Methods for studying the optical properties of crystals. Moscow: Nauka; 1970. 156 p. (In Russ.)
18. Shubnikov A.V. Fundamentals of optical crystallography. Moscow: Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR; 1958. 205 p. (In Russ.)
19. Konstantinova A.F., Grechushnikov B.N., Bokut' B.V., Valyashko Ye.G. Optical properties of crystals. Minsk: Navuka i tekhnika; 1995. 303 p. (In Russ.)
20. Kaldybaeva K.A., Konstantinova A.F., Perekalina Z.B. Gyrotropy of uniaxial absorbing crystals. Moscow: Institut sotsial'no-ekonomicheskikh i proizvodstvenno-ekologicheskikh problem investirovaniya; 2000. 294 p. (In Russ.)
21. Kozlova N.S., Goreeva Zh.A., Zabelina E.V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. *Proc. 2nd Inter. Ural Conf. on Measurements (UralCon)*. October 16–19, 2017. USA: IEE Xplore; 2017: 15–22. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120681>
22. Born M., Volf E. Fundamentals of optics. Oxford: Pergamon Press; 1959. 855 p. (Russ. Transl.: Born M., Vol'f E. Osnovy optiki. Moscow: Nauka; 1973. 855 p.)
23. Klark E.R., Eberkhardt K.N. Microscopic methods for studying materials. UK: Woodhead Publishing; 2002. 424 p. (Russ. Transl.: Klark E.R., Eberkhardt K.N. Mikroskopicheskie metody issledovaniya materialov. Moscow: Tekhnosphaera; 2007. 371 p.)

24. Akimov B.A., Aleksandrov V.V., Aleksandrovs-kii A.L., Berman I.V. Solid state physics. Moscow: Moscow University Press; 1983. 295 p. (In Russ.)

25. Shishlovskii A.A. Applied physical optics. Moscow: Fizmatgiz; 1961. 822 p. (In Russ.)

26. Zabelina E.V. Inhomogeneities in lanthanum-gallium tantalate crystals and their influence on optical properties. Diss. Cand. Sci. (Phys.–Math.). Moscow; 2018. 150 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

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

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

Свисткова Ирина Ивановна — магистрант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: svistkovair@gmail.com

Irina I. Svistkova — Master's Student; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: svistkovair@gmail.com

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. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 3. С. 188—201.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-3-188-201

УДК 621.315.692

Получение и исследование нанодисперсных порошков термоэлектрических материалов

© 2022 г. М. Ю. Штерн¹, ✉

¹ *Московский институт электронной техники,
пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: m.y.shtern@gmail.com

Аннотация. Наноструктурирование термоэлектрических материалов (ТЭМ), полученных компактированием нанодисперсных порошков, является эффективным способом увеличения их термоэлектрической добротности за счет снижения фоновой теплопроводности. Установлены оптимальные размеры структурных элементов наноструктурированных ТЭМ в интервале 10—100 нм, эффективно рассеивающих фононы со средней длиной свободного пробега, которые определяют максимальный вклад в процессы теплопереноса. Представлены способы и режимы синтеза, получены ТЭМ на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , GeTe и SiGe . Разработана технология получения нанодисперсных порошков ТЭМ с использованием шаровой планетарной мельницы. Определены оптимальные условия помола ТЭМ: диаметр размольных шаров 5 мм, соотношение массы шаров и ТЭМ 10 : 1, скорость вращения планетарного диска шаровой мельницы 400 об/мин, время помола 50 мин. Получены нанодисперсные порошки указанных ТЭМ. С помощью просвечивающей электронной микроскопии исследованы фазовый состав, тонкая структура и микродеформации полученных нанодисперсных порошков ТЭМ. Установлено, что при разном времени помола порошков параметры решетки и, следовательно, состав ТЭМ не изменяются. Значения микродеформаций, вызванных механическим воздействием на ТЭМ, с увеличением времени помола порошков изменяются незначительно. Для всех исследованных ТЭМ, кроме PbTe , достигнуты минимальные размеры областей когерентного рассеяния в порошках на уровне 14—29 нм. Для PbTe эти размеры значительно больше и составили 84—87 нм.

Ключевые слова: наноструктурированные термоэлектрические материалы, нанодисперсный порошок, фоновая теплопроводность, технология порошков

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00312). Исследование с помощью методов просвечивающей и растровой электронной микроскопии проводили в ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

Для цитирования: Штерн М.Ю. Получение и исследование нанодисперсных порошков термоэлектрических материалов. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(3): 188—201. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-188-201>

Preparation and study of nanodispersed powders of thermoelectric materials

M. Yu. Shtern¹✉

¹ *National Research University of Electronic Technology,
1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: m.y.shtern@gmail.com*

Abstract. Nanostructuring of thermoelectric materials (TEM) obtained by compacting nanodisperse powders is an effective way to increase their figure of merit by reducing phonon thermal conductivity. The optimal sizes of the structural elements of nanostructured TEM in the range of 10–100 nm, effectively scattering phonons with an average free path, which determine the maximum contribution to the heat transfer processes, have been established. Methods and modes of synthesis are presented, TEM based on: Bi₂Te₃; Sb₂Te₃; PbTe; GeTe and SiGe are obtained. A technology for producing nanodisperse TEM powders using a planetary ball mill has been developed. Optimal conditions for grinding TEM have been determined: the diameter of the grinding balls is 5 mm; the ratio of the mass of the balls and TEM is 10:1; the rotation speed of the planetary disk of the ball mill is 400 rpm; grinding time 50 min. Nanodisperse powders of the specified TEM are obtained. The phase composition, fine structure, and value of microdeformations of the obtained TEM nanodisperse powders were studied using transmission electron microscopy. It is established that at different times of powder grinding, the lattice parameters and, accordingly, the composition of TEM do not change. The values of microdeformations caused by mechanical action on the TEM change slightly with increasing powder grinding time. For all studied TEMs, except PbTe, the minimum dimensions of coherent scattering regions in powders are obtained at the level of 14–29 nm. For PbTe, these dimensions are much larger and amounted to 84–87 nm.

Keywords: nanostructured thermoelectric materials, nanodisperse powder, phonon thermal conductivity, powder technology

Acknowledgments. The work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 21–19–00312). The study using transmission and scanning electron microscopy was carried out at the Central Collective Use Center “Materials Science and Metallurgy” of the National University of Science and Technology “MISiS”.

For citation: Shtern M.Yu. Preparation and study of nanodispersed powders of thermoelectric materials. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(3): 188—201. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-188-201>

Введение

Широкое применение термоэлектрических устройств, в том числе в качестве альтернативных источников энергии, сдерживается их низкой эффективностью, которая определяется термоэлектрической добротностью ($Z = s^2\sigma/\kappa$) термоэлектрических материалов (ТЭМ), используемых для изготовления термоэлементов. Существуют два направления повышения термоэлектрической добротности ТЭМ: первое — увеличение фактора мощности ($s^2\sigma$), определяемого значениями

термоЭДС s и электропроводности σ ; второе — снижение теплопроводности κ . Несмотря на активные попытки увеличения фактора мощности [1—9], наибольших успехов в создании эффективных ТЭМ удалось достигнуть за счет уменьшения теплопроводности. С этой целью в последние годы активно ведутся разработки наноструктурных материалов, в которых геометрические размеры структурных элементов, соизмеримы с характерным масштабом того или иного физического явления [10—17]. Именно эта особенность приводит к качественному изменению свойств материалов.

Малые размеры зерен обуславливают большую протяженность и развитость межзеренных границ, что, в свою очередь, определяет изменения, происходящие за счет увеличения вклада поверхности в свойства веществ. Материалы с характерным структурным размером порядка 1—100 нм хотя бы в одном измерении называют наноструктурными.

Получение и основные особенности тепловых свойств наноструктурных материалов

Нанозерна (нанокристаллиты) объемных наноструктурных материалов находятся в консолидированном состоянии, в котором прочность межзеренных прослоек довольно высока. Минимальный размер структурных элементов в наноматериалах составляет 0,1—1,0 нм, т. е. по существу отвечает размерам отдельных атомов и молекул. Максимальный размер установлен условно и составляет порядка 100 нм.

Основные особенности проявления размерных эффектов в наноструктурных материалах могут быть сформулированы следующим образом:

- с уменьшением размера зерна значительно возрастает роль поверхностей раздела;
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале и для обычных крупнокристаллических материалов могут отличаться друг от друга;
- размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических величин (например, с длиной свободного пробега носителей заряда, а также фононов в процессах переноса).

Наноструктурные материалы, полученные в процессе различных технологических операций, будем называть наноструктурированными. Для получения объемных наноструктурированных материалов используют ряд методов. Наиболее распространенными из них являются методы порошковой технологии, основанные на прессовании и спекании, в которых параметры компактирования (консолидации порошков в объемные образцы) оптимизированы для нанодисперсных порошков. Основные параметры компактирования — это давление, температура и время спекания.

Проблемы, возникающие при использовании порошковых технологий для получения объемных наноструктурированных ТЭМ, связаны с интенсивной рекристаллизацией нанодисперсных порошков и остаточной пористостью в объемных образцах. Сокращая время воздействия высокой температуры в процессе спекания, можно уменьшить рекристаллизацию и рост зерен при спекании. Использование высокого статического или динамического давления в процессе прессования нанодисперсных порошков позволяет уменьшить остаточную пористость и тем самым увеличить

относительную плотность получаемых материалов. Порошковая технология применима к химическим элементам, соединениям и сплавам.

Порошковая технология — это широкая область получения дисперсных тел. Применительно к изготовлению наноструктурированных ТЭМ в качестве исходного сырья используют нанодисперсные порошки, частицы которых имеют размер не больше 100 нм. Используемые при компактировании прессование и спекание должны обеспечить получение наноструктурированных ТЭМ с соответствующими размерами структурных элементов и свойствами. При этом необходимо достижение максимально возможной плотности, т. е. отсутствие в структуре пор, а также сохранение наноструктуры, коррелирующей с размерами исходного нанодисперсного порошка. В результате предпочтительно, чтобы в компактируемом наноструктурированном ТЭМ преобладал размер зерен, не превышающий 100 нм. Распространенными методами компактирования порошков ТЭМ являются горячее прессование и искровое плазменное спекание (**ИПС**).

Наиболее часто для получения нанодисперсных порошков используется механическое измельчение исходных материалов. Механическое измельчение, как правило, в мельницах, является наиболее производительным способом промышленного получения нанодисперсных порошков. В результате обработки происходит измельчение и пластическая деформация материала, а также осуществляется перемешивание компонентов порошка на атомарном уровне. Таким образом, можно осуществлять механическое легирование. В результате механического воздействия в материале может происходить значительная пластическая деформация, возникновение различных дефектов, сопровождаемых выделением тепла. Это способствует возбуждению химических реакций в твердой фазе, на чем основан механохимический синтез.

Для механического измельчения материала и механохимического синтеза порошков часто используются планетарные шаровые мельницы. Средний размер получаемых частиц в нанодисперсных порошках может составлять от 5 до 200 нм. При механическом измельчении в присутствии размольных шаров происходит ударное и истирающее воздействия на шихту измельчаемого материала. На эффективность и размер частиц в получаемом порошке оказывает влияние размер шаров, соотношение массы шаров и измельчаемого материала, скорость планетарного механизма, а также время измельчения. Во время размола материал подвергается деформации. Высокий уровень внутренних напряжений создается из-за большой плотности внесенных во время деформации дис-

локаций, вакансий и других дефектов кристаллической решетки. Минимально возможный размер частиц порошка, получаемого в процессе измельчения, можно оценить следующим образом:

$$d = \frac{3Gb}{(1-\nu)H}, \quad (1)$$

где G — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона; b — вектор Бюргерса; H — твердость материала.

В процессе рассмотрения механизмов рассеяния фононов в твердом кристаллическом теле важно отметить, что границами рассеяния фононов могут быть не только границы зерен, но и другие структурные элементы материалов (структурные неоднородности). В связи с этим целесообразно использовать термин — область когерентного рассеяния (**ОКР**), который формулируется следующим образом: ОКР — область вещества, рассеивающая падающее излучение когерентно (согласованно), т. е. так, что фаза падающего излучения однозначно определяет фазу рассеянного излучения. Падающее излучение может относиться к любой области спектра. В рентгеновской дифракции ОКР — это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение когерентно и независимо от других таких же областей [18—20].

Экспериментальным косвенным методом определения среднего размера ОКР является дифракционный метод. В этом методе размеры ОКР определяются по уширению дифракционных отражений (рентгеновская или электронная дифракция). Дифракционный метод позволяет оценить размер частиц (зерен), усредненный по объему исследуемого вещества и несколько заниженный, как правило, на 10—15 % в сравнении с результатами электронной микроскопии, поскольку ОКР соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы. Необходимо отметить, что малый размер частиц — не единственная возможная причина уширения дифракционных отражений. За уширение отражений ответственны также микродеформации и химическая неомогенность, т. е. неоднородность состава по объему исследуемого материала [18, 19].

При размерах зерен до нескольких десятков нанометров размеры ОКР совпадают с размерами зерен, а более крупные зерна состоят из нескольких ОКР, но при этом именно размеры ОКР влияют на физические свойства. В крупных зернах ОКР являются частью внутренней структуры зерна. Размеры ОКР определяются фрагментацией зерна, возникающей по различным механизмам, связанным со структурными дефектами, имеющими собственную или примесную природу. Необходимо отметить, что в наноструктурированных ТЭМ ОКР с размерами, не превышающими 100 нм, являются

основными объектами рассеяния фононов со средней длиной свободного пробега (от единиц до 100 нм). В результате в наноструктурированных ТЭМ достигнут заметный прогресс в увеличении термоэлектрической добротности [13, 21—25].

Теплопроводность ТЭМ, определяется фононной $\kappa_{\text{ф}}$, электронной $\kappa_{\text{э}}$ и биполярной $\kappa_{\text{бп}}$ составляющими:

$$\kappa = \kappa_{\text{ф}} + \kappa_{\text{э}} + \kappa_{\text{бп}}.$$

В области рабочих температур термоэлементов биполярная составляющая отсутствует. Электронная составляющая пропорциональна значению электропроводности, поэтому в ТЭМ ее уменьшение нецелесообразно [25—29]. В связи с этим основная задача наноструктурирования — снижение решеточной или фононной составляющей теплопроводности.

Величина переносимого фононами тепла пропорциональна теплоемкости, скорости фононов и длине их свободного пробега. Скорость фонона приблизительно равна средней скорости звука. В результате, фононную теплопроводность по аналогии с кинетической теорией газов можно представить в виде [30—31]:

$$\kappa_{\text{ф}} = \frac{1}{3} C_v v l,$$

где C_v — удельная теплоемкость; v — скорость звука; l — средняя длина свободного пробега фонона.

Таким образом, $\kappa_{\text{ф}}$ в значительной степени определяется длиной свободного пробега фонона, поэтому для ее снижения необходимо эффективно рассеивать фононы в наноструктурированных ТЭМ.

При определении механизмов рассеяния фононов необходимо также отметить следующее. В рассматриваемых объектах различают акустические и оптические фононы, однако, последние не оказывают существенного влияния на изменение теплопроводности. Акустические фононы, в свою очередь, делятся на длинноволновые, средневолновые и коротковолновые [27, 33]. Важно отметить, что рассеивание фононов происходит, когда размеры структурных элементов в материале сравнимы с длиной свободного пробега фонона.

В наноструктурированных материалах увеличение рассеяния фононов на границах потенциальных барьеров происходит при незначительном увеличении рассеяния носителей заряда. Физическая причина этого эффекта связана с тем, что размеры неоднородностей становятся меньше длины свободного пробега фононов, дающих основной вклад в теплопроводность. В то же время они остаются больше длины свободного пробега носителей заряда.

Идея снижения κ_f за счет рассеивания коротковолновых фононов в элементарной ячейке твердого раствора атомами замещения (точечными дефектами) была предложена А.Ф. Иоффе, что позволило существенно увеличить эффективность ТЭМ. Рассеяние фононов со средней длиной свободного пробега обеспечивается на границах раздела наноразмерных образований. В наноструктурированных ТЭМ — это зерна, а также ОКР с размером, не превышающим десятки нанометров. Рассеяние длинноволновых фононов, главным образом, происходит на границах раздела зерен с размерами от 100 нм до 5 мкм [34].

Относительный вклад фононов с различной длиной свободного пробега в процесс переноса тепловой энергии представлен на рис. 1.

Для различных материалов коротковолновые фононы обеспечивают 25–35 % переноса тепловой энергии. Средневолновые фононы дают вклад в теплоперенос порядка 25–55 %. Длинноволновые фононы переносят от 20 до 30 % тепла [27, 35].

Таким образом, управляя размерами неоднородностей при разработке наноструктурированных материалов, необходимо добиваться эффективного рассеивания фононов и, следовательно, снижения фононной теплопроводности. Для этого в наноструктурированных ТЭМ должны быть интегрированы структурные образования с широким диапазоном размеров (многомасштабные источники рассеяния фононов): точечные дефекты твердых растворов, наноразмерные неоднородности, границы крупных зерен.

Образцы и методы исследования

Элементный состав исходных материалов и синтезированных ТЭМ определяли на растровом электронном микроскопе JSM-6480LV (фирмы JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA DRY COOL (фирмы OXFORD INSTRUMENTS, Великобритания) при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Исследование фазового состава и тонкой структуры нанодисперсных порошков ТЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Размер ОКР определяли с точностью до 0,5 нм, а величину микродеформаций до 0,02 %. Расчет ОКР и микродеформаций проводился с помощью программы Outset.

Синтез ТЭМ на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe и GeTe осуществляли методом прямого сплавления взятых в стехиометрическом соотношении компонентов. В качестве исходных компонентов использовали следующие: Te , Bi , Se , Ge с чистотой 99,999 % (мас.), Sb и Pb с чистотой 99,995 и 99,99 % (мас.) соответственно. Для всех компонентов

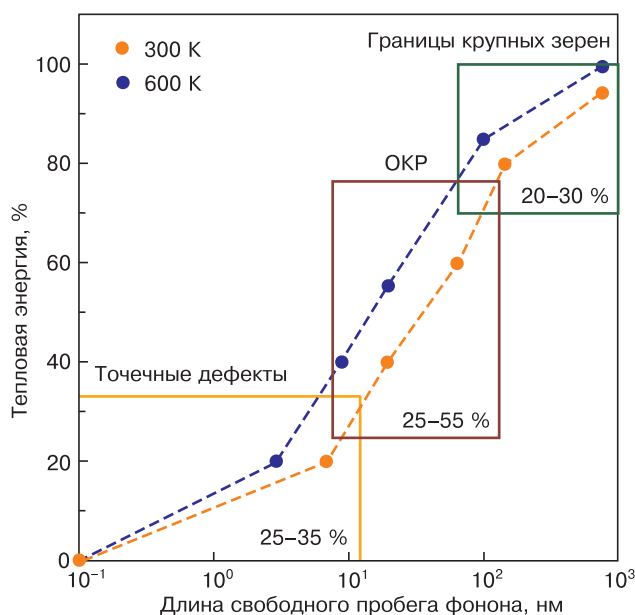


Рис. 1. Вклад фононов с различной длиной свободного пробега в процесс теплопереноса при 300 и 600 К

Fig. 1. Contribution of phonons with different mean free paths to the heat transfer process at 300 and 600 K

осуществлялся входной контроль состава с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ). Навески исходных компонентов, в соответствии с химическими формулами синтезируемых соединений, вместе с легирующими добавками загружали в подготовленные кварцевые ампулы с нанесенным внутри них защитным слоем пиролитического углерода. Ампулы с материалом помещали в качающуюся муфельную резистивную печь, нагретую до температуры 370 К, затем вакуумировали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-4}$ Торр (1 Торр = 133,32 Па), заполняли инертным газом (аргоном) высокой чистоты и проводили отпайку. Для гомогенизации расплава материала во время синтеза осуществляли его перемешивание с помощью непрерывного качания печи вместе с ампулами. Синтез ТЭМ проводили при следующих температурах и времени (табл. 1).

После синтеза ампулы с ТЭМ подвергали закаливанию со скоростью охлаждения порядка 500 К/мин. Быстрое охлаждение при кристаллизации расплава необходимо, чтобы предотвратить расслоение жидкой фазы, из которой идет кристаллизация, на разные по составу зоны. Это возможно в связи с наличием в составе ТЭМ исходных компонентов существенно отличающихся по плотности.

Синтез твердых растворов $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2,2 % (вес.) P) и $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0,78 % (вес.) B) проводили с помощью индукционной плавки в вакуумной литейной машине Indutherm VTC 200 V следующим образом. Исходные материалы Si и Ge с чистотой 99,999 % (мас.), а также легирующие добавки загружали в соответствии со стехиометрическим

Таблица 1

**Режимы синтеза образцов ТЭМ, полученных методом прямого сплавления,
на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe и GeTe**
Synthesis modes of TEM samples obtained by direct alloying based on Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe and GeTe

Состав ТЭМ	Температура синтеза, К	Время, мин	
		выхода на температуру синтеза	выдержки при температуре синтеза
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,11 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$); $\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб.}}$; 0,09 % (вес.) Pb); $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,4 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$); $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб.}}$; 0,3 % (вес.) Pb ; 1,7 % (вес.) Se)	1200	60	120
PbTe (0,2 % (вес.) PbI_2 ; 0,3 вес. % Ni); PbTe (2,98 % (вес.) Ni ; 0,93 % (вес.) PbI_2)	1310	120	120
$\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$; $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu)	1220	60	180

составом в керамический тигель с внутренним покрытием из графита. После загрузки исходных материалов тигель устанавливали в индуктор литевой машины. Затем проводили нагрев графитовой изложницы до температуры 525 К в резистивной печи в течение 30 мин. Графитовую изложницу использовали для размещения и охлаждения расплава SiGe после индукционной плавки. Подогретую изложницу устанавливали в литейную машину. Затем по заданной программе проводили откачку объема рабочей камеры индукционной машины до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Торр, после чего объем камеры наполняли аргоном высокой чистоты. Эту операцию выполняли 5 раз, затем проводили индукционный нагрев тигля с SiGe до температуры 1700 К. Контроль температуры осуществляли с помощью пирометра. По достижении заданной температуры и расплавления всех исходных компонентов их перемешивали за счет изменения интенсивности магнитного поля в течение 5 мин. Далее расплавленный материал выдерживали при температуре 1700 К еще 5 мин. После этого переливали расплав из керамического тигля в заранее подогретую изложницу, где проходило естественное охлаждение синтезированного SiGe до температуры 570 К.

Работу с порошками ТЭМ для предотвращения их окисления выполняли в перчаточном боксе Plas-Labs в защитной атмосфере. Для этого откачивали рабочий объем бокса до давления $14 \cdot 10^{-2}$ Торр с последующим его заполнением аргоно-водородной смесью (97 % Ar и 3 % H_2). Для оперативного достижения требуемого уровня кислорода в боксе использовали каталитическую грелку Plas-Labs с палладиевым катализатором. Рядом с каталитической грелкой располагался анализатор кислорода. Относительная влажность в рабочем объеме бокса должна составлять не более 6 %, что контролировалось гигрометром. Для поддержания влажности на заданном уровне в объем перчаточного бокса помещали чаши Петри

с порошком оксида фосфора P_2O_5 . Синтезированный ТЭМ измельчали с помощью дробилки ШД-6 и мельницы ножевого типа ИКА А11 в инертной среде в перчаточном боксе до размера частиц, не превышающих 500 мкм. Затем порошок вместе с размольными шарами помещали в герметичные стаканы из нержавеющей стали. Массы загруженных стаканов должны отличаться друг от друга не более чем на 1 г, при общей массе одного стакана с креплениями на уровне 5 кг. Стаканы устанавливали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400 МА, где тщательно фиксировали. Надежность крепления стаканов определяли с помощью соответствующих индикаторов. После получения порошка проводили выемку стаканов из ПШМ и естественное их охлаждение до температуры 300 К. Затем стаканы помещали в бокс, где проводили их разгерметизацию и осуществляли отбор полученного порошка ТЭМ в контейнеры.

Для изготовления объемных наноструктурированных ТЭМ методом ИПС получали порошки с преобладанием частиц от 10 до 100 нм, которые являются оптимальными по следующим причинам. Размер зерен в компактируемом ТЭМ коррелирует с дисперсностью исходного порошка ТЭМ. В то же время установлено, что при получении порошков с дисперсностью менее 10 нм в процессе помола активно происходит их объединение в агломераты больших размеров: от сотен нанометров до микрон. Наблюдается также эффект наклепа, увеличивающий размеры частиц. Кроме того, если в процессе изготовления объемных наноструктурированных ТЭМ методом ИПС при повышенных температурах преобладают порошки размером менее 10 нм с высокой удельной поверхностью, то увеличивается вероятность рекристаллизации с образованием зерен большого размера.

В процессе отработки технологии получения порошков с минимальными размерами использовали размольные шары диаметром 3, 5 и 10 мм

и следующие соотношения масс шаров и ТЭМ: 5 : 1, 10 : 1 и 15 : 1. Отработку технологии получения нанодисперсных порошков проводили на различных ТЭМ, представленных выше. При этом зависимость размеров ОКР от времени помола при изменении технологических параметров была идентичной. В качестве примера представлены результаты, полученные для нанодисперсных порошков SiGe (2,2 % (вес.) Р). На рис. 2 представлены зависимости средних размеров ОКР порошка SiGe (2,2 % (вес.) Р) от времени помола. На рис. 2, а показана эта зависимость при использовании размольных шаров диаметром 3, 5 и 10 мм и соотношении массы шаров и ТЭМ 10 : 1. На рис. 2, б показана зависимость размеров ОКР порошка от времени помола для соотношения массы шаров и ТЭМ 5 : 1, 10 : 1, 15 : 1 при использовании шаров диаметром 5 мм.

В результате исследований установлено, что использование размольных шаров с диаметром 5 мм (см. рис. 2, а) и соотношения масс шаров и ТЭМ 10 : 1 (см. рис. 2, б) является оптимальным для получения порошка с минимальными размерами. Увеличение размера шаров и их количества приводит к интенсивному их взаимодействию между собой и с ТЭМ с выделением существенной тепловой энергии при ударах. Это приводит к разрушению шаров и увеличению температуры стаканов, а также к увеличению температуры рабочего барабана мельницы. Увеличение температуры активизирует процесс агломерации и наклепа частиц порошка и, следовательно, увеличивается размер частиц порошка. К тому же в порошке наблюдаются фрагменты железа, снижающие эффективность ТЭМ. Снижение размера шаров до 3 мм и соотношения массы шаров и ТЭМ до 5 : 1 приводит к увеличению времени помола (см. рис. 2). При оптимальном диаметре шаров 5 мм и соотношении массы шаров и ТЭМ 10 : 1 получили порошок SiGe с преобладанием частиц с минимальными размерами ~15 нм (см. рис. 2).

Зависимость размера ОКР порошка от времени для различных частот вращения планетарного диска, на котором закреплены стаканы с ТЭМ, исследовали при использовании шаров диаметром 5 мм и соотношении их массы с массой ТЭМ 10 : 1 (рис. 3, а).

Установлено, что при частоте 200 и 300 об/мин не удастся получить порошок с минимальным размером частиц. Увеличение частоты до 500 об/мин снижает время помола, однако, увеличивается температура и интенсифицируется процесс образования агломератов и наклепа частиц порошка. Таким образом, экспериментально установлена оптимальная частота вращения диска — 400 об/мин, при которой получали минимальные размеры ОКР: для SiGe (2,2 % (вес.) Р) порядка 15 нм. В итоге определены оптимальные

технологические режимы получения порошков ТЭМ:

- диаметр помольных шаров — 5 мм;
- соотношение массы шаров и ТЭМ — 10 : 1;
- скорость вращения планетарного диска — 400 об/мин.

Результаты оценки среднего размера ОКР исследованных порошков ТЭМ при разном времени помола и оптимальных технологических режимах представлены в табл. 2 и на рис. 3, б.

Установлено, что при оптимальных режимах интенсивное измельчение ТЭМ происходит в первые 40 мин, а минимальные размеры порошков достигаются через 50 мин с разбросом до 5 мин для разных ТЭМ. Дальнейшее увеличение времени помола приводит к повышению среднего размера ОКР порошков, что связано с агломерацией порошка и явлением наклепа. В связи с этим установлено оптимальное время помола 50 мин. Необходимо отметить, что для всех ТЭМ, кроме PbTe, достигнуты минимальные размеры ОКР порошков на уровне 14—29 нм. Для PbTe эти размеры значительно больше (84—87 нм), что требует дополнительных экспериментов по совершенствованию технологии получения порошков этого ТЭМ.

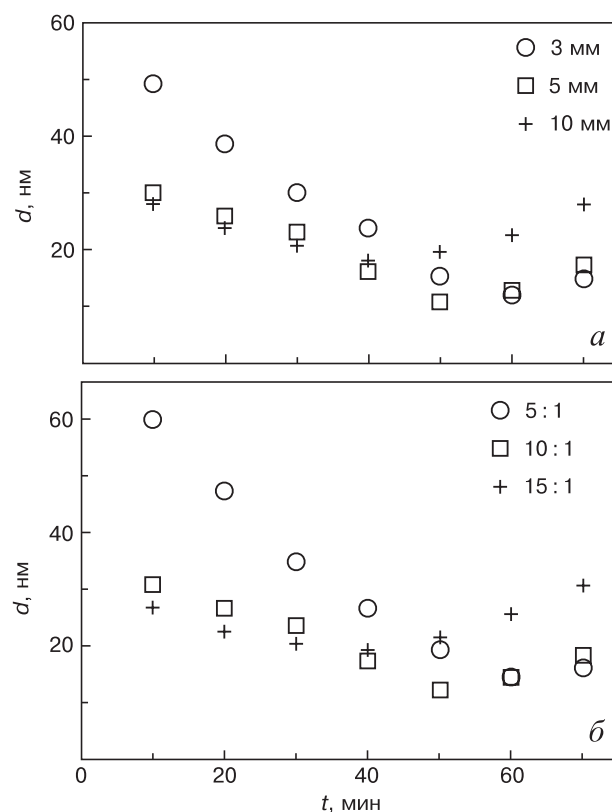


Рис. 2. Зависимости средних размеров ОКР порошка SiGe (2,2 % (вес.) Р) от времени помола: а — при использовании размольных шаров разного диаметра; б — при разном соотношении масс шаров и ТЭМ

Fig. 2. Dependence of the average CSR sizes of the SiGe powder (2.2 wt.% P) on the grinding time: (a) when using grinding balls of different diameters, (b) at different ratio of masses of balls and TEM

Таблица 2

Средние размеры ОКР порошков ТЭМ при разном времени помола
Average CSR sizes of TEM powders at different grinding times

Состав ТЭМ	Средний размер ОКР, нм (± 2 нм)						
	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин	70 мин
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,11 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$)	34	31	30	28	28	30	34
$\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб.}}$; 0,09 % (вес.) Pb)	40	35	32	30	29	35	38
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,4 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$)	44	36	33	30	28	31	36
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб.}}$; 0,3 % (вес.) Pb и 1,7 % (вес.) Se)	42	35	32	30	28	32	34
PbTe (0,2 % (вес.) PbI_2 ; 0,3 вес. % Ni)	105	98	90	86	84	98	108
PbTe (2,98 % (вес.) Ni; 0,93 % (вес.) PbI_2)	110	103	92	89	87	100	105
$\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$	38	28	26	26	24	28	34
$\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu)	36	26	22	19	18	21	32
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2,2 % (вес.) P)	32	28	25	19	14	16	20
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0,78 % (вес.) B)	31	27	23	16	12	15	19

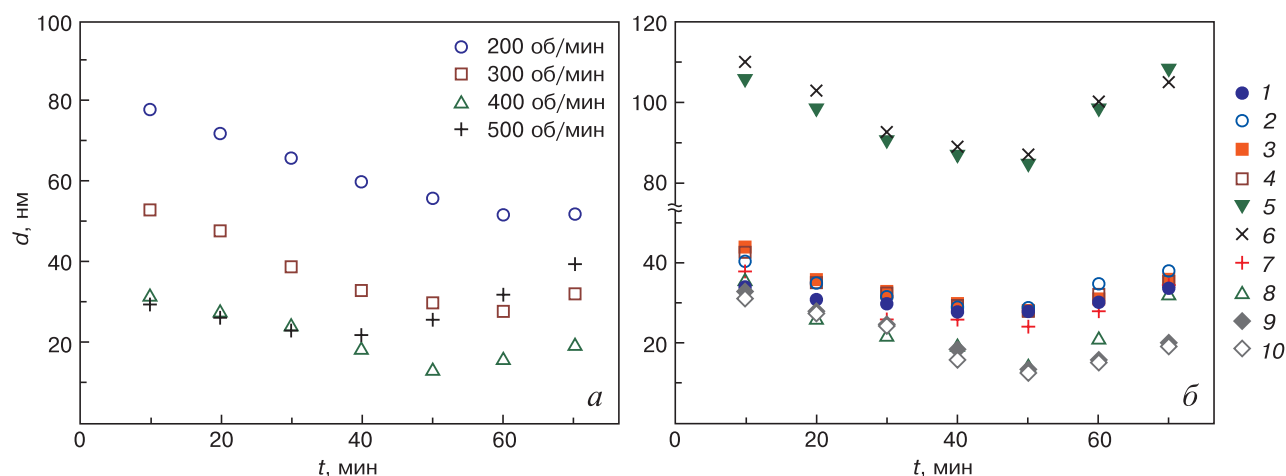


Рис. 3. Зависимости размера частиц порошка SiGe (2,2 % (вес.) P) от времени помола при различной частоте вращения (от 200 до 500 об/мин) планетарного диска шаровой мельницы (а) и среднего размера ОКР порошков ТЭМ от времени помола (б):

б: 1 — $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$; 2 — $\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$; 3 — $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$; 4 — $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$; 5 — PbTe (0,2 % (вес.) PbI_2 ; 0,3 вес. % Ni); 6 — PbTe (2,98 % (вес.) Ni; 0,93 % (вес.) PbI_2); 7 — $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$; 8 — $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$; 9 — $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2,2 % (вес.) P); 10 — $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0,78 % (вес.) B)

Fig. 3. Dependences of the particle size of the SiGe powder (2.2 wt.% P) on the grinding time at different rotational speeds (from 200 to 500 rpm) of the planetary disk of the ball mill (a) and the average CSR size of TEM powders on the grinding time (b): б: (1) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$; (2) $\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$; (3) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$; (4) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$; (5) PbTe (0.2 wt.% PbI_2 ; 0.3 wt.% Ni); (6) PbTe (2.98 wt.% Ni; 0.93 wt.% PbI_2); (7) $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$; (8) $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$; (9) $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2.2 wt.% P); (10) $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0.78 wt.% B)

Результаты исследования фазового состава и тонкой структуры порошков термоэлектрических материалов

Состав порошков определяли по данным о параметрах кристаллической решетки. Размер ОКР порошков ТЭМ и микродеформации ϵ оценивали по уширению пиков на рентгеновской дифрактограмме. В результате исследований дифрактограмм от порошков ТЭМ, изготовленных при различном времени помола, можно сделать следующие выводы. При увеличении времени помола тонкая структура

ТЭМ изменяется незначительно. Минимальные размеры ОКР порошков наблюдаются после времени помола 50 мин. При разном времени помола порошков параметры решетки и, следовательно, состав ТЭМ не изменяются. Значения микродеформаций, вызванных механическим воздействием на ТЭМ, с увеличением времени помола порошков изменяются незначительно. Данные о среднем размере ОКР порошков и значениях микродеформаций после 50 мин помола, а также о параметрах кристаллической решетки всех исследованных ТЭМ приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Средний размер ОКР, значение микродеформаций и параметры кристаллической структуры
исследованных порошков ТЭМ**

The average CSR size, the value of microdeformations and the parameters of the crystal structure of TEM powders

ТЭМ	Средний размер ОКР, нм	Микродеформации, %	Параметр решетки, нм
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,11 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$)	28 ± 2	$0,88 \pm 0,02$	$a = 0,4373 \pm 0,0001$, $c = 3,0389 \pm 0,0001$
$\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_3$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб}}$; 0,09 % (вес.) Pb)	29 ± 2	$0,43 \pm 0,02$	$a = 0,4297 \pm 0,0001$, $c = 3,0474 \pm 0,0001$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,4 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$)	28 ± 2	$0,71 \pm 0,02$	$a = 0,4373 \pm 0,0001$, $c = 3,0392 \pm 0,0001$
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,92}\text{Se}_{0,08}$ (3 % (вес.) $\text{Te}_{\text{изб}}$; 0,3 % (вес.) Pb; 1,7 % (вес.) Se)	28 ± 2	$0,46 \pm 0,02$	$a = 0,4289 \pm 0,0001$, $c = 3,0453 \pm 0,0001$
PbTe (0,2 % (вес.) PbI_2 ; 0,3 вес. % Ni)	84 ± 2	$0,30 \pm 0,02$	$a = 0,6461 \pm 0,0001$
PbTe (2,98 % (вес.) Ni; 0,93 % (вес.) PbI_2)	87 ± 2	$0,45 \pm 0,02$	$a = 0,6463 \pm 0,0001$
$\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$	24 ± 2	$0,53 \pm 0,02$	$a = 0,4195 \pm 0,0001$, $c = 1,0563 \pm 0,0001$
$\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu)	18 ± 2	$0,56 \pm 0,02$	$a = 0,4212 \pm 0,0001$, $c = 1,0642 \pm 0,0001$
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (2,2 % (вес.) P)	14 ± 2	$1,43 \pm 0,02$	$a = 0,5458 \pm 0,0001$
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (0,78 % (вес.) B)	12 ± 2	$1,65 \pm 0,02$	$a = 0,5452 \pm 0,0001$

Согласно данным табл. 3, минимальную дисперсность порошков получили для твердых растворов на основе SiGe, обладающего максимальной твердостью среди исследованных ТЭМ, что согласуется с формулой (1). Как пример, на рис. 4 представлена рентгеновская дифрактограмма для порошков ТЭМ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (0,11 % (вес.) $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после их помола в течение 50 мин. На дифрактограмме показана зависимость количества импульсов, регистрируемых детектором, при различных углах (θ) падения рентгеновских лучей на образец. В представленном наборе дифракционных отраже-

ний (дифракционных максимумов), каждое из них характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью.

Исследования порошков $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$, изготовленных при разном времени помола, методом рентгеновской дифрактометрии позволили получить данные о тонкой структуре, составе и параметрах кристаллической решетки (табл. 4).

Анализ данных, представленных в табл. 4, позволяет сделать вывод, что порошок однофазный: на дифрактограмме присутствуют только отражения от твердого раствора Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3 . Параметр решетки соответствует составу 5 % (мол.) Bi_2Se_3 —95 % (мол.) Bi_2Te_3 ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$). Дифракционные максимумы сильно уширены, что говорит о малом размере областей ОКР и присутствии микродеформаций. При увеличении времени помола тонкая структура твердого раствора изменяется незначительно. При этом параметры решетки и, следовательно, состав не изменяются. После помола в течение 50 мин средний размер ОКР, оцененный по уширению пиков на рентгеновской дифрактограмме, составляет 28 ± 2 нм, а величина микродеформаций — $0,88 \pm 0,02$ %.

На рис. 5 приведено ПЭМ-изображение частиц порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ после помола в течение 50 мин.

Порошок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ представляет собой трехмерные агломераты сложной формы различных размеров. Размер основной массы агломератов лежит в диапазоне 100—700 нм. Агломераты состоят из сросшихся или слипшихся мелкодисперсных

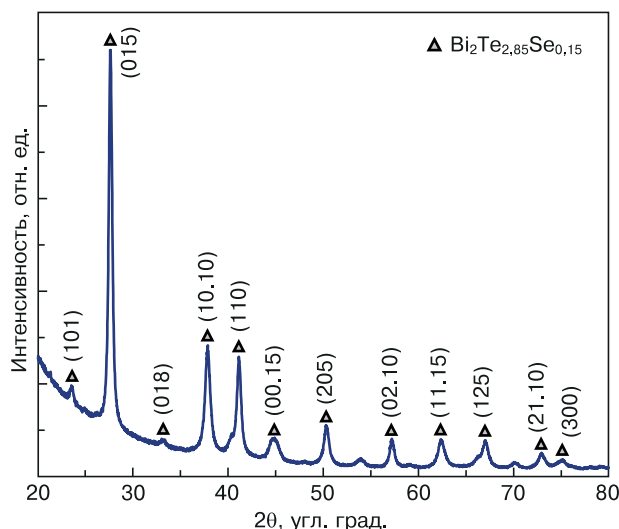


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма от порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ после помола в течение 50 мин

Fig. 4. Diffraction pattern of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ powder after grinding for 50 min

Таблица 4

Средние размеры ОКР, значения микродеформаций, параметры кристаллической решетки и фазовый состав порошков $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ при разном времени помола

Average CSR sizes, microdeformation values, crystal lattice parameters and phase composition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ powders at different grinding times

Время помола, мин	Средний размер ОКР, нм	Микродеформации, %	Параметр решетки, нм	Состав
10	34 ± 2	$1,08 \pm 0,02$	$a = 0,4373 \pm 0,0001$, $c = 3,0389 \pm 0,0001$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$
20	31 ± 2	$1,05 \pm 0,02$		
30	30 ± 2	$0,88 \pm 0,02$		
40	28 ± 2	$0,89 \pm 0,02$		
50	28 ± 2	$0,88 \pm 0,02$		
60	30 ± 2	$0,89 \pm 0,02$		
70	34 ± 2	$0,89 \pm 0,02$		

частиц (см. рис. 5, а—в), размеры которых после 50 мин помола изменяются в основном от 10 до 60 нм. На рис. 5, д и е приведены отдельные частицы размером порядка 60 и 20 нм соответственно

На рис. 6 также как пример представлена рентгеновская дифрактограмма для порошков $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ после помола в течение 40 мин.

В табл. 5 представлены результаты анализа рентгеновских дифрактограмм порошков $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ и $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu), изготовленных при разном времени помола. Получены данные о тонкой структуре, параметрах кристаллической решетки и составе ТЭМ при разном времени помола.

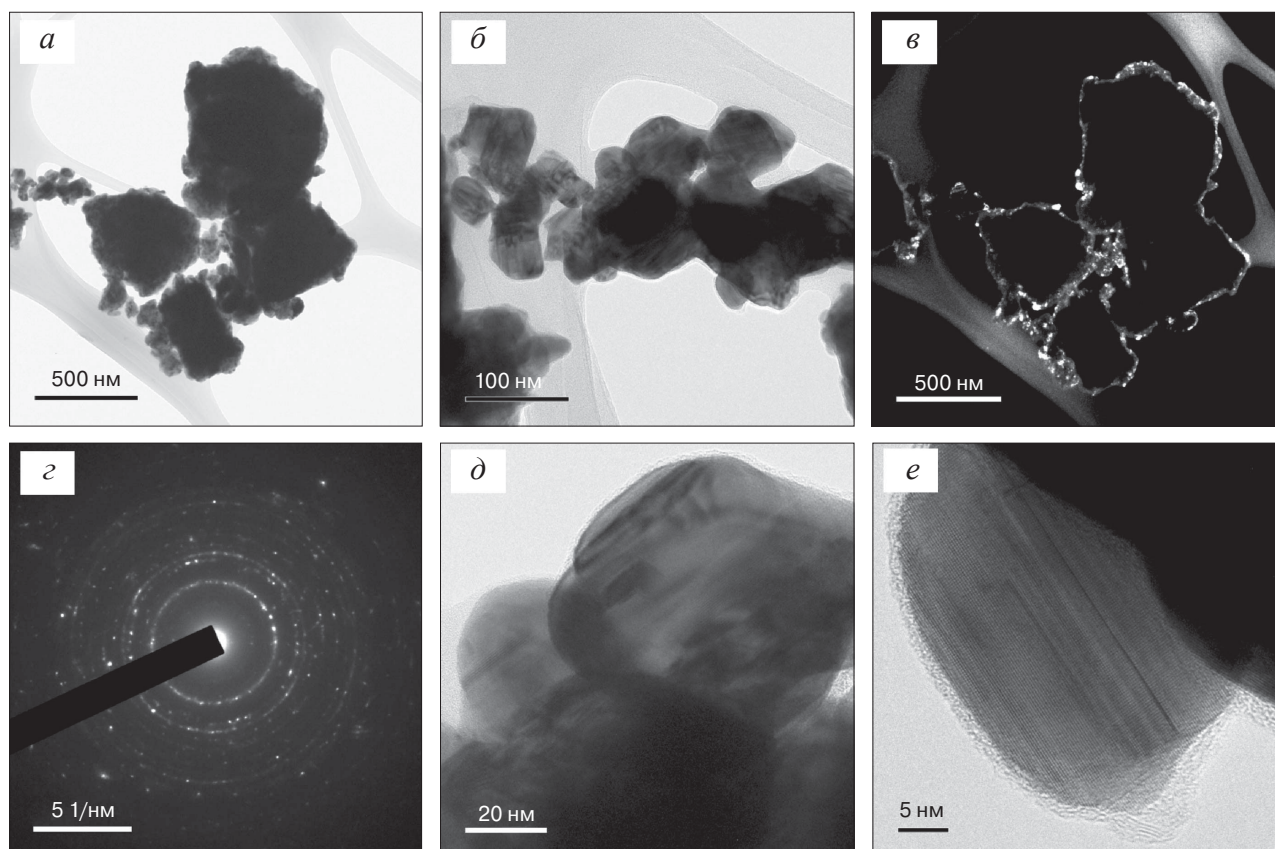


Рис. 5. ПЭМ-изображение агломератов и отдельных частиц порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ после помола в течение 50 мин: а, б — светлопольное изображение; в — темнопольное изображение агломератов; г — электроннограмма; д, е — изображение отдельных частиц порошка в высоком разрешении

Fig. 5. TEM image of agglomerates and individual particles of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ powder after grinding for 50 min: (a, б) bright field, (в) dark-field images of agglomerates, (г) electron diffraction pattern, (д, е) high-resolution image of individual powder particles

Таблица 5

Средние размеры ОКР, значения микродеформаций, параметры кристаллической решетки и фазовый состав порошков на основе GeTe при разном времени помола
 Average CSR sizes, microdeformation values, crystal lattice parameters, and phase composition of powders based on GeTe at different milling times

Время помола, мин	Средний размер ОКР, нм	Микродеформации ϵ , %	Периоды решетки, нм	Состав
20	28 ± 2	$0,53 \pm 0,02$	$a = 0,4195 \pm 0,0001$ $c = 1,0563 \pm 0,0001$	$\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$
40	26 ± 2	$0,53 \pm 0,02$		
50	24 ± 2	$0,53 \pm 0,02$		
20	26 ± 2	$0,57 \pm 0,02$	$a = 0,4212 \pm 0,0001$ $c = 1,0642 \pm 0,0001$	$\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$
40	19 ± 2	$0,56 \pm 0,02$		
50	18 ± 2	$0,57 \pm 0,02$		

В результате исследования фазового состава порошков $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ и $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu) после разного времени помола установлено, что порошки однофазные, выделения вторых компонентов не наблюдали. Составы твердых растворов не изменялись при увеличении времени помола и соответствовали $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ и $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$. При увеличении времени помола средние размеры ОКР и значения микродеформаций в обоих ТЭМ изменялись незначительно и составляли для $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ 24—28 нм, а для $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu) 18—26 нм. Размеры частиц и агломератов у $\text{Ge}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}$ и $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ (1,8 % (вес.) Cu) существенно не отличались. Размеры агломератов в порошке изменялись от сотен нанометров до единиц микрометров. Агломераты состояли из мелкодисперсных частиц со средним размером порядка 18—28 нм.

Заключение

В процессе исследований обосновано создание наноструктурированных ТЭМ с целью снижения теплопроводности и, следовательно, увеличения их термоэлектрической добротности. В основе получения наноструктурированных ТЭМ лежит компактирование нанодисперсных порошков. Определены оптимальные размеры структурных элементов наноструктурированных ТЭМ в интервале 10—100 нм, эффективно рассеивающих фононы со средней длиной свободного пробега, которые определяют максимальный вклад в процессы теплопереноса. При рассмотрении механизмов рассеяния фононов обосновано использование понятия «область когерентного рассеяния».

Разработана технологии синтеза ТЭМ и получения из них нанодисперсных порошков с преобладающим размером частиц от 10 до 100 нм с использованием шаровой планетарной мельницы. Определены оптимальные условия помола ТЭМ:

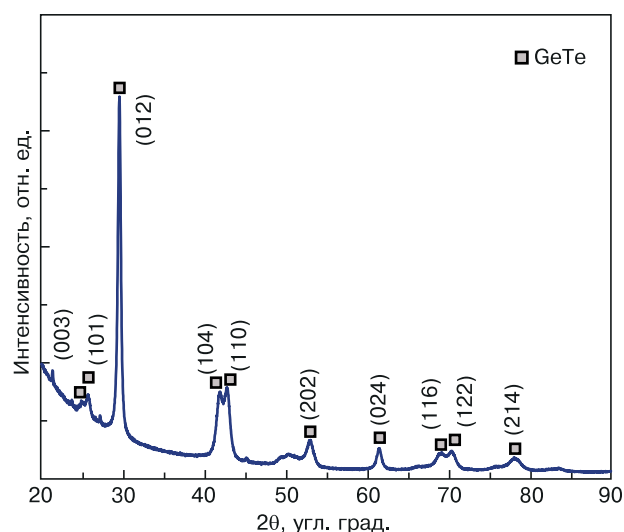


Рис. 6. Дифрактограмма от порошка $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ после 40 мин помола

Fig. 6. Diffraction pattern from $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,08}\text{Bi}_{0,02}\text{Te}$ powder after 40 min of grinding

диаметр размоленных шаров 5 мм, соотношение массы шаров и ТЭМ 10 : 1, частота вращения планетарного диска 400 об/мин, время помола 50 мин. Получены нанодисперсные порошки ТЭМ на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , GeTe и SiGe .

Установлено, что при увеличении времени помола тонкая структура ТЭМ изменяется незначительно. Минимальные размеры ОКР порошков наблюдаются после времени помола порядка 50 мин. При разном времени помола порошков параметры решетки и, следовательно, состав ТЭМ не изменяются. Микродеформации, вызванные механическим воздействием на ТЭМ, с увеличением времени помола порошков изменяются незначительно. Для всех исследованных ТЭМ, кроме PbTe , достигнуты минимальные размеры ОКР порошков на уровне 14—29 нм. Для PbTe эти размеры были значительно больше и составили 84—87 нм, что требует дополнительных экспериментов по совершенствованию технологии получения порошков этого ТЭМ.

Библиографический список

1. Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Mironov R.E., Shtern M.Yu., Rogachev M.S. Current state of thermoelectric material science and the search for new effective materials. *Nanotechnologies in Russia*. 2015; 10(11–12): 827–840. <https://doi.org/10.1134/S1995078015060117>
2. Zhao L.G., Lo S.H., Zhang Y.S., Sun H., Tan G.J., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*. 2014; 508: 373–378. <https://doi.org/10.1038/nature13184>
3. Новицкий А.П., Ховайло В.В., Мори Т. Современные разработки и достижения в области термоэлектрических материалов на основе BiCuSeO. *Российские нанотехнологии*. 2021; 16(3): 324–338. <https://doi.org/10.1134/S1992722321030158>
4. Shtern M., Rogachev M., Shtern Y., Sherchenkov A., Babich A., Korchagin E., Nikulin D. Thermoelectric properties of efficient thermoelectric materials on the basis of bismuth and antimony chalcogenides for multisection thermoelements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 877: 160328–160341. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160328>
5. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Ховайло В.В. Термоэлектрическая эффективность низкотемпературных генераторных материалов, возможности ее повышения. *Вестник Челябинского государственного университета*. 2015; (7(362)): 21–29.
6. Иванов А.А., Каплар Е.П., Прилепо Ю.П., Муравьев В.В., Устинов В.С. Прогресс в исследованиях перспективных высокоэффективных термоэлектрических материалов. *Российские нанотехнологии*. 2021; 16(3): 296–310. <https://doi.org/10.1134/S1992722321030067>
7. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. *Physics–Uspekhi*. 2010; 53(8): 789–803. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821>
8. Шабалдин А.А., Самунин А.Ю., Константинов П.П., Новиков С.В., Бурков А.Т., Bu Z., Pei Y. Влияние термической предыстории на свойства эффективных термоэлектрических сплавов $\text{Ge}_{0.86}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.04}\text{Te}$. *Физика и техника полупроводников*. 2022; 56(3): 261–266. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.03.52107.34>
9. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Никулин Д.С., Райкина О.А. Термоэлектрические свойства твердых растворов системы Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 , полученных кристаллизацией в жидкости. *Неорганические материалы*. 2016; 52(8): 815–821. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16080078>
10. Minnich A., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy and Environmental Science*. 2009; 2: 466–479. <https://doi.org/10.1039/B822664B>
11. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*. 2010; 20(3): 357–376. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901512>
12. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Zh. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*. 2008; 320(5876): 634–638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>
13. Sherchenkov A.A., Shtern Y.I., Shtern M.Y., Rogachev M.S. Prospects of creating efficient thermoelectric materials based on the achievements of nanotechnology. *Nanotechnologies in Russia*. 2016; 11(7–8): 387–400. <https://doi.org/10.1134/S1995078016040157>
14. Scheele M., Oeschler N., Meier K., Koronowski A., Klinke C., Weller H. Synthesis and thermoelectric characterization of Bi_2Te_3 nanoparticles. *Advanced Functional Materials*. 2009; 19: 3476–3483. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901261>
15. Wang X.W., Lee H., Lan Y.C., Zhu G.H., Joshi G., Wang D.Z., Yang J., Muto A.J., Tang M.Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Applied Physics Letters*. 2008; 93(19): 193121–193124. <https://doi.org/10.1063/1.3027060>
16. Zheng Y., Zhang Q., Su X., Xie H., Shu S., Chen T., Tan G., Yan Y., Tang X., Uher C., Snyder G.J. Mechanically robust BiSbTe alloys with superior thermoelectric performance: a case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials. *Advanced Energy Materials*. 2015; 5: 1401391–1401401. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401391>
17. Tao Q., Deng R., Li J., Yan Y., Su X., Poudeu P.F.P., Tang X. Enhanced thermoelectric performance of $\text{Bi}_{0.46}\text{Sb}_{1.54}\text{Te}_3$ nanostructured with CdTe. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12(23): 26330–26341. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03225>
18. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит; 2009. 416 с.
19. Гусев А.И., Курлов А. С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен). *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008; 30(5): 679–694.
20. Bogomolov D.I., Bublik V.T., Ivanov A.A., Voronov M.V., Lavrentev M.G., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N., Tabachkova N.Yu. Structural transformations in $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ solid solutions grown by spark plasma sintering. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019; 1347: 012120–012128. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012120>
21. Munir Z., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*. 2006; 41: 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>
22. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пшеный–Северин Д.А. Влияние распределения зерен по размерам на решеточную теплопроводность наноструктурированных материалов на основе Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 . *Физика твердого тела*. 2013; 55(12): 2323–2330.
23. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Пшеный–Северин Д.А. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 . *Физика твердого тела*. 2012; 54(11): 2036–2042.
24. Иванов А.А., Акчури Р.Х., Богомолов Д.И., Бублик В.Т., Воронов М.В., Лаврентьев М.Г., Панченко В.П., Пархоменко Ю.Н., Табачкова Н.Ю. Фазовый состав и термоэлектрические свойства материалов на основе Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$). *Российские нанотехнологии*. 2021; 16(3): 387–392. <https://doi.org/10.1134/S1992722321030080>
25. Rogachev M.S., Shtern M.Yu., Shtern Yu.I. Mechanisms of heat transfer in thermoelectric materials. *Nano-*

biotechnology Reports. 2021; 16(3): 308—315. <https://doi.org/10.1134/S2635167621030162>

26. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid J. Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 2001. 293 p.

27. Aswal D.K., Basu R., Singh A. Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. *Energy Convers and Management*. 2016; 114: 50—67. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.065>

28. Zhao L.D., Wu H.J., Hao S.Q., Wu Ch., Zhou X., Biswas K., He J., Hogan T., Uher C., Wolverton C., Dravid V., Kanatzidis M. All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance. *Energy and Environmental Science*. 2013; 6(11): 3346—3355. <https://doi.org/10.1039/C3EE42187B>

29. Kim H.-S., Gibbs Z.M., Tang Y., Wang H., Snyder G.J. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*. 2015; 3: 041506—041511. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>

30. Shakouri A. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annual Review of Materials Research*. 2011; 41: 399—431. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100445>

31. Tritt T.M. Thermal conductivity theory, properties, and applications. USA, NY: Springer US; 2004. 290 p. <https://doi.org/10.1007/b136496>

32. Slack G.A., Tsoukala V.G. Some properties of semiconducting IrSb₃. *Journal of Applied Physics*. 1994; 76(3): 1665—1671. <https://doi.org/10.1063/1.357750>

33. Хвезюк В.И., Скрыбин А.С. Теплопроводность наноструктур. *Теплофизика высоких температур*. 2017; 55(3): 447—471. <https://doi.org/10.7868/S0040364417030127>

34. Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пшеный-Северин Д.А. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора Bi_xSb_{2-x}Te₃. *Физика твердого тела*. 2010; 52(9): 1712—1716.

35. Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пшеный-Северин Д.А. Расчет теплопроводности наноструктурированного Bi₂Te₃ с учетом реального фононного спектра. *Физика и техника полупроводников*. 2017; 51(6): 729—732. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.06.44544.03>

References

1. Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Mironov R.E., Shtern M.Yu., Rogachev M.S. Current state of thermoelectric material science and the search for new effective materials. *Nanotechnologies in Russia*. 2015; 10(11–12): 827—840. <https://doi.org/10.1134/S1995078015060117>

2. Zhao L.G., Lo S.H., Zhang Y.S., Sun H., Tan G.J., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*. 2014; 508: 373—378. <https://doi.org/10.1038/nature13184>

3. Novitskii A.P., Khovailo V.V., Mori T. Modern developments and achievements in the field of thermoelectric materials based on BiCuSeO. *Nanotechnologies in Russia*. 2021; 16(3): 324—338. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1992722321030158>

4. Shtern M., Rogachev M., Shtern Y., Sherchenkov A., Babich A., Korchagin E., Nikulin D. Thermoelectric properties of efficient thermoelectric materials on the basis of bismuth and antimony chalcogenides for multisection thermoelements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 877: 160328—160341. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160328>

5. Simkin A.V., Birukov A.V., Repnikov N.I., Khovaylo V.V. Figure of merit of materials for low-temperature thermoelectric generators and the ways to its enhancements. *Bulletin of Chelyabinsk State University*. 2015; (7(362)): 21—29. (In Russ.)

6. Ivanov A.A., Kaplar E.P., Prilepo Yu.P., Murav'ev V.V., Ustinov V.S. Progress in research on promising high-performance thermoelectric materials. *Nanotechnologies in Russia*. 2021; 16(3): 296—310. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1992722321030067>

7. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. *Physics-Uspekhi*. 2010; 53(8): 789—803. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821>

8. Shabaldin A.A., Samunin A.Yu., Konstantinov P.P., Novikov S.V., Burkov A.T., Bu Z., Pei Y. Effect of thermal

history on the properties of efficient thermoelectric alloys Ge_{0.86}Pb_{0.1}Bi_{0.04}Te. *Semiconductors*. 2022; 56(3): 261—266. (In Russ.). <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.03.52107.34>

9. Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Y.V., Mal'chev A.G., Nikhezina I.Y., Nikulin D.S., Raikina O.A. Thermoelectric properties of Sb₂Te₃–Bi₂Te₃ solid solutions prepared through melt solidification in liquids. *Inorganic Materials*. 2016; 52(8): 755—761. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0002337X16080078>

10. Minnich A., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy and Environmental Science*. 2009; 2: 466—479. <https://doi.org/10.1039/B822664B>

11. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*. 2010; 20(3): 357—376. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901512>

12. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*. 2008; 320(5876): 634—638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>

13. Sherchenkov A.A., Shtern Y.I., Shtern M.Y., Rogachev M.S. Prospects of creating efficient thermoelectric materials based on the achievements of nanotechnology. *Nanotechnologies in Russia*. 2016; 11(7–8): 387—400. <https://doi.org/10.1134/S1995078016040157>

14. Scheele M., Oeschler N., Meier K., Koronowski A., Klinker C., Weller H. Synthesis and thermoelectric characterization of Bi₂Te₃ nanoparticles. *Advanced Functional Materials*. 2009; 19: 3476—3483. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901261>

15. Wang X.W., Lee H., Lan Y.C., Zhu G.H., Joshi G., Wang D.Z., Yang J., Muto A.J., Tang M.Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon

germanium bulk alloy. *Applied Physics Letters*. 2008; 93(19): 193121—193124. <https://doi.org/10.1063/1.3027060>

16. Zheng Y., Zhang Q., Su X., Xie H., Shu S., Chen T., Tan G., Yan Y., Tang X., Uher C., Snyder G.J. Mechanically robust BiSbTe alloys with superior thermoelectric performance: a case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials. *Advanced Energy Materials*. 2015; 5: 1401391—1401401. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401391>

17. Tao Q., Deng R., Li J., Yan Y., Su X., Poudeu P.F.P., Tang X. Enhanced thermoelectric performance of Bi_{0.4}Sb_{1.5}Te₃ nanostructured with CdTe. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12(23): 26330—26341. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03225>

18. Gusev A.I. Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies. Moscow: Fizmatlit; 2009. 416 p. (In Russ.)

19. Gusev A.I., Kurlov A.S. Characterization of nanocrystalline materials by the size of particles (grains). *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2008; 30(5): 679—694. (In Russ.)

20. Bogomolov D.I., Bublik V.T., Ivanov A.A., Voronov M.V., Lavrentev M.G., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N., Tabachkova N.Yu. Structural transformations in (Bi, Sb)₂Te₃ solid solutions grown by spark plasma sintering. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019; 1347: 012120—012128. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012120>

21. Munir Z., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*. 2006; 41: 763—777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>

22. Bulat L.P., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. Influence of grain size distribution on the lattice thermal conductivity of Bi₂Te₃–Sb₂Te₃-based nanostructured materials. *Physics of the Solid State*. 2013; 55(12): 2442—2449. (In Russ.)

23. Bulat L.P., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N., Pshenai-Severin D.A. Investigation of the possibilities for increasing the thermoelectric figure of merit of nanostructured materials based on Bi₂Te₃–Sb₂Te₃ solid solutions. *Physics of the Solid State*. 2012; 54(11): 2165—2172. (In Russ.)

24. Ivanov A.A., Akchurin R.Kh., Bogomolov D.I., Bublik V.T., Voronov M.V., Lavrent'ev M.G., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N., Tabachkova N.Yu. Phase composition and thermoelectric properties of materials based on Cu_{2-x}Se (0.03 ≤ x ≤ 0.23). *Nanotechnologies in Russia*. 2021; 16(3): 387—392. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1992722321030080>

25. Rogachev M.S., Shtern M.Yu., Shtern Yu.I. Mechanisms of heat transfer in thermoelectric materials. *Nanobiotechnology Reports*. 2021; 16(3): 308—315. <https://doi.org/10.1134/S2635167621030162>

26. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid J. Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2001. 293 p.

27. Aswal D.K., Basu R., Singh A. Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. *Energy Conversion and Management*. 2016; 114: 50—67. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.065>

28. Zhao L.D., Wu H.J., Hao S.Q., Wu Ch., Zhou X., Biswas K., He J., Hogan T., Uher C., Wolverton C., Dravid V., Kanatzidis M. All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance. *Energy and Environmental Science*. 2013; 6(11): 3346—3355. <https://doi.org/10.1039/C3EE42187B>

29. Kim H.-S., Gibbs Z.M., Tang Y., Wang H., Snyder G.J. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*. 2015; 3: 041506—041511. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>

30. Shakouri A. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annual Review of Materials Research*. 2011; 41: 399—431. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100445>

31. Tritt T.M. Thermal conductivity theory, properties, and applications. USA, NY: Springer US; 2004. 290 p. <https://doi.org/10.1007/b136496>

32. Slack G.A., Tsoukala V.G. Some properties of semiconducting IrSb₃. *Journal of Applied Physics*. 1994; 76(3): 1665—1671. <https://doi.org/10.1063/1.357750>

33. Khvesyuk V.I., Skryabin A.S. Heat conduction in nanostructures. *High Temperature*. 2017; 55(3): 434—456. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0040364417030127>

34. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. Effect of boundary scattering on the thermal conductivity of a nanostructured semiconductor material based on the Bi_xSb_{2-x}Te₃ solid solution. *Physics of the Solid State*. 2010; 52(9): 1836—1841. (In Russ.)

35. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. Calculation of the thermal conductivity of nanostructured Bi₂Te₃ taking into account the real phonon spectrum. *Semiconductors*. 2017; 51(6): 729—732. (In Russ.). <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.06.44544.03>

Информация об авторе / Information about the author

Штерн Максим Юрьевич — канд. техн. наук, доцент, Московский институт электронной техники, пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0279-2393>; e-mail: M.Y.Shtern@gmail.com

Maxim Yu. Shtern — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, National Research University of Electronic Technology, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0279-2393>; e-mail: M.Y.Shtern@gmail.com

Поступила в редакцию 10.08.2022; поступила после доработки 20.09.2022; принята к публикации 22.09.2022
Received 10 August 2022; Revised 20 September 2022; Accepted 22 September 2022

* * *

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 3. С. 202—213.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-3-202-213

УДК 621.315.5:548.59:669.7

Технология и термомеханика при выращивании трубчатых монокристаллов кремния

© 2022 г. Н. А. Вerezуб¹, Л. В. Кожитов², Т. Т. Кондратенко³,
А. И. Простомолотов¹✉, И. В. Силаев⁴

¹ *Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Российская Федерация*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

³ *Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Российская Федерация*

⁴ *Северо-Осетинский государственный университет,
ул. Ватутина, д. 44–46, Владикавказ, Республика Северная Осетия – Алания, 362025,
Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: aprosto@inbox.ru

Аннотация. Рассмотрена проблема выращивания высокоомных малодислокационных трубчатых монокристаллов кремния для непланарных технологий изготовления эпитаксиальных $p-n$ -переходов и производства силовых полупроводниковых приборов нового поколения. Обсуждены возможности выращивания объемных профилированных кристаллических изделий методом Степанова, применение которого основано на использовании формообразователей различных конструкций. В том числе, обсуждены недостатки применения формообразователей, связанные с загрязнением расплава инородными частицами и примесями. Основное внимание уделено применению оборудования, реализующего кристаллический рост из расплава без формообразователя по методу Чохральского. Дан предварительный анализ процессов термомеханики применительно к существующему и хорошо отлаженному процессу выращивания методом Чохральского поликристаллических сильно дислокационных кремниевых труб большого диаметра для эпитаксиальных реакторов. Отмечено, что для выращивания трубчатых малодислокационных монокристаллов кремния малого диаметра требуется существенная модернизация стандартного теплового узла, которая в данной работе реализована применительно к установке «РЕДМЕТ–10» для метода Чохральского. С помощью компьютерного моделирования проведен

© 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.

расчет процессов термомеханики в такой модернизированной установке. Выполнена характеристика параметров выращенных трубчатых монокристаллов кремния, дана оценка их пригодности для изготовления силовых полупроводниковых приборов по непланарной технологии.

Ключевые слова: кремниевые трубы, выращивание монокристаллов, термомеханика, компьютерное моделирование

Благодарности: Компьютерное моделирование выполнено по теме государственного задания ИПМех РАН (№ госрегистрации АААА–А20–120011690136–2).

Для цитирования: Вerezub Н.А., Кожитов Л.В., Кондратенко Т.Т., Простомолотов А.И., Силаев И.В. Технология и термомеханика при выращивании трубчатых монокристаллов кремния. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(3): 202–213. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-202-213>

Technology and thermomechanics in growing tubular silicon single crystals

N. A. Verezub¹, L. V. Kozhitov², T. T. Kondratenko³,
A. I. Prostomolotov¹✉, I. V. Silaev⁴

¹ *Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences,
101–1 Vernadskii Ave., Moscow 119526, Russian Federation*

² *National University of Science and Technology MISiS,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

³ *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,
53 Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russian Federation*

⁴ *North Ossetian State University after K.L. Khetagurov,
44–46 Vatutina Str., Vladikavkaz, North Ossetia–Alania Republic 362025, Russian Federation*

✉ Corresponding author: aprosto@inbox.ru

Abstract. The problem of growing high–resistance low–dislocation tubular silicon single crystals for non–planar manufacturing technologies of epitaxial p – n junctions and the production of new–generation power semiconductor devices is considered. The possibilities of Stepanov method for growing volumetric profiled crystalline products, the application of which is based on the use of shapers of various designs, are discussed. In particular, the shortcomings of shapers associated with the melt contamination by foreign particles and impurities are discussed. Therefore, the main attention is paid to the use of equipment that implements crystal growth from a melt without a shaper by Czochralski method. The processes of thermal mechanics are preliminary analyzed in relation to the existing and well–established process of growing polycrystalline highly dislocation silicon pipes of large diameter by Czochralski method for epitaxial reactors.

It is noted that the growth of tubular low–dislocation small diameter silicon single crystals requires a significant modernization of the standard hot zone, which in this work is implemented for “REDMET–10” Czochralski furnace. By means of computer simulation, thermal mechanical processes are calculated for such a modernized Czochralski furnace. The parameters of grown tubular silicon single crystals are characterized, and their manufacturing suitability for power semiconductor devices using nonplanar technology is assessed.

Keywords: silicon, pipes, single crystal growth, thermal mechanics, computer simulation

Acknowledgments. Computer modeling was performed on the topic of the state task of Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, RAS (state registration number AAAA-A20-120011690136-2).

For citation: Verezub N.A., Kozhitov L.V., Kondratenko T.T., Prostomolotov A.I., Silaev I.V. Technology and thermomechanics in growing tubular silicon single crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(3): 202—213. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-202-213>

Введение

Для выращивания кристаллических изделий сложной объемной формы используется явление капиллярного формообразования при кристаллизации расплава методом Степанова [1]. В зарубежной литературе метод Степанова носит название EFG (*Edge Film Growth*). В процессе кристаллизации необходимо управлять капиллярными явлениями, определяющими форму капиллярного столба расплава под вытягиваемым из него кристаллом. Конструкция формообразователя влияет на условия выращивания кристаллического изделия. Важным является как смачиваемость материала формообразователя расплавом, так и условия проведения процесса:

- температура в зоне кристаллизации;
- скорость вытягивания;
- уровень расплава в тигле по отношению к формообразователю;
- охлаждение растущего кристалла.

В методе Степанова размеры и форма вытягиваемого кристаллического изделия определяются геометрией формообразователя, давлением, под которым расплав подается в формообразователь, положением и формой поверхности кристаллизации, а также формой кристаллической затравки, поперечное сечение которой должно совпадать с сечением получаемого изделия. Таким образом, сущность управления процессом кристаллизации в этом методе в значительной мере заключается в управлении капиллярными явлениями вне зависимости от того, как проводится вытягивание: со свободной поверхности расплава или с использованием дополнительных приспособлений, облегчающих формообразование. Иногда этот метод рассматривают как развитие метода Чохральского [2].

Различные варианты метода Степанова для выращивания из расплава профильных кристаллических стержней, лент, трубок, а также схемы соответствующих устройств формообразования приведены в работе [3]. В работе [3] обращается внимание на то, что формообразующее устройство изолирует некоторый небольшой объем расплава, подлежащий кристаллизации, от остальной его части. Это позволяет с помощью небольшой регулировки нагревательной мощности (по сравнению с общей мощностью ростовой установки) управлять процессом кристаллизации.

Эффективность материала формообразователя зависит от параметров его смачиваемости расплавом. Например, угол смачивания жидким кремнием формообразователя из графита составляет 30° , а из кварцевого стекла он существенно выше — 87° . Поэтому высота подъема расплава в плоской капиллярной щели из графита значительно выше, чем в кварцевой щели [4]. Большая химическая активность расплавленного кремния и высокие требования к чистоте получаемых кристаллов накладывают ограничения на выбор материала формообразователя, который должен обладать или чрезвычайно малой растворимостью в жидком кремнии, или состоять из электрически неактивных в кремнии элементов (например углерода, кремния, азота, кислорода). Поскольку первое условие выполнить трудно из-за высокой растворимости большинства элементов в расплаве кремния, то обычно формообразователи изготавливают из графита, плавленого кварца, карбида кремния, нитрида кремния. Чаще всего используют высокоплотный мелкозернистый графит с плотностью $1,9 \text{ г/см}^3$ и более. Преимущество кварца состоит в полном отсутствии химического взаимодействия с жидким кремнием [4]. Крепление формообразователя на держателе, который выполняет также функции экрана, позволяет отделять его от остатков расплава после окончания процесса, что делает возможным многократное использование формообразователя [5]. Диаметр кристалла и его изменение определяются формой мениска и положением фронта кристаллизации (ФК) [6]. Основными параметрами управления положением ФК являются скорость вытягивания кристалла, температура в мениске расплава и температурные градиенты в кристалле и расплаве [7]. На форму мениска влияет геометрия формообразователя и давление, под которым расплав подается в формообразующее отверстие [8]. Температурные градиенты в расплаве и кристалле зависят от взаимного расположения элементов графитовой оснастки тепловой зоны, атмосферы выращивания и скорости вращения затравочного кристалла [9]. Также на качество кристаллического изделия влияет движение ФК под действием случайных скачкообразных и периодических возмущений [10]. В сравнении с методом Чохральского область и величины возможных возмущений свободной поверхности расплава оказываются ограниченными,

что способствует контролируемому формообразованию [2].

Большое внимание уделяется исследованию устойчивости процесса кристаллизации при выращивании кремниевых труб методом Степанова. Показано, что устойчивость ростового процесса настолько велика, что удается выращивать одновременно несколько трубок из независимо размещенных в тигле формообразователей. В зарубежных работах теоретически рассчитано [11] и экспериментально проверено [12] влияние асимметрии теплового поля на высоту мениска расплава. Показано, что толщина стенки трубы уменьшается по мере увеличения скорости вытягивания, так как при высоких скоростях на ФК начинает преобладать скрытая теплота кристаллизации. Для выращивания кремниевых труб [5] применялась тепловая зона круглой формы с резистивным нагревом. Выращивание проводили в потоке аргона со скоростью до 6 см/мин. При получении кремниевых труб полунепрерывным способом растущий кристалл в ходе вытягивания выводится из ростовой камеры на воздух через специальное выпускное устройство, которое предотвращало попадание воздуха в камеру. В качестве выпускного устройства может быть использован бесконтактный водоохлаждаемый холодильник, что позволяет дополнительно увеличить производительность процесса. В настоящее время полунепрерывный способ применяется для получения кремниевых труб диаметром до 12 мм. При выращивании труб диаметром 6 мм толщина стенки изменялась по периметру в пределах 0,35—0,45 мм. Однако путем соответствующего подбора тепловых экранов можно добиться равномерного распределения температуры на рабочих кромках формообразователей. Несмотря на возможность выращивания кремниевых труб в устойчивом режиме асимметрия теплового поля, которая практически всегда имеется в реальных ростовых установках, создает трудность получения труб с одинаковой толщиной стенок по периметру.

Недостатком трубчатых изделий, которые выращиваются из расплава с применением формообразователя методом Степанова, является столбчатая поликристаллическая структура с высокой плотностью дислокаций (10^6 — 10^7 см⁻²), включение инородных частиц (SiC) и других загрязняющих примесей, проникающих из формообразователя и ухудшающих электрические свойства материала. Кроме того, применение формообразователя с узким питающим каналом не позволяет использовать важное управляющее воздействие вращения трубы и тигля. В целом, можно заключить, что существующие способы получения профилированных изделий из кремния выращиванием из расплава через формообразователь, находящийся в контакте с расплавом, не обеспечивают получение моно-

кристаллической структуры профилированного изделия.

Выращивание кремниевых труб большого диаметра методом Чохральского

Первые практические применения метода Чохральского для высокоскоростного выращивания кремниевых труб большого диаметра показаны в работе [13]. Недостатком таких ростовых процессов являются остаточные напряжения в трубе. При изготовлении на ее основе кремниевого реактора путем сварки или пайки отдельных составных частей последние испытывают локальные температурные воздействия в области места сварки, что приводит к появлению вторичных остаточных термических напряжений. Присутствие напряжений затрудняет механическую обработку труб, снижает их ресурс работы. В работе [14] исследовали поля температур и напряжений в таких кремниевых трубах, выращенных в тепловом узле установки «ЕКЗ-1600 ЭЛМА».

Математическая модель для определения распределения температур в выращиваемой трубе (внутренний диаметр $r_1 = 145$ мм, внешний — $r_2 = 155$ мм) соответствует геометрии реальной установки. Для сравнения полученных данных проведено моделирование распределения температур в трубе с иной геометрией ($r_1 = 75$ мм, $r_2 = 155$ мм). Градиенты температур вблизи ФК для двух вариантов кремниевых труб представлены в табл. 1.

Распределение температур в ростовом узле и выращиваемой кремниевой трубе показано на рис. 1. Следует отметить, что в данном ростовом узле взаимное расположение поверхности расплава и верхней кромки нагревателя отличается от принятого: поверхность расплава на 3,5 см выше верхней кромки нагревателя.

Эта особенность метода обеспечивает рост кристалла из «холодного» расплава, причем значительные изменения скорости роста (см. табл. 1) фактически не меняют значение температурного

Таблица 1

Осевые градиенты температуры [К/см] на ФК в кремниевых трубах при разных скоростях вытягивания V_p
Axial temperature gradients [K/cm] on FC in silicon tubes at different pulling rates V_p

V_p , мм/мин	Труба 1	Труба 2	
	grad $T(r_2)$	grad $T(r_1)$	grad $T(r_2)$
1,5	111	89	96
3,0	112	92	96
4,5	113	95	98

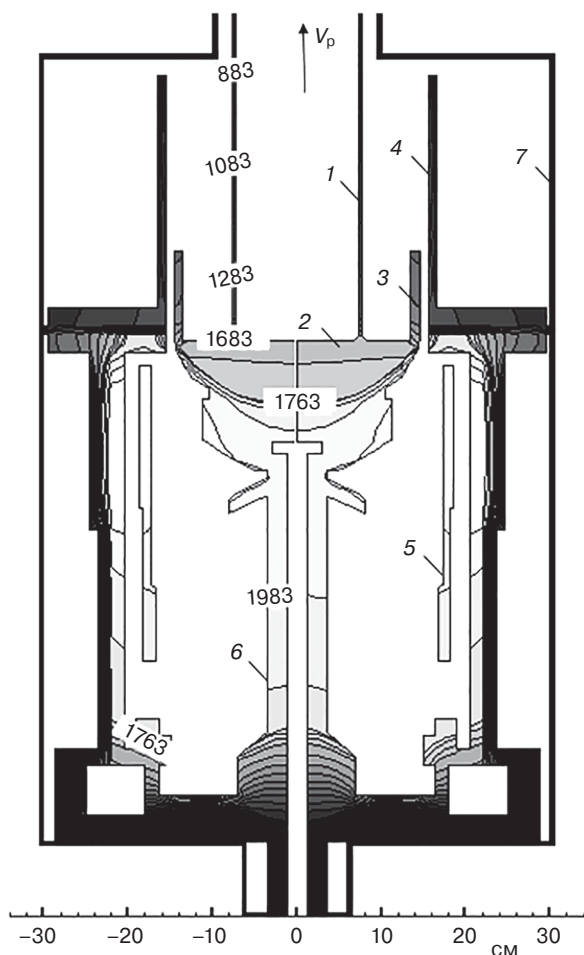


Рис. 1. Распределение температур [K] в установке «ЕКЗ-1600ЭЛМА» для выращивания кремниевых труб большого диаметра:

1 — труба; 2 — расплав; 3 — тигель; 4 — тепловой экран; 5 — нагреватель; 6 — полый нижний шток; 7 — корпус.

Здесь и далее: V_p — скорость вытягивания трубы

Fig. 1. Temperature distribution [K] in the EKZ-1600ELMA installation for growing silicon pipes of large diameter: (1) pipe; (2) melt; (3) crucible; (4) heat shield; (5) heater; (6) hollow lower rod; (7) case.

Here and below: V_p is the pipe pulling speed

градиента и профиль распределения температур в трубе. Другая причина такого явления — малый объем единицы длины трубы и большая излучающая поверхность единицы ее объема по сравнению со сплошным кристаллом. Радиальные градиенты температур для трубы 1 близки к нулю по причине малой толщины стенок и достаточной теплопроводности кремния, а для трубы 2 составляют порядка 1 К/см, что несущественно. В работе [15] приведены известные максимальные значения термоупругих напряжений в монокристаллах кремния: в небольших по диаметру кристаллах они составляют единицы МПа; в кристаллах диаметром 200 мм — от 13,4 до 16,2 МПа. Для труб 1 и 2 максимальные значения достигаются вблизи ФК и составляют 23,1 и 30,9 МПа, соответственно. Затем, на расстоянии 1–2 см, значение напряжений существенно снижается и далее составляет не более 1 МПа. Мож-

но предположить, что термоупругие напряжения такой величины вблизи ФК, превышающие предел прочности кремния, способны вызывать образование трещин в выращиваемых трубах.

Модернизация оборудования и выращивание трубчатых монокристаллов кремния малого диаметра методом Чохральского

В последнее время актуальными стали разработки непланарных технологий на основе монокристаллических труб кремния малого диаметра, предназначенных для изготовления на их основе мощных силовых полупроводниковых приборов [16]. Для преодоления недостатков метода Степанова было предложено выращивать трубчатые монокристаллы кремния методом Чохральского. Выращивание труб малого диаметра (35 мм) сопряжено со значительными трудностями. В работе [17] использован специально модернизированный тепловой узел ростовой установки «РЕДМЕТ-10». В его стандартную конструкцию были внесены существенные изменения, при этом особенности ростового процесса следующие:

- использование полый цилиндрической монокристаллической затравки;
- перераспределение основного теплового потока к расплаву от дна тигля;
- вращение в одну сторону тигля и трубчатой затравки.

Была изготовлена дополнительная графитовая оснастка для теплового узла ростовой установки «РЕДМЕТ-10» (рис. 2), которая позволяет стабильно выращивать полый цилиндрический монокристалл на цилиндрическую затравку.

Устройство для выращивания полых цилиндрических монокристаллов кремния включает вакуумную камеру (на рис. 2 не показана), в которой размещен тепловой узел. Тепловой узел содержит цилиндрический резистивный нагреватель 1, в полости которого размещен полый цилиндрический держатель 2. В верхней части держателя 2 расположен кварцевый плавильный тигель 3 для кремниевого расплава, имеющий плоское дно. Под дном установлена графитовая диафрагма 4. В нижней части стенки держателя 2 выполнены прорези 5. Параллельно поверхности кремниевого расплава расположен нижний торец полый цилиндрической затравки 6 монокристалла кремния, верхний торец которой закреплен в подвесе 7 механизма вертикального перемещения и вращения (на рис. 2 не показан). Верхний торец затравки 6 закрыт теплоизоляционным материалом — графитовым войлоком.

Тигель 3 экранирован по боковой поверхности с помощью конусного экрана 8. Держатель 2 закреплен на платформе, установленной на цилиндрическом полом водоохлаждаемом штоке 9, соеди-

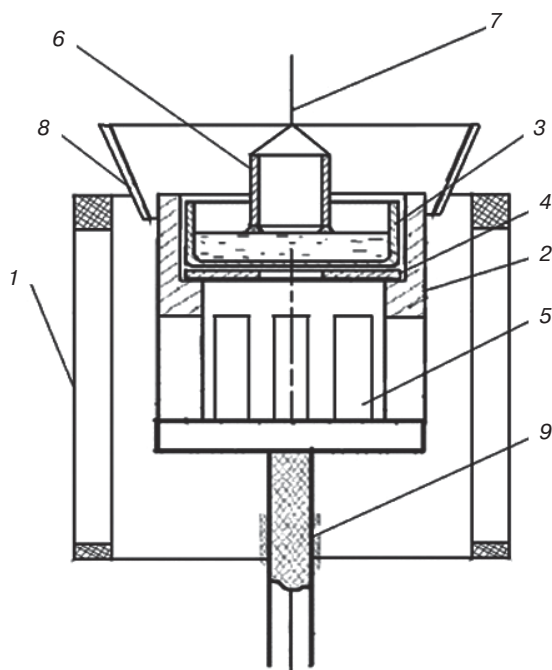


Рис. 2. Модернизированный тепловой узел «РЕДМЕТ-10» для выращивания трубчатых монокристаллов кремния малого диаметра:

1 — цилиндрический резистивный нагреватель; 2 — подставка-держатель; 3 — кварцевый тигель; 4 — графитовая подставка; 5 — окна в подставке; 6 — трубчатая затравка; 7 — подвес затравки; 8 — конусный тепловой экран; 9 — полый водоохлаждаемый шток

Fig. 2. Modernized thermal unit «REDMET-10» for growing tubular silicon monocrystals of small diameter:
(1) cylindrical resistive heater; (2) stand-holder; (3) quartz crucible; (4) graphite stand; (5) windows in the stand; (6) tubular seed; (7) seed suspension; (8) conical heat shield; (9) hollow water-cooled rod

ненном с механизмом вертикального перемещения и вращения (на рис. 2 не показан). Дно тигля 3 находится на расстоянии 50—80 мм от поверхности платформы.

Нагреватель 1, держатель 2, тигель 3, диафрагма 4, затравка 6, экран 8 и шток 9 установлены симметрично относительно общей центральной оси вращения [18]. Сохранен стандартный нагреватель диаметром 160 мм.

В измененной схеме [19] уменьшен диаметр опорной платформы с 200 до 60 мм. Изготовлен опорный стакан-подставка высотой 150 мм, зазор от дна тигля до поверхности платформы составляет от 80 до 100 мм. Величина зазора между дном тигля и поверхностью опорной платформы на штоке может изменяться с помощью сменных графитовых колец в пределах 25 мм. Такое расположение тигля внутри теплового узла предназначено для осуществления донного нагрева в тигле. Величина хода штока для перемещения тигля с расплавом относительно верхнего торца нагревателя составляла 110 мм. Боковой конусный экран предназначен для регулировки теплового потока, падающего с внешней стороны на затравку и на поверхность растущего кристалла. Затравки с внешним диаме-

тром 35 мм и толщиной стенки 3 мм вырезали механически из монокристаллического слитка кремния, выращенного методом Чохральского с плотностью дислокаций 10^2 см^{-2} . Слитки подвергали травлению для удаления механически нарушенного поверхностного слоя. Направление роста $\langle 111 \rangle$ совпадало с центральной продольной осью цилиндра.

Для изготовления приборов на основе непланарного кремния требовалось выращивать профильный монокристалл наружным диаметром до 4 см с толщиной стенки 1—1,2 см [20]. Скорость вытягивания составляла порядка 0,5—0,8 мм/мин. Вращение затравки и тигля с частотой 6—8 об/мин в одну сторону в процессе роста монокристалла позволяет стабилизировать сечение полого монокристаллического профиля.

Загрузка — кремний марки КЭФ-0.02, расход аргона составлял 960 л/ч при давлении 1100—1600 Па. Процесс разраствивания (затравления) кристалла осуществлялся путем перемещения ростовой сборки по вертикали.

Разработана методика измерения и проведены непосредственные измерения температуры в тигле с расплавом с помощью семи вольфрамо-рениевых термопар. Экспериментально определено оптимальное положение конусного экрана относительно тигля с расплавом, этому соответствовала мощность нагревателя в пределах 44—50 кВт и расположение тигля на уровне кромки нагревателя. Проведенные измерения указывают на возможность такого распределения температуры по зеркалу расплава, при котором расплав внутри трубы имеет температуру на несколько градусов выше, чем расплав между внешней стенкой затравки и стенкой плавильного тигля. Такое распределение температуры обеспечивает стабильное сохранение полости внутри растущего кристалла.

Для исследования влияния тепловых условий процесса выращивания на геометрические параметры и плотность дислокаций использованы два вида конусных тепловых экранов 8 (см. рис. 2) высотой 110 мм:

1. Графитовый экран со слоем теплоизолирующего материала (углеволок) толщиной 10 мм на внутренней стороне, при этом температура внутренней поверхности экрана изменялась от 1150 °C на нижнем основании конуса до 950 °C на верхнем основании («холодный» экран).

2. Графитовый экран толщиной 3 мм. Температура внутренней поверхности изменялась от 1350 °C на нижнем основании конуса до 1150 °C на верхнем основании («горячий» экран).

Для проведения исследований полученные монокристаллы были разрезаны на кольца согласно схемам, представленным на рис. 3.

Измерения геометрических размеров образца, полученного при «холодном» экране, показали,

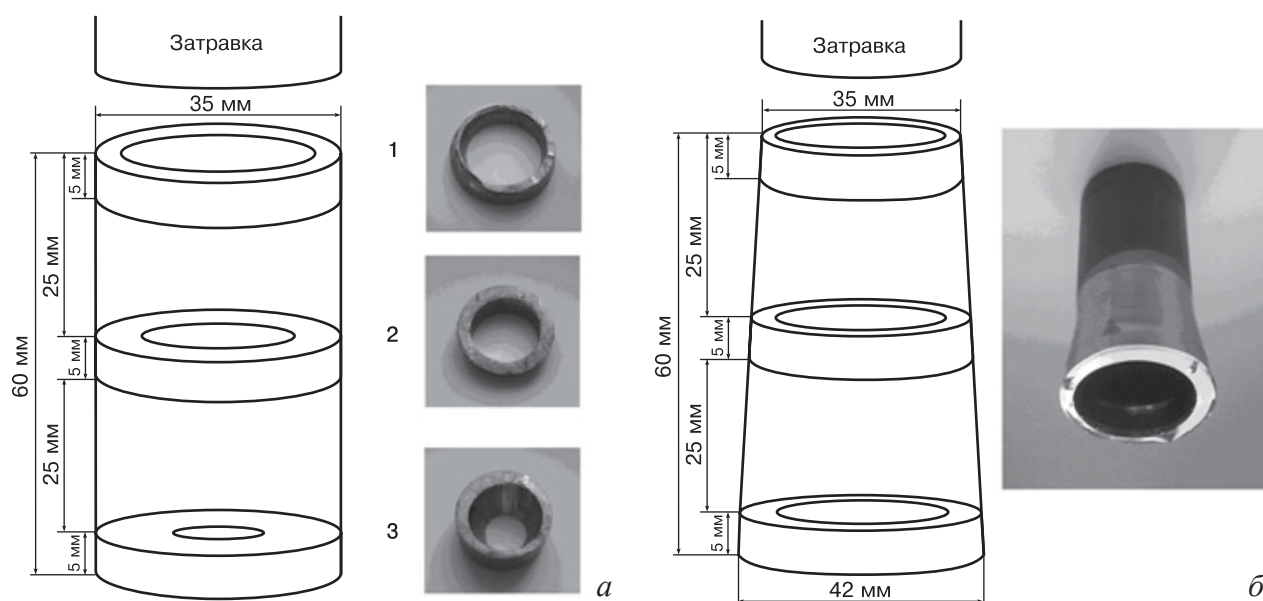


Рис. 3. Схема резки профильного монокристалла кремния, выращенного методом Чохральского в двух вариантах: а — «холодный»; б — «горячий» экран

Fig. 3. Scheme for cutting a profile silicon single crystal grown by the Czochralski method in two versions: (a) "cold" screen; (b) "hot" screen

что его наружный диаметр постоянный (35 мм), а внутренний уменьшается от 29 мм в начале процесса до 18 мм на длине 60 мм, при этом толщина стенки изменяется от 3 до 8,5 мм соответственно. При «горячем» экране внешний диаметр трубки увеличивается от 35 до 42 мм, а внутренний — от 29 до 36 мм. Толщина стенки сохраняется постоянной (3—3,5 мм).

В выращенных образцах профильных монокристаллов кремния выполнены исследования плотности дислокаций по длине и сечению на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» методом съемки «кривых качания» [21]. По результатам измерений (табл. 2) можно сделать вывод, что среднее значение их плотности в случае «холодного» экрана на 3—4 порядка выше, чем для «горячего» экрана.

Также проведены измерения удельного электросопротивления ($\rho_{\text{УЭС}}$) образцов четырех зондовым методом на установке «ВИК УС 07», сопряженной с компьютером. Из результатов измерений

следует, что значения $\rho_{\text{УЭС}}$ для «холодного» экрана существенно превышают эти значения в случае «горячего» экрана (см. табл. 2).

Таким образом, тепловые условия процесса выращивания определяют как геометрические, так и структурные параметры профильного монокристалла кремния. Эти условия можно изменять, применяя тепловой узел разработанной конструкции.

Выбранный способ нагрева тигля на установке «РЕДМЕТ-10» можно рассматривать как начальный шаг к последующей разработке специальных установок и тепловых узлов для вытягивания трубчатых монокристаллических изделий малого диаметра из расплава по методу Чохральского. По результатам ростовых экспериментов можно сказать, что метод Чохральского позволяет выращивать полые цилиндрические монокристаллы кремния в виде труб с плотностью дислокаций не выше 10^4 см^{-2} . Выращенные образцы трубчатых монокристаллов кремния марки КЭФ-0.02 име-

Таблица 2

Результаты исследования параметров образцов профильных монокристаллов кремния по методу Чохральского

Results of the study of the parameters of samples of profile silicon single crystals by the Czochralski method

№	Температура по экрану	Геометрическая форма	Плотность дислокаций, см^{-2}	$\rho_{\text{УЭС}}$, Ом · см
1	1150—950 °С, «холодный» экран	Наружный диаметр постоянный. Внутренний диаметр уменьшается. Толщина стенки увеличивается.	$3 \cdot 10^6 — 8 \cdot 10^7$	0,061—0,069
2	1350—1150 °С, «горячий» экран	Наружный диаметр увеличивается. Внутренний диаметр увеличивается. Толщина стенки постоянная.	$8 \cdot 10^2 — 10^4$	0,030—0,039

ют плотность дислокаций на уровне 10^3 – 10^4 см $^{-2}$ и пригодны для изготовления цилиндрических подложек большого диаметра для формирования непланарных эпитаксиальных p – n –переходов и производства силовых полупроводниковых приборов нового поколения.

Компьютерное моделирование процессов термомеханики при выращивании трубчатых монокристаллов малого диаметра методом Чохральского

Разработанный расчетный макет модифицированного теплового узла показан на рис. 4.

Для моделирования применяли математическую модель метода Чохральского [22] и программный комплекс *Crystmo/Net* [23].

Движение расплава описывается уравнениями Навье–Стокса для вязкой несжимаемой жидкости с теплофизическими свойствами, зависящими от

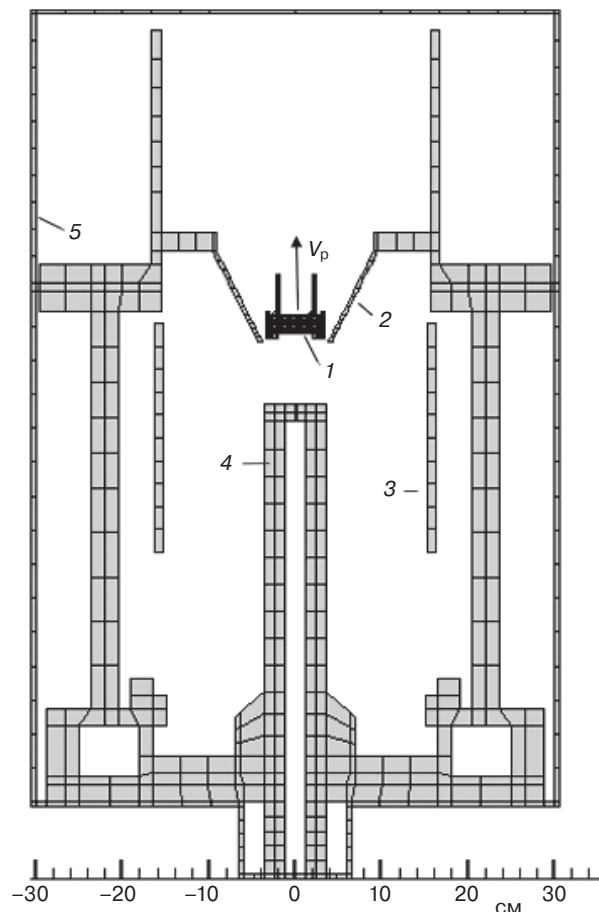


Рис. 4. Расчетная схема теплового узла для выращивания монокристаллических труб кремния методом Чохральского на установке «РЕДМЕТ–10»:

1 — ростовая сборка (трубка и расплав кремния, кварцевый тигель, подставка тигля); 2 — тепловой экран; 3 — нагреватель; 4 — полый нижний шток; 5 — корпус

Fig. 4. Calculation scheme of the thermal unit for growing single-crystal silicon pipes by the Czochralski method on the REDMET-10 installation: (1) growth assembly (tube and silicon melt, crucible support); (2) heat shield; (3) heater; (4) hollow lower rod; (5) case

температуры (коэффициенты вязкости, теплопроводности, теплоемкости). Коэффициенты диффузии примесей считаются постоянными. Предполагается, что между кристаллом (твердой фракцией) и расплавом (жидкой фракцией) существует промежуточная фракция — область кристаллизации при значениях температуры T , больших температуры солидуса T_{sol} и меньших температуры ликвидуса T_{liq} , в которой задается линейное изменение доли жидкой фракции посредством коэффициента $\beta = (T - T_{sol}) / (T_{liq} - T_{sol})$.

Для расплава решаются уравнения Навье–Стокса и неразрывности:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{V})}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V} \mathbf{V}) = -\nabla p + \nabla(\mu \nabla \mathbf{V}) + \rho \mathbf{g},$$

$$\text{div}(\rho \mathbf{V}) = 0,$$

где $\mathbf{V}$ — вектор скорости; p — давление; $\mathbf{g}$ — вектор гравитации; μ — динамическая вязкость; ρ — плотность расплава. Граничные условия для скорости течения расплава соответствуют условию прилипания на твердых стенках тигля, ФК и скольжению вдоль открытой поверхности расплава.

Для расплава и кристалла уравнение теплопереноса записывается относительно энтальпии как

$$H = c_p T,$$

где c_p — теплоемкость, задаваемая постоянной величиной, а также с учетом зависимостей плотности и теплопроводности от температуры:

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V} H) = \nabla(\lambda \nabla T).$$

Для кристаллизующейся фазы уравнение теплопереноса записывается в следующем виде:

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + V_p \frac{\partial(\rho H)}{\partial z} = \nabla(\lambda \nabla T) + Q,$$

где λ — теплопроводность; V_p — постоянная скорость вытягивания кристалла вдоль оси; Q — объемный источник $Q = \beta H_L$, учитывающий выделение скрытой теплоты кристаллизации H_L в области кристаллизации. В кристалле при $T < T_{sol}$ коэффициент $\beta = 0$.

Значения теплофизических параметров, задействованных в расчетах, представлены в табл. 3.

На внутренних открытых поверхностях выполняется условие теплового баланса в виде:

$$-(\lambda_k \nabla T_k) \cdot \mathbf{n} = \alpha_h (T_k - T_{gas}) + \epsilon_k \sigma_{S-B} (T_k^4 - T_{eff,k}^4).$$

здесь ϵ_k — коэффициент черноты поверхности; σ_{S-B} — постоянная Стефана–Больцмана; $T_{eff,k}$ — эффективная радиационная температура среды для этой поверхности [22].

Таблица 3

Теплофизические параметры для расчета радиационно–кондуктивного теплопереноса
Thermophysical parameters for calculating radiative–conductive heat transfer

Элемент теплового узла	Теплофизические параметры			
	ρ , г/см ³	c_p , Дж/(г · К)	ε^*	λ , Вт/(см · К)
Кристалл кремния	2,33	0,95	0,7	$-0,47 + 2,0 \cdot 10^{-4}T + 580/T$
Расплав кремния	2,53	1,00	0,3	1,00
Кварцевый тигель	2,20	1,24	0,8	0,04
Твердый графит	2,00	1,50	0,8	$0,7587 - 4,8751 \cdot 10^{-4}T +$ $+ 1,369 \cdot 10^{-7}T^{-2} - 1,6226 \cdot 10^{-11}T^{-3}$
Графитовое волокно	0,14	2,00	0,8	$9,0 \cdot 10^{-4} + 9,0 \cdot 10^{-7}T +$ $+ 4,5 \cdot 10^{-10}T^{-2} + 1,5 \cdot 10^{-13}T^{-3}$
Сталь	7,874	0,449	0,4	0,22

* ε — коэффициент черноты.

Предполагаются два механизма теплообмена на поверхности k , имеющей температуру T_k и прилегающей материалу с теплопроводностью λ_k .

1. Конвективная теплопередача с коэффициентом поверхностного теплообмена α_h из внешней среды, имеющей температуру T_{gas} .

2. Радиационный теплообмен с «видимыми» окружающими поверхностями радиационной кюветы.

В рассматриваемом варианте тигель и кристалл вращаются в одну сторону с частотой 10 об/мин. Расчетные параметры (критерии подобия) следующие: $Re = 2120$, $Gr = 6,2 \cdot 10^6$, $Pr = 10^{-2}$. В расчетах варьировали вертикальное положение тигельной сборки 1 относительно неподвижных элементов теплового узла 2—5.

Результаты параметрических расчетов приведены на рис. 5 и 6: тепловые поля в ростовой сборке и структура течения расплава для двух характерных ее положений. Изотерма $T = 1683$ К соответствует ФК для кремния.

В самом нижнем положении ростовой сборки (рис. 5) боковые стенки тигля практически не закрыты экраном и значительно прогреваются за счет радиационного потока тепла от нагревателя.

В самом верхнем положении ростовой сборки (рис. 6) боковая стенка тигля с расплавом полностью закрыта от радиационного потока тепла от нагревателя.

При этом преобладает донный нагрев, что заметно по перегреву центра расплава. Вытягивание трубки заданного диаметра происходит устойчиво. Однако при этом, по сравнению с предыдущим вариантом, примерно на 20 % увеличивается мощность нагревателя.

Можно отметить характерную особенность процессов теплопереноса в тепловом узле «РЕДМЕТ–10», что особенно заметно для верхнего

положения ростовой сборки, когда нужный прогрев дна тигля достигается после надлежащего нагрева вершины нижнего штока 4 (см. рис 4). Процесс нагрева тигля происходит как бы в два этапа: на первом за счет тепловой радиации от нагревателя нагревается вершина нижнего штока 4 до значительной температуры, а на втором этапе тепловая радиация от штока снизу приводит к разогреву дна тигля.

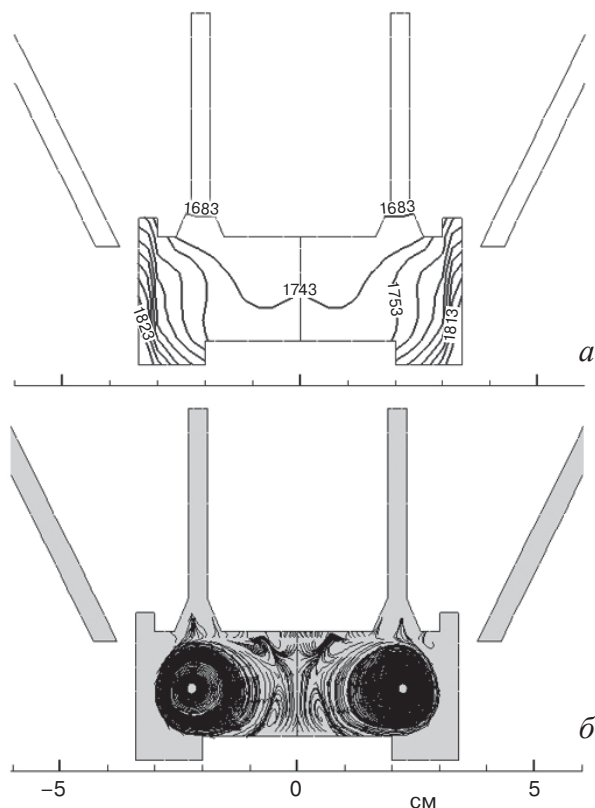


Рис. 5. Нижнее положение ростовой сборки:
 а — изотермы [K]; б — траектории течения расплава
 Fig. 5. Lower position of the growth assembly:
 (a) isotherms [K]; (б) melt flow trajectories

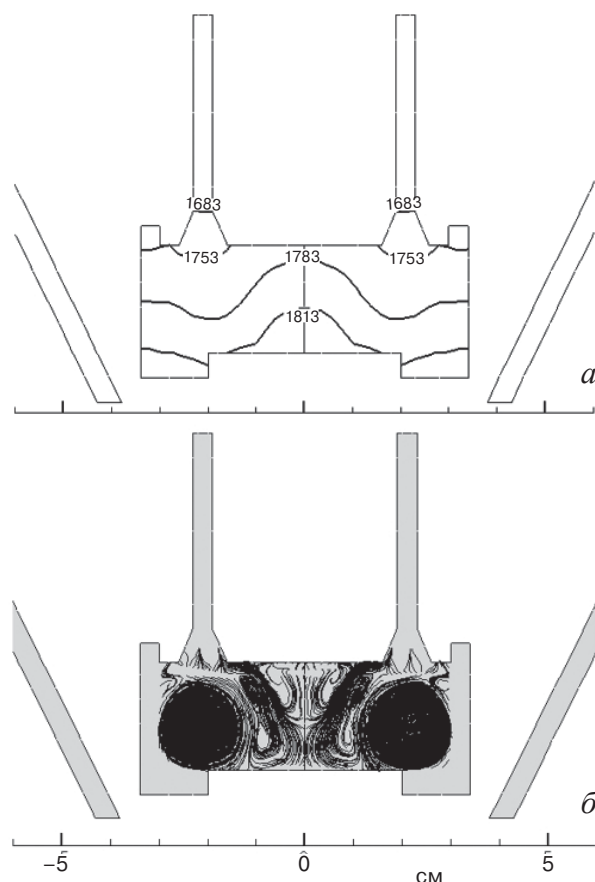


Рис. 6. Верхнее положение ростовой сборки:
а — изотермы [K]; б — траектории течения расплава

Fig. 6. Upper position of the growth assembly:
(a) isotherms [K]; (b) melt flow trajectories

Заключение

Актуальность проблемы выращивания трубчатых монокристаллов кремния инициировала проведение сравнительного анализа различных методов выращивания монокристаллов из расплава. Показано, что выращивание таких монокристаллов методом Степанова не является приемлемым из-за применения формообразователя, вносящего загрязнения в расплав. Метод Чохральского не имеет такого недостатка, но его успешные технологические приложения были известны только для выращивания поликристаллических труб кремния большого диаметра. Выбор метода Чохральского для выращивания монокристаллических труб малого диаметра потребовал существенной модернизации теплового узла стандартной ростовой установки «РЕДМЕТ-10». Его модернизация связана с оптимизацией размещения тигля с расплавом относительно стандартного нагревателя и бокового конического экрана, что потребовало проведения компьютерного моделирования термомеханических процессов и верификации расчетных данных с соответствующими температурными измерениями с помощью термопар. Выращенные трубки монокристаллического кремния малого диаметра имеют нужные размеры и обладают надлежащими электрофизическими свойствами для изготовления на их основе силовых полупроводниковых приборов по непланарной технологии.

Библиографический список

1. Степанов А.В. Новый способ получения изделий (листов, труб, прутков разного профиля) непосредственно из расплава. *Журнал технической физики*. 1959; 29(3): 381—393.
2. Степанов А.В., Цвинский С. Получение монокристаллов германия определенной формы. *Физика твердого тела*. 1965; 7: 194—199.
3. Антонов П.И. Форма и свойства кристаллов, выращиваемых из расплава по способу Степанова. В сб.: *Рост кристаллов*. Т. 13. М.: Наука; 1980: 171—179.
4. Носов Ю.Г., Никаноров С.И. Выращивание профилированных кристаллов при капиллярном формообразовании расплава. Обзор зарубеж. работ. Л.: ЛИЯФ; 1979. 42 с.
5. Абросимов Н.В., Брантов С.К., Татарченко В.А., Люкс Б. Выращивание профилированных кристаллов кремния по способу Степанова с использованием различных вариантов нагрева. *Известия. АН СССР. Серия физическая*. 1983; 47(2): 351—355.
6. Татарченко В.А., Бренер Е.А. Устойчивость процесса кристаллизации из расплава при капиллярном формообразовании. *Известия. АН СССР. Серия физическая*. 1976; 40(7): 1456—1467.
7. Сачков Г.В., Татарченко В.А., Левинзон Д.И. Управление процессом капиллярного формообразования монокристаллов, выращиваемых из расплава. *Известия. АН СССР. Серия физическая*. 1973; 37(11): 2288—2291.
8. Антонов П.И., Затуловский Л.М., Костыгов А.С. и др. Получение профилированных монокристаллов и изделий способом Степанова. Л.: Наука; 1981. 280 с.
9. Лутцев В.Б., Мильвидский М.Г., Иноземцев А.В., Сидоренко Н.В. Математическое моделирование процесса выращивания крупногабаритных монокристаллов германия способом Степанова. В сб.: *Рост кристаллов*. М.: Наука; 1983: 4—11.
10. Лейбович В.С. Динамика формообразования кристаллов по способу Степанова. *Известия. АН СССР. Серия физическая*. 1983; 47(2): 219—229.
11. Sachs E.M. Thermal sensitivity and stability of EFG silicon ribbon growth. *Journal of Crystal Growth*. 1980; 50(1): 102—113. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90235-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90235-3)
12. Eriss L., Stormont R.W., Surek T., Taylor A.S. The growth of silicon tubes by EFG process. *Journal of Crystal Growth*. 1980; 50(1): 200—211. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90244-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90244-4)
13. Alioshin A.A., Bletsan N.I., Bogatyriov S.F., Fedorenko V.N. Silicon furnace components for microelectronic applications fabricated from shaped silicon tubes. *Journal of Crystal Growth*. 1990; 104(1): 130—135. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90321-B](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90321-B)
14. Alioshin A.A., Epimakhov I.D., Panfilov I.V., Prostomolotov A.I. Analysis of thermostress state in silicon tubes during its melt growing. *Proc. 4th Int. Conf. "Single Crystal"*

Growth and Heat&Mass Transfer / V.P. Ginkin, ed. In 4 vol. 24–28 September 2001. Obninsk, Russia. Obninsk; 2001. Vol. 3: 680—688.

15. Wijaranakula W. A real-time simulation of point defect reactions near the solid and melt interface of a 200 mm diameter Czochralski silicon crystal. *Journal of the Electrochemical Society*. 1993; 140(11): 3306—3316. <https://doi.org/10.1149/1.2221028>

16. Кожитов Л.В., Кондратенко Т.Т., Крапухин В.В., Кондратенко Т.Я. Приборы и технология на основе непланарного кремния. В кн.: *Новые материалы* / под ред Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС; 2002: 15—184.

17. Кожитов Л.В. Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и наноэлектроники. *Труды IV Росс.-япон. семинара* / под ред. Л.В. Кожитова, В.К. Карпасюка. МИСиС — ULVAC Inc.; Астрахань, АГУ. 20–23 мая 2006 г., Астрахань. М.: МИСиС; Астрахань: АГУ; 2006: 30—310.

18. Патент (РФ) № 2007112010/15, МПК C30B15/00. Кожитов Л.В., Кондратенко Т.Т., Крапухин В.В., Казимиров Н.И., Сорокин С.Л., Тарадей В.А., Блиев А.П., Силаев И.В. Способ выращивания полых цилиндрических монокристаллов Si на основе метода Чохральского и устрой-

ство для его осуществления. Заявл. 03.04.2007; опубл. 20.05.2009. <https://www.freepatent.ru/patents/2355831>

19. Блиев А.П., Силаев И.В., Кожитов Л.В., Кондратенко Т.Т. Получение профильных монокристаллов кремния трубчатой формы. *Фундаментальные исследования*. 2007; (12–3): 519—520.

20. Гаража Е.В. Тумаев Е.Н. Конвективный массоперенос в расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского. *Доклады IV конф. молодых учёных «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем»*. 20–24 июня 2015 г., Москва. М.: 107—108.

21. Боуэн Б.К., Таннер Д.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / пер. с англ. СПб.: Наука; 2002. 274 с.

22. Вerezub N.A., Prostomolotov A.I. Механика процессов выращивания и термообработки монокристаллического кремния. *Известия РАН. Механика твёрдого тела*. 2020; (5): 51—63. <https://doi.org/10.31857/S0572329920040157>

23. Prostomolotov A., Ilyasov H., Verezub N. Crystmo/Net remote access code for Czochralski crystal growth modeling. *Science and Technology*. 2013; 3(2A): 18—25.

References

1. Stepanov A.V. A new method for obtaining products (sheets, pipes, bars of various profiles) directly from the melt. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*. 1959; 29(3): 381—393. (In Russ.)

2. Stepanov A.V., Tsvinsky S. Obtaining single crystals of germanium of a certain shape. *Fizika Tverdogo Tela*. 1965; 7: 194—199. (In Russ.)

3. Antonov P.I. The shape and properties of crystals grown from the melt by the Stepanov method. In: *Growth of crystals. Vol. 13*. Moscow: Nauka; 1980: 171—179. (In Russ.)

4. Nosov Yu.G., Nikanorov S.I. Cultivation of profiled crystals during capillary melt forming. Leningrad: LIYaF; 1979. 41 p. (In Russ.)

5. Abrosimov N.V., Brantov S.K., Tatarchenko V.A., Lux B. Cultivation of profiled silicon crystals according to the Stepanov method using various heating options. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 1983; 47(2): 351—355. (In Russ.)

6. Tatarchenko V.A., Brener E.A. Stability of the crystallization process from the melt during capillary shaping. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 1976; 40(7): 1456—1467. (In Russ.)

7. Sachkov G.V., Tatarchenko V.A., Levinzon D.I. Control of the process of capillary shaping of single crystals grown from melt. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 1973; 37(11): 2288—2291. (In Russ.)

8. Antonov P.I., Zatulovsky L.M., Kostygov A.S. et al. Obtaining profiled single crystals and products by the Stepanov method. Leningrad: Nauka; 1981. 280 p. (In Russ.)

9. Luttsev V.B., Milvidsky M.G., Inozemtsev A.V., Sidorenko N.V. Mathematical modeling of the process of growing large-sized single crystals of germanium by the Stepanov method. In: *Growth of crystals*. Moscow: Nauka; 1983: 4—11. (In Russ.)

10. Leibovich V.S. Dynamics of crystal formation according to the Stepanov method. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 1983; 47(2): 219—229. (In Russ.)

11. Sachs E.M. Thermal sensitivity and stability of EFG silicon ribbon growth. *Journal of Crystal Growth*. 1980; 50(1): 102—113. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90235-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90235-3)

12. Eriss L., Stormont R.W., Surek T., Taylor A.S. The growth of silicon tubes by EFG process. *Journal of Crystal Growth*. 1980; 50(1): 200—211. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90244-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90244-4)

13. Alioshin A.A., Bletsan N.I., Bogatyriov S.F., Fedorenko V.N. Silicon furnace components for microelectronic applications fabricated from shaped silicon tubes. *Journal of Crystal Growth*. 1990; 104(1): 130—135. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90321-B](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90321-B)

14. Ginkin V.P., Alioshin A.A., Epimakhov I.D., Panfilov I.V., Prostomolotov A.I. Analysis of thermostress state in silicon tubes during its melt growing. *Proc. 4th Int. Conf. "Single Crystal Growth and Heat&Mass Transfer"*. In 4 vol. September 24–28, 2001. Obninsk, Russia. Obninsk; 2001. Vol. 3: 680—688.

15. Wijaranakula W. A real-time simulation of point defect reactions near the solid and melt interface of a 200 mm diameter Czochralski silicon crystal. *Journal of the Electrochemical Society*. 1993; 140(11): 3306—3316. <https://doi.org/10.1149/1.2221028>

16. Karabasov Y.S., Kozhitov L.V., Kondratenko T.T., Krapukhin V.V., Kondratenko T.Ya. Devices and technology based on non-planar silicon. In: *New materials*. Moscow: MISiS; 2002: 15—184. (In Russ.)

17. Kozhitov L.V., Karpasyuk V.K., Kozhitov L.V. Promising technologies and equipment for materials science, micro- and nanoelectronics. *Proc. of the IV Inter. Russ.-Japan. Seminar. Moscow MISiS – ULVAC Inc.; Astrakhan, AGU. May 20–23, 2006. Moscow MISiS; Astrakhan: AGU; 2006: 30—310. (In Russ.)*

18. Patent (RU) No. 2007112010/15, IPC C30B15/00. Kozhitov L.V., Kondratenko T.T., Krapukhin V.V., Kazimirov N.I., Sorokin S.L., Taradey V.A., Bliev A.P., Silaev I.V. A method for growing hollow cylindrical Si single crystals based on the Chokhralsky method and a device for its im-

plementation. Appl. 03.04.2007; publ. 20.05.2009. (In Russ.). <https://www.freepatent.ru/patents/2355831>

19. Bliev A.P., Silaev I.V., Kozhitov L.V., Kondratenko T.T. Obtaining profile single crystals of tubular silicon. *Fundamental Research*. 2007; (12–3): 519–520. (In Russ.)

20. Garaza E.V. Tumaev E.N. Convective mass transfer in the melt during crystal growing by the Chokhralsky method. *Reports of the IV Conf. of young scient. "Rheology and physico-chemical mechanics of heterophase systems"*. June 20–24, 2015. Moscow: 107–108. (In Russ.)

21. Bowen D., Tanner B. High resolution x-ray diffractometry and topography. UK; USA: Taylor & Francis

Ltd; 1998. 263 p. (Russ. Transl.: Bouen B.K., Tanner D.K. Vysokorazreshayushchaya rentgenovskaya diffraktometriya i topografiya. St. Petersburg: Nauka; 2002. 274 p.)

22. Verezub N.A., Prostomolotov A.I. Mechanics of growing and heat treatment processes of monocrystalline silicon. *Mechanics of Solids*. 2020; 55(5): 643–653. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0572329920040157>

23. Prostomolotov A., Ilyasov H., Verezub N. CrystmoNet remote access code for Czochralski crystal growth modeling. *Science and Technology*. 2013; 3(2A): 18–25. <https://doi.org/1010.5923/s.scit.201301.04>

Информация об авторах / Information about the authors

Верезуб Наталия Анатольевна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, доцент; Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7948-8050>; e-mail: verezub@ipmnet.ru

Nataliya A. Verezub — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher; Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Vernadskii Ave., Moscow 119526, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7948-8050>; e-mail: verezub@ipmnet.ru

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

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

Кондратенко Тимофей Тимофеевич — канд. техн. наук, младший научный сотрудник; Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Российская Федерация; e-mail: vkrkt@yandex.ru

Timofey T. Kondratenko — Cand. Sci. (Eng.), Researcher; Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 53 Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russian Federation; e-mail: vkrkt@yandex.ru

Простомолотов Анатолий Иванович — доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, доцент; Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7881>; e-mail: aprosto@inbox.ru

Anatoly I. Prostomolotov — Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher; Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Vernadskii Ave., Moscow 119526, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7881>; e-mail: aprosto@inbox.ru

Силаев Иван Вадимович — канд. техн. наук, доцент, зав. каф. физики и астрономии; Северо-Осетинский государственный университет, ул. Ватутина, д. 44–46, Владикавказ, Республика Северная Осетия – Алания, 362025, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2490-1578>; e-mail: bigjonick@yandex.ru

Ivan V. Silaev — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Head of Physics and Astronomy Department; North Ossetian State University after K.L. Khetagurov, 44–46 Vatutina Str., Vladikavkaz, North Ossetia–Alania Republic, 362025, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2490-1578>; e-mail: bigjonick@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.07.2022; поступила после доработки 26.08.2022; принята к публикации 01.09.2022
Received 7 July 2022; Revised 26 August 2022; Accepted 1 September 2022

УДК 621.315.592

Глубокая очистка теллура: усовершенствование оборудования и технологии с применением моделирования технологического процесса

© 2022 г. В. Н. Абрютин¹, И. И. Марончук¹✉, Н. А. Потолоков¹,
Д. Д. Санникович¹, Н. И. Черкашина²

¹ ООО «АДВ–Инжиниринг»,

1–й Люсиновский пер., д. 3Б, Москва, 119049, Российская Федерация

² Севастопольский государственный университет,

ул. Университетская, д. 33, Севастополь, Республика Крым, 299053, Российская Федерация

✉ Автор для переписки: igimar@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты моделирования процесса глубокой очистки теллура, основанного на использовании разработанного авторами способа рафинирования и выполненного на базе анализа термодинамического состояния технологического узла с применением программного продукта SolidWorks — программы Flow Simulation. Предложенный способ реализован в устройстве с вертикальным герметичным реактором, расположенным внутри многозонного термического блока и представляет комбинацию в едином технологическом процессе последовательно выполняемых этапов очистки различными методами. В основу проведения расчетов положены экспериментальные материалы, которые позволили установить граничные условия математической модели, используя предыдущий опыт работ с программным продуктом. При вычислении профилей температуры учитывали все виды теплопереноса в системе, массо–габаритные характеристики элементов системы и физико–химические свойства очищаемого теллура, материалов оснастки и среды в реакторе. При проведении тепловых расчетов в качестве граничных условий выбраны температурные режимы проведения этапов технологического процесса с фиксированными температурами в локальных точках оснастки, в которых устанавливались датчики температуры, соединенные с ПИД–регуляторами. В процессе моделирования технологических особенностей способа рафинирования оптимизированы и скорректированы режимы процесса и конструктивные элементы оснастки аппаратуры. Авторами разработаны и изготовлены опытные модели технологической и имитационной оснастки; исследования тепловых полей по последней показали хорошую корреляцию с математической моделью. Проведенная на основе результатов моделирования модернизация оборудования и корректировка параметров процесса позволили провести физические эксперименты по очистке теллура марки Т–у до чистоты 99,99992 % (мас.) по 30 основным примесям с выходом готового продукта не менее 60 %.

Ключевые слова: теллур, примесной состав, методы очистки, фильтрация, вакуумная дистилляция, масс–спектрометрия, моделирование

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

Для цитирования: Абрютин В.Н., Марончук И.И., Потолоков Н.А., Саникович Д.Д., Черкашина Н.И. Глубокая очистка теллура: усовершенствование оборудования и технологии с применением моделирования технологического процесса. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(3): 214—226. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-214-226>

Deep tellurium refinement: improvement of equipment and technology using process simulation

V. N. Abryutin¹, I. I. Maronchuk¹✉, N. A. Potolokov¹,
D. D. Sanikovich¹, N. I. Cherkashina²

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

² *Sevastopol State University,
33 Universitetskaya Str., Sevastopol, Republic of Crimea 299053, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: igimar@mail.ru*

Abstract. Simulation data have been presented on tellurium deep refinement process based on refinement technique developed by the Authors and implemented on the basis of analysis of the thermodynamical condition of the process unit using the FlowSimulation software from SolidWorks. The technique suggested herein has been implemented in a plant having a vertical air–tight reactor arranged inside a multi–zone thermal unit and providing for a combination of sequential refinement stages based on different techniques and integrated in a single process. The calculations are based on experimental data which have allowed one to determine the boundary conditions of the mathematical model using previous experience of work with the abovementioned software product. The temperature profiles have been calculated taking into account all the types of heat transfer in the system, the weight and dimensions of the system components and the physicochemical properties of refined tellurium, materials of reactor fittings and reactor media. The boundary conditions for the thermal calculations have been the temperature modes of process stages with specific known temperatures at local points of reactor fittings where temperature gages connected to a PID controller have been installed. During the simulation of specific process conditions for the refinement technique, process modes and design of equipment fittings components have been corrected. The Authors have developed and fabricated test models of the process and imitation equipment, and analysis of the thermal fields for the final model has shown good agreement with the mathematical model. Equipment upgrading and process parameter correction on the basis of the simulation results have allowed T–udo Grade tellurium to be refined to a 99.99992 wt.% purity by 30 main impurities with a product yield of at least 60% in the course of physical experiments.

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

Acknowledgments. The study was funded by a grant from the Innovation Promotion Fund, project No. 63431.

For citation: Abryutin V.N., Maronchuk I.I., Potolokov N.A., Sanikovich D.D., Cherkashina N.I. Deep tellurium refinement: improvement of equipment and technology using process simulation. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(3): 214—226. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-214-226>

Введение

Теллур (Te) высокой степени чистоты 99,9999 % (мас.) (6N) и выше (6N+) находит применение в электронной промышленности в качестве исходного материала для полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$ [1—4]. При этом достижение высоких технических параметров для таких приборов, как СВЧ-устройства и детекторы ядерных излучений, невозможно без использования чистых исходных компонентов, включая Te [5—8]. В настоящее время крупнейшими производителями особо и высокочистых материалов, в том числе Cd, Zn и Te, являются предприятия 5N Plus inc. (Канада), Western Minmetals Co. Ltd. (КНР), American Elements Inc. (США), занимающие лидирующие позиции на мировом рынке, и обеспечивающие, в том числе, потребителей РФ [9]. Конкретный состав подлежащих обязательному контролю примесей и их содержание в применяемом Te определяются требованиями к готовому полупроводниковому материалу и его назначению, и формируется производителями конечных изделий. При этом ужесточение требований к глубине очистки, неминуемо предполагающего усложнение технологического процесса рафинирования и применяемой аппаратуры, вводит необходимость ограничения стоимости высокочистых исходных компонентов для обеспечения конкурентоспособности соответствующей товарной продукции и достижению ее рыночной привлекательности в целях развития и создания высокоэффективных приборов солнечной энергетики, термоэлектриков, электронных компонентов и стимулирования импортозамещения. Таким образом, вопрос оптимизации процессов очистки крайне актуален для снижения затрат материальных и трудовых ресурсов при получении высокотехнологичной продукции.

Для получения Te чистотой не ниже 6N+ применяют комбинированные способы на основе дистилляционных процессов [10—16], включая как простую перегонку, проводимую в одну или несколько стадий, так и многоступенчатые процессы (ректификацию). С целью повышения степени очистки дополнительно используют кристаллизационные методы рафинирования [17—20], которые требуют больших эксплуатационных затрат и применения более сложного оборудования.

В ООО «АДВ-Инжиниринг» на протяжении ряда лет ведутся работы по совершенствованию технологии и оборудования для получения высокочистого Te на основе дистилляции (в том числе двукратной) как базового метода, дополняемого различными вспомогательными элементами, включая фильтрацию, введение геттерирующих примесей, очистку воздействием оксида очищаемого элемента как коллектора примесей, исполь-

зование дегазации (обезгаживания) в вакууме для удаления растворенных газов. Значительное внимание уделялось изучению влияния технологических параметров (температуры процессов фильтрации, дегазации, испарения и конденсации фракций, скорости массопереноса на стадиях удаления легколетучих примесей и отгонки основной фракции материала, форм и размеров элементов аппаратуры для организации оптимального движения газовой и жидкой фаз и т. п.) [21, 22]. В итоге был разработан технологический процесс, который осуществляется в устройстве с вертикальным герметичным реактором, размещенным внутри многозонного термического блока, и основан на комбинировании в едином технологическом процессе последовательно выполняемых этапов [23], приведенных ниже.

1. Фильтрация расплава Te с одновременной его вакуумной дегазацией и дополнительной очисткой контактом со слоем оксида очищаемого элемента, после чего расплав материала переводится в тигель первичной дистилляции.

2. Первичная дистилляция, в течение которой испаряющийся материал конденсируется в области первой дистилляционной воронки.

3. Сливание дистиллята в тигель повторной дистилляции.

4. Дегазация расплава с удалением легколетучих примесей в конденсатор в условиях низкого вакуума (остаточное давление более 0,001 Торр (1 Торр = 133,32 Па).

5. Повторная дистилляция в условиях динамического вакуума, в течение которой испаряющийся очищенный материал конденсируется в области второй дистилляционной воронки.

6. Сливание очищенного материала и его разливание на необходимые заказчику навески с их последующей кристаллизацией.

Испытания этого технологического процесса с применением созданной опытной установки показали возможность получения Te с содержанием основного компонента на уровне 99,99985 % (мас.) из Te марки Т-у, в едином цикле, исключающем этапы перегрузки материала [23]. Полученный результат превосходит уровень, достигнутый на предыдущих стадиях, когда применялось раздельное ведение этапов процесса.

Однако, на наш взгляд, технические возможности разработанной технологии не исчерпаны. Цель работы — усовершенствование существующей в ООО «АДВ-Инжиниринг» технологии производства Te с достижением уровня содержания основного компонента не ниже 6N+ путем корректировки режимов технологического процесса и модернизации оборудования и оснастки. Для решения поставленной задачи проведены модельные исследования тепловых процессов в вертикальном

герметичном реакторе, помещенном в многозонный термический блок с отдельным регулированием температуры в каждой зоне, и опытные эксперименты на основе анализа полученных результатов моделирования и качества образцов очищенного Те.

Моделирование технологических процессов

Для оптимизации тепловых режимов и конструкции имеющегося термического блока установки с находящимся в нем реактором с графитовыми и кварцевыми элементами оснастки проведено математическое моделирование процессов очистки Те. Моделирование осуществляли на базе анализа термодинамического состояния системы «термический блок — реактор» в установившемся (стационарном) режиме в начальный момент выполнения соответствующего этапа очистки. В качестве рабочей среды для анализа выбран продукт SolidWorks — программа Flow Simulation, которая обладает удовлетворительной точностью расчетов для подобного моделирования тепловых процессов. В расчетной задаче использовали полученные на основе опыта собственных работ [21, 24, 25] граничные условия: температурные режимы, необходимые для проведения этапов технологического процесса, и фиксированные температуры в точках установки контрольных/управляющих датчиков—термопар, соединенных с температурным ПИД—регулятором типа ОВЕН ТРМ. На базе этих заданных граничных условий вычисляли профили температуры в продольных и поперечных сечениях, выполняли их сопоставление с экспериментально найденными тепловыми условиями и корректировали конструкцию реактора (модернизацию) и задание температур на ТРМ для формирования оптимального профиля, обеспечивающего проведение процесса с максимально возможной степенью очистки и производительностью при достаточном выходе годного. В процессе анализа учитывали свойства материалов оснастки и реактора, а также среды в нем.

Общий вид применяемого в работе устройства (до и после модернизации), а также схематический чертеж термического блока представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, термический блок состоит из нагревательного элемента с шестью автономными зонами нагрева, позволяющими провести настройку теплового профиля в зависимости от этапа единого технологического процесса, включающего шесть описанных выше операций.

Расчет первого этапа процесса (фильтрации Те), проведенный для варианта конструкции, представленной на рис. 1, а, показал существенные отклонения теплового профиля от оптимального варианта, установленного в работе [19]. Подбор

необходимого температурного режима для этого этапа потребовал модернизации конструкции реактора, которая заключалась в следующем:

- в целях обеспечения требуемого положения основных элементов реактора (тиглей, конденсатора) уменьшена высота подставок под дистилляционные тигли, увеличена длина стойки под приемным тиглем;
- для повышения эффективности осаждения легколетучих компонентов увеличена длина конденсатора;
- с учетом изменения длины подставок под тигли увеличена общая длина реактора, оптимизирована конструкция его верхней части, одновременно с оптимизацией конструкции крышки загрузочного тигля и колбой дистилляционной части;
- для снижения радиального градиента температуры и улучшения сливания материала существенно изменена конструкция дистилляционных воронок.

Чертеж имеющегося реактора с оснасткой для расчета решили исправить, не переходя к другим этапам процесса, оптимизировав конструкцию. Модернизированная конструкция реакторной части с расположенным рядом новым вариантом термического блока из шести нагревательных зон показана на рис. 1, б. Зоны расположены на рис. 1, б относительно реактора таким образом, как это выглядело бы при размещении его в термическом блоке в натуральную величину.

Таким образом, при расчете первого этапа процесса удалось оптимизировать математическую модель, тепловой узел установки и конструкции оснастки, устранить (минимизировать) влияние негативных характеристик на процесс очистки без дополнительных многочисленных опытов и измерений. Дальнейший анализ проводили на усовершенствованной модели, поместив устройство не в термический блок, а в корундовый муфель (для упрощения расчетов), который разбили на шесть зон нагрева в соответствии с рис. 1, б.

Проведены расчеты по всем ключевым этапам технологического процесса как в условиях пустой оснастки (без материала), так и с наличием в ней Те. На рис. 2 и 3 представлены типичные распределения тепловых полей в технологическом процессе поэтапно, в одном температурном интервале эюрот от 340 до 570 °С. Видны эпюры как на твердом теле, так и в текучей среде. Программа позволяет формировать и фиксировать динамические изменения температурных профилей в процессах.

На рис. 4 отражены графики осевых распределений температуры в соответствии с этапами процессов при очистке Те, показанных на рис. 2 и 3. Кривые, представленные на рис. 4, с достаточной точностью соответствуют экспериментальным результатам настройки тепловых профилей для

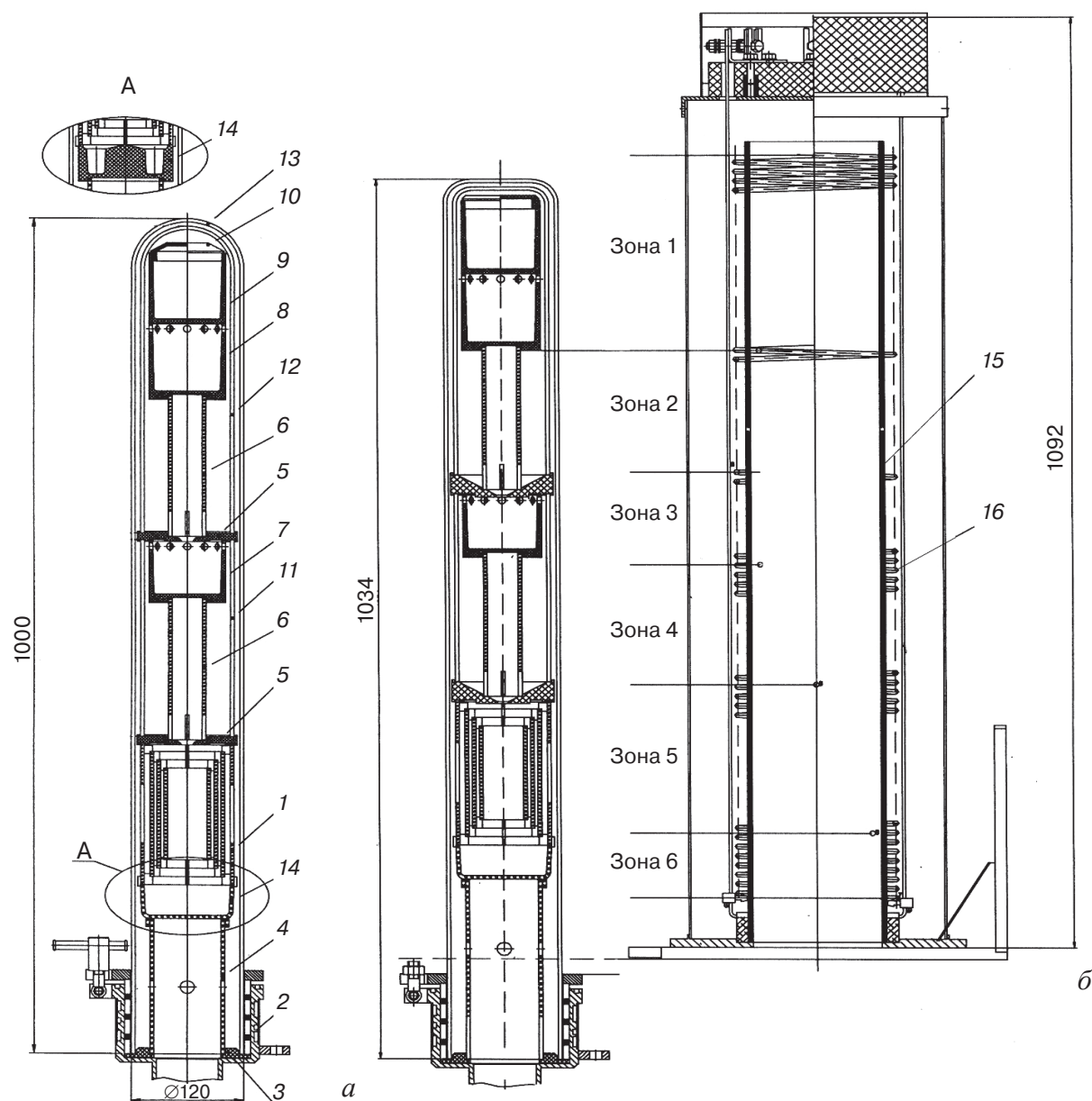


Рис. 1. Реактор с оснасткой:

а — исходный вариант для моделирования; *б* — модернизированный вариант (слева) для моделирования и чертеж печи с зонами нагревательных элементов (справа) (1 — конденсатор; 2 — фланец с подсоединением к газовой и вакуумной линиям; 3 — фторопластовая подкладка; 4 — подставка под приемный тигель; 5 — дистилляционная воронка; 6 — стойка под дистилляционный тигель; 7 — тигель второй дистилляции; 8 — тигель первой дистилляции; 9 — загрузочный тигель; 10 — крышка загрузочного тигля; 11 — стойки дистилляционной части; 12 — колба дистилляционной части; 13 — кварцевая колба (реактор); 14 — приемный тигель; 15 — корундовый муфель; 16 — нагревательные элементы)

Fig. 1. Reactor with equipment:

a: initial version for modeling; *b*: modernized version (left) for modeling and drawing of a furnace with zones of heating elements (right) ((1) condenser; (2) flange with connection to gas and vacuum lines; (3) fluoroplastic lining; (4) input crucible support; (5) distillation funnel; (6) distillation crucible support; (7) second distillation crucible; (8) first distillation crucible; (9) loading crucible; (10) loading crucible cap; (11) distillation section poles; (12) distillation section flask; (13) quartz flask (reactor); (14) input crucible; (15) corundum muffle; (16) heaters)

режимов всех этапов технологического процесса, выполненных ранее [21, 23].

Можно констатировать, что проектирование оборудования с настройкой теплового профиля возможно провести с высокой точностью расчетным путем и, таким образом, существенно сократить трудоемкость подготовительных операций при разработке и запуске технологического процесса. Можно использовать рассмотренные

выше подходы при эксплуатации оборудования, например после замены термического блока, или же при существенном изменении (деградации) его электротехнических и теплотехнических характеристик.

На всех этапах технологического процесса в ключевых местах оснастки (например на дистилляционной воронке в процессе дистилляции) проводили исследования радиальных температурных

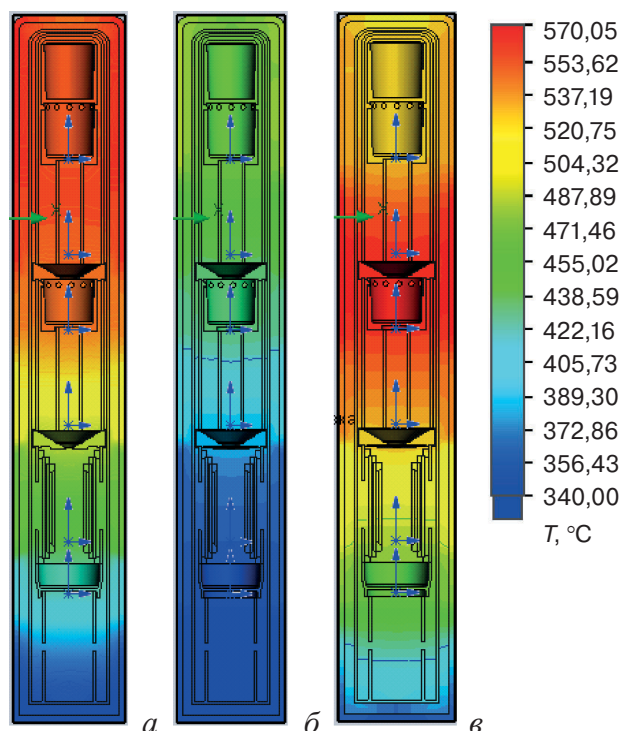


Рис. 2. Расчетное распределение тепловых полей вдоль реактора с оснасткой:
а — фильтрация; б — первая дистилляция; в — первое сливание

Fig. 2. Estimated distribution of thermal fields along the reactor with equipment:
(a) filtration, (б) first distillation and (в) first drain

срезом с целью определения разброса температурного профиля по диаметру системы. Обнаружено, что разброс в таких срезах не превышает одного градуса, т. е. радиальный градиент отсутствует. Однако есть незначительные загибы по краям «полки», вызванные более высокой температурой с муфельной (нагревательной) части, что не влияет на процесс рафинирования материала.

Представляет интерес расчетным путем оценить влияние введения очищаемого материала (Te) на изменение тепловых условий процесса. На рис. 5 показано распределение температурных эюр по реакторному блоку с наличием материала Te в вакууме в процессе второй дистилляции и графически осевое распределение температур по реактору в данном процессе в сравнении с осевым распределением температур при таких же граничных условиях, но без материала. Выбор этого этапа технологического процесса обусловлен наиболее сильным влиянием наличия очищаемого металла в реакторе, поскольку он формирует на второй воронке дополнительный экран, значительно сглаживающий температурный профиль по оси реактора выше воронки. Обращает на себя внимание тот факт, что наличие материала на этих стадиях существенно изменяет характер графиков на рис. 4 именно в той части, в которой находится очищаемый материал. В этом случае появляется

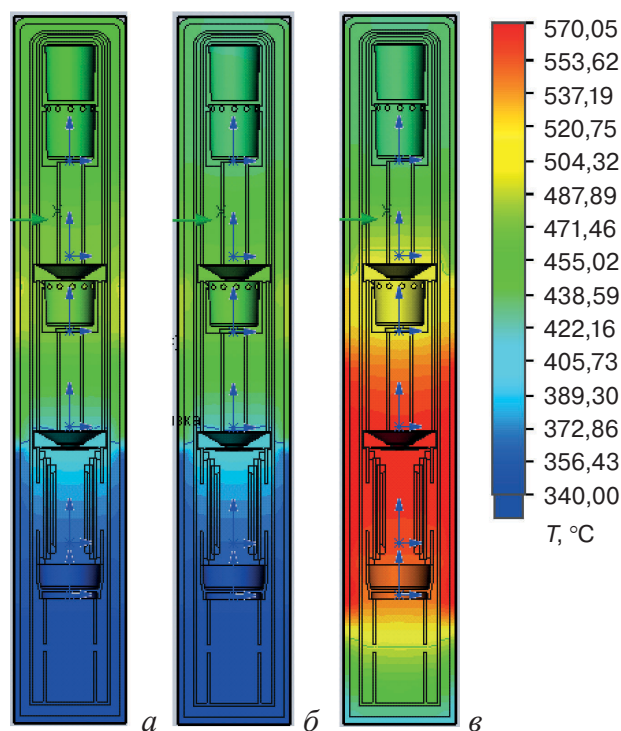


Рис. 3. Расчетное распределение тепловых полей вдоль реактора с оснасткой:
а — вакуумная дегазация расплава; б — вторая дистилляция; в — второе сливание

Fig. 3. Estimated distribution of thermal fields along the reactor with equipment:
(a) vacuum degassing of the melt, (б) second distillation and (в) second drain

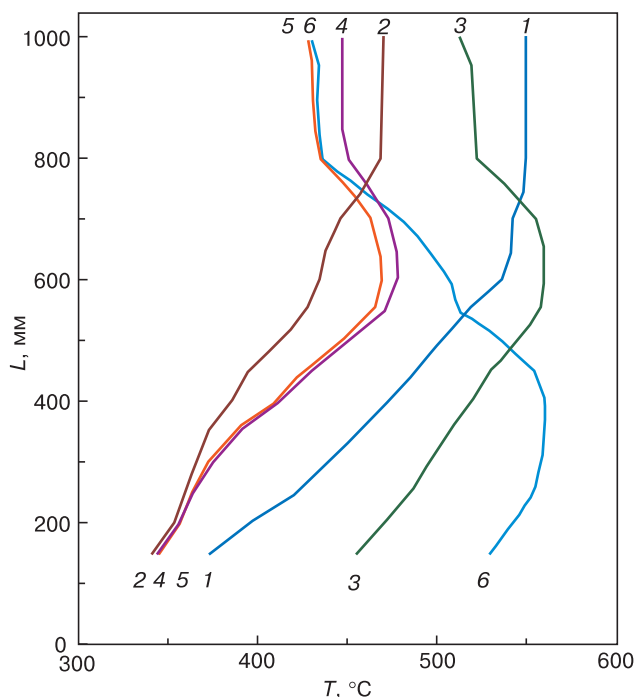


Рис. 4. Осевые распределения температур в соответствии с этапами процессов при очистке теллура:
1 — фильтрация; 2 — первая дистилляция; 3 — первое сливание; 4 — дегазация; 5 — вторая дистилляция; 6 — второе сливание

Fig. 4. Axial temperature distributions in accordance with the stages of the processes in the purification of tellurium:
(1) filtration, (2) first distillation, (3) first drain, (4) degassing, (5) second distillation and (6) second drain

дополнительный осевой отвод тепла теплоизлучением с поверхности расплава для режима дистилляции или с поверхности закристаллизовавшегося материала, собираемого воронкой, на начальной стадии сливания.

Такая картина не наблюдается в других этапах технологического процесса, в них распределение температур по оси в условиях пустого реактора и реактора с материалом практически не меняется. Эта неизменность, прежде всего, характеризует-

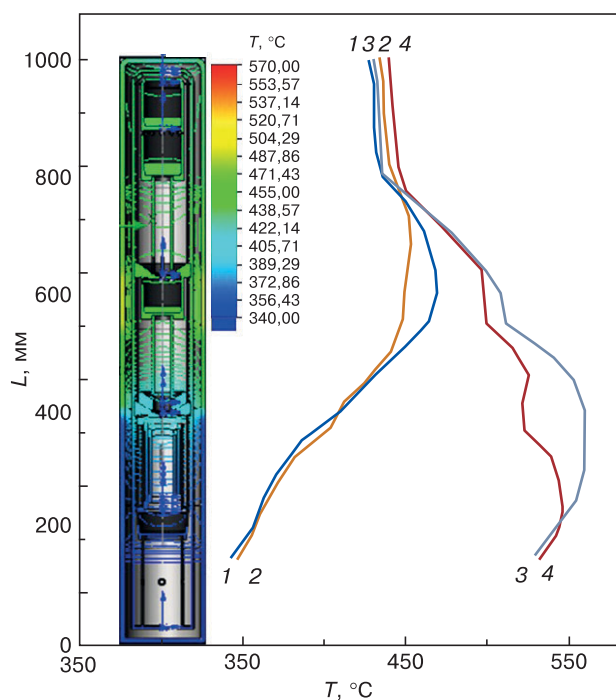


Рис. 5. Распределение температурных эпюр по реакторному блоку с наличием материала теллура в вакууме в процессе второй дистилляции (слева) и расчетное осевое распределение температур по реактору (справа): 1 — вторая дистилляция; 2 — вторая дистилляция с теллуrom; 3 — второе сливание; 4 — второе сливание с теллуrom

Fig. 5. Distribution of temperature diagrams over the reactor block with the presence of tellurium material in vacuum during the second distillation (left) and the calculated axial temperature distribution over the reactor (right): (1) second distillation, (2) second distillation with tellurium, (3) second drain and (4) second merging with tellurium

ся выравниванием температурного фронта по оси графитовых изделий, поэтому внесение в них материала с меньшей или сопоставимой теплопроводностью не сильно сказывается на температурном профиле.

В зависимости от этапа технологического процесса в расчеты включали наличие или отсутствие газовой атмосферы с учетом остаточных давлений, необходимых в технологическом процессе. Проведен анализ динамики потоков течения газа в реакторе при различных давлениях. Установлено распределение температур по потоку как в газовой среде, так и в вакууме по сечению реактора, выявлены недостатки в конструкции оснастки при движении этих потоков в реакторе. Проведены исправления некоторых технологических отверстий (прорезей) в кварцевых элементах конструкции оснастки (в частности в конденсаторе, стойках под дистилляционными тиглями и в подставке под приемным тиглем), которые улучшили картину.

Проведенные исследования позволили сформировать представление об изменениях в температурных полях на протяжении всего технологического процесса на различных его этапах. Скорректировать температурные режимы при наличии массопереноса в различных частях реакторного блока, определиться с температурами, заданными на ТРМ, которые необходимы при формировании температурных полей рабочей зоны в ходе проведения технологического процесса на различных его этапах (табл. 1).

Экспериментальные исследования

Экспериментальные исследования по математическому моделированию процесса глубокой очистки созданного авторами метода и соответствующей аппаратуры включали в себя следующие процедуры:

- проверку соответствия реального профиля температур по оси реактора расчетному;

Таблица 1

Рекомендованные температуры (уставки) на ТРМ при проведении этапов очистки Те
Recommended TRM controller temperature settings for Te refinement process stages

№ п/п	Этапы технологического процесса	Температура на ТРМ, °С					
		Зона 1	Зона 2	Зона 3	Зона 4	Зона 5	Зона 6
1	Фильтрация	560,0	540,0	510,0	470,0	405,0	345,0
2	Дистилляция 1	470,0	450,0	430,0	400,0	360,0	355,0
3	Сливание 1	530,0	570,0	568,0	540,0	500,0	480,0
4	Дегазация	460,0	480,0	500,0	450,0	360,0	355,0
5	Дистилляция 2	440,0	470,0	490,0	460,0	360,0	355,0
6	Сливание 2	350,0	470,0	520,0	570,0	570,0	568,0

Таблица 2

Экспериментальные температуры на ТРМ при проведении этапов очистки Те
Experimental TRM temperatures for Te refinement stages

№ п/п	Этапы технологического процесса	Температура на ТРМ, °С					
		Зона 1	Зона 2	Зона 3	Зона 4	Зона 5	Зона 6
1	Фильтрация	565	548	515	470	405	345
2	Дистилляция 1	472	455	435	410	370	355
3	Сливание 1	530	570	570	535	500	480
4	Дегазация	460	485	495	448	360	355
5	Дистилляция 2	445	467	490	455	380	355
6	Сливание 2	365	450	490	570	565	560

– выполнение стадии технологических испытаний с получением и анализом технико-экономических показателей процесса и примесного состава образцов Те.

Для этих целей разработана и изготовлена имитационная оснастка, с помощью которой выполняли замеры температуры по оси реактора, размещенного в термическом блоке. Оснастка полностью повторяет конфигурацию штатного реактора (см. рис. 1, б), за исключением вводимого по всей длине полого канала, изготовленного из кварцевой трубки с внешним диаметром 10 мм и с за-

паянным концом, который расположен с верхней стороны. В канал вводится термопара марки ТПР, подключаемая к измерительному прибору ОВЕН ТРМ101М. После монтирования термопары включали термический блок установки с заданными температурами регуляторов, значения которых соответствовали вычисленным и скорректированным значениям одного из шести этапов технологического процесса, полученным расчетным путем на стадии моделирования процесса (см. табл. 1). Реальный профиль получали, измеряя температуру в отдельных точках при перемещении контрольной термопары с шагом 10 мм после выхода нагревателей зон в стационарный режим, который определялся наличием интервала показаний измерительного прибора не более $\pm 0,3$ °С. При этом в процессе подбора температуру на ТРМ по этапам процесса корректировали исходя из технологических особенностей процесса [21, 23]. Экспериментально подобранные профили по реактору и температура на ТРМ, полученные в результате корректировки, представлены на рис. 6 и в табл. 2, соответственно.

Сравнивая полученные профили процесса очистки Те с профилями, отображенными на рис. 4, можно отметить их значительное совпадение. Отличия расчетных и измеренных значений температур на разных участках графиков не превышает 6 °С, что для подобного рода процессов можно считать допустимым. В любом случае при необходимости можно выполнить дополнительную, как правило, незначительную корректировку температуры для соответствующей зоны. Полученный результат подтверждает правильность выбранных нами подходов к разработке комбинированного процесса очистки Те и оборудования для его реализации.

Что касается температур на ТРМ (см. табл. 1 и 2) при этих профилях (см. рис. 4 и 6), то они в значительной мере отличаются, что, по-видимому, вызвано разницей (местоположением) в разме-

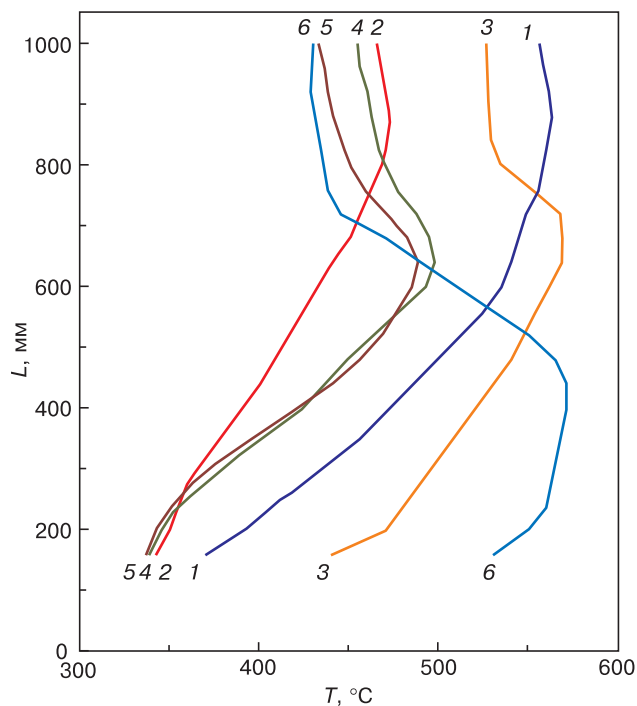


Рис. 6. Осевые распределения температурного профиля в печном блоке по этапам процессов при очистке Те: 1 — фильтрация; 2 — первая дистилляция; 3 — первое сливание; 4 — дегазация; 5 — вторая дистилляция; 6 — второе сливание

Fig. 6. Axial distributions of the temperature profile in the furnace block according to the stages of the processes during Te purification: (1) filtration, (2) first distillation, (3) first drain, (4) degassing, (5) second distillation and (6) second drain

Таблица 3

Результаты по материальному балансу процессов очистки Те до и после модернизации оборудования

Material balance for Te refinement process before and after equipment upgrading

№ п/п	Процессы	Начальная загрузка, г/%	Остаток, г/%			Готовая продукция, г/%	Технические потери, г/%
			Загрузочный тигель	Тигель первой дистилляции	Тигель второй дистилляции	Приемный тигель	
1	До модернизации	1800	181,8/10,1	340,2/18,9	271,8/15,1	995,4/55,3	10,8/0,6
2	После модернизации	1800	171,0/9,5	273,6/15,2	262,8/14,6	1081,8/60,1	10,8/0,6

щении контрольных/управляющих термопар в термическом блоке. При теоретических расчетах были выбраны точки на муфеле печи, в которых на реальном термическом блоке по центрам нагревательных зон размещались термопары, расположенные между спиралями нагревательного элемента.

На основе полученных данных осуществлены опытные эксперименты по очистке Те. В качестве исходного материала использовали Те марки Т-у, произведенный по ТУ 20.13.21–096–00194429–2020. Навеску материала для очистки откалывали от слитков исходного материала, ее масса составляла 1800 г.

В процессах очистки использовали оснастку смешанного типа, часть которой выполнена из графита марки МПГ-7 по ТУ1915–051–002008510 2005 (см. рис.1, позиции 5, 7—10, 14), остальные из труб кварцевого стекла по ГОСТ 15177–70. Для достижения максимально возможной чистоты перед загрузкой графитовые и кварцевые изделия обрабатывали по принятой на предприятии методике (графит отжигали в вакууме с остаточным давлением не более 0,00001 мм рт. ст.; кварц подвергали

обработке смесью минеральных кислот, обезжириванию, сушке и отжигу в тех же условиях).

Результаты и их обсуждение

По завершении экспериментальных процессов очистки Те на модернизированной установке осуществляли вскрытие реактора, выгрузку и взвешивание тигельных остатков, готового продукта и конденсатора. В табл. 3 представлены результаты усредненного материального баланса по очистке Те до модернизации оборудования [22] и после неё.

Контрольные пробы материала отбирали как при входном контроле, так и от готовой продукции. Анализ образцов проводили в испытательном центре АО «Гиредмет» методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS–01–BM2 производства фирмы JEOL и независимо в ООО «АРМОЛЕД» на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION. Результаты исследований исходного материала, полученного до модернизации оборудования и после него, представлены в табл. 4. Необходимо отметить, что при исследованиях использовали

Таблица 4

Элементный состав образцов Те, отобранных на начальном промежуточном и конечном этапах технологического процесса

Elemental composition of Te samples taken at the initial, interim and final process stages

№ п/п	Примесь	Содержание примеси, % (мас.)		
		Исходный Те марки Т-у	Очищенный Те, до модернизации [22]	Очищенный Те, после модернизации
1	2	3	4	5
1	Ag	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1,20 \cdot 10^{-7}$
2	Sn	$<3,94 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<5,56 \cdot 10^{-7}$
3	Al	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$<6,24 \cdot 10^{-6}$
4	Ti	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<2,89 \cdot 10^{-6}$

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5
5	P	—	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1,20 \cdot 10^{-6}$
6	B	$<3,55 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3,59 \cdot 10^{-6}$
7	I	—	$<8 \cdot 10^{-7}$	$<8,00 \cdot 10^{-7}$
8	Ca	$3,78 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$
9	Cu	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<9,63 \cdot 10^{-7}$
10	Cr	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<3,08 \cdot 10^{-7}$
11	Fe	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$<2,88 \cdot 10^{-6}$
12	In	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<9,06 \cdot 10^{-9}$
13	Mg	$<3,51 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<7,76 \cdot 10^{-6}$
14	Mn	$6,31 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$<5,00 \cdot 10^{-7}$
15	Mo	$<4,98 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<7,74 \cdot 10^{-7}$
16	Ni	$<4,93 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<5,19 \cdot 10^{-7}$
17	Pb	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<1,20 \cdot 10^{-6}$
18	Tl	$3,99 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<7,24 \cdot 10^{-7}$
19	Cl	—	$2 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$
20	Co	$9,68 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<2,43 \cdot 10^{-7}$
21	Sb	$4,63 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$
22	Na	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<5,52 \cdot 10^{-6}$
23	Si	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$
24	K	$2,78 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3,07 \cdot 10^{-6}$
25	V	$9,64 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<1,32 \cdot 10^{-6}$
26	Li	$<1,02 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<8,76 \cdot 10^{-7}$
27	Cd	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<4,97 \cdot 10^{-6}$
28	Zn	$<4,67 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$<2,53 \cdot 10^{-6}$
29	As	$<3,13 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$<8,31 \cdot 10^{-7}$
30	Se	$9,05 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<6,14 \cdot 10^{-7}$
31	S	—	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1,00 \cdot 10^{-6}$
Основное вещество		99,98	99,99985	99,99992
Сумма примесей		0,02	0,00015	0,00008
Степень очистки		—	133	250

исходный теллур марки Т–у из одной партии поставки. Общее содержание примесей по основному веществу во всех случаях рассчитывали с учетом предела обнаружения конкретных примесей используемым измерительным оборудованием. В табл. 4 приведен состав примесей, определенный как функциональный (в соответствии с литературными данными [2, 3, 26, 27]) для целей получения монокристаллов CdZnTe и CdTe, используемых в изготовлении детекторов ионизирующих излучений.

Заключение

На базе анализа термодинамического состояния системы «термический блок — реактор»

с помощью программного продукта SolidWorks программы Flow Simulation проведено моделирование процессов глубокой очистки Те, основанных на разработанном ранее способе. Это позволило качественно изменить технологические подходы к процессу рафинирования теллура и выполнить модернизацию оборудования, создав тем самым оптимальные условия проведения всех этапов рафинирования. Разработана и изготовлена опытная модель оснастки для ведения технологического процесса, а также имитационная оснастка для измерения тепловых полей, позволившая экспериментально установить достижение корреляции с результатами математического моделирования. Проведены физические эксперименты по очистке Те марки Т–у, показавшие возможность получения

материала с содержанием основного компонента 99,99992 % (мас.) по 30 основным примесям и с выходом готового продукта более 60 %, что превосходит показатели, полученные до модернизации

оборудования (суммарная концентрация примесей снижена в 1,9 раза при увеличении выхода в 1,09 раз), и подтверждает правильность выбранных технических решений.

Библиографический список

1. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов И.М. Получение и применение некоторых высокочистых редких металлов. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 2004; (6(14)): 3—6. <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/81248/01-Azhazha.pdf>
2. Ковтун Г.П., Кондрик А.И. 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-Condrick.pdf>
3. 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/ТКЕА2019.5-6.43>
4. Щербань А.П., Ковтун Г.П. Получение кадмия высокой чистоты для микроэлектроники. *Вестник Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. Серия физическая «Ядра, частицы, поля»*. 2004; (642(3(25))): 27—34. [http://nuclear.univer.kharkov.ua/lib/642_3\(25\)_04_p27-34.pdf](http://nuclear.univer.kharkov.ua/lib/642_3(25)_04_p27-34.pdf)
5. Грибов Б.Г. Критически важные материалы электронной техники. В кн.: *Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Тезисы докл. XII конф.* Нижний Новгород, 31 мая – 3 июня 2004 г. Нижний Новгород: Издатель Ю.А. Николаев; 2004: 4—6.
6. Ковтун Г.П., Кравченко А.И., Щербань А.П. Получение высокочистых галлия, цинка, кадмия и теллура для микроэлектроники. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2001; (3): 6—8.
7. Ажажа В.М., Ковтун Г.П., Неклюдов И.М. Комплексный подход к получению высокочистых материалов для электроники. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2002; (6): 3—6.
8. Высокочистые вещества / Под ред. М.Ф. Чурбанова, Ю.А. Карпова, П.В. Зломанова, В.А. Федорова. М.: Научный мир; 2018: 994 с. <https://www.elibrary.ru/fjftev>
9. Наумов А.В., Кульчицкий Н.А. Состояние рынков кадмия, теллура и соединений на их основе. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2010; (6): 58—65. <https://www.elibrary.ru/nbhycr>
10. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Козин К.Л. Закономерности глубокой очистки кадмия методом дистилляции. *Высокочистые вещества*. 1996; (5): 11—29.
11. Калашник О.Н., Нисельсон Н.А. Очистка простых веществ дистилляцией с гидротермальным окислением примесей. *Высокочистые вещества*. 1987; (2): 74—78.
12. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пироженко 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/ТКЕА2017.1-2.55>
13. Патент (РФ) № 2687403, МПК 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
14. Гришечкин М.Б. Применение газофазных технологий для глубокой очистки веществ на основе редких элементов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева; 2021. 256 с. http://www.irea.org.ru/education/dissertation-council/Диссертация_Гришечкин_ФИН.pdf
15. 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.
16. Аветисов И.Х., Гришечкин М.Б., Можевитина Е.Н., Хомяков А.В., Зыкова М.П., Аветисов Р.И. Глубокая очистка теллура для производства материалов электронной техники. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2016; 19(4): 235—240. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2016-4-235-240>
17. Potolokov N.A., Fedorov V.A. Ultrapurification of tellurium and cadmium by distillation and crystallization. *Inorganic Materials*. 2012; 48(11): 1082—1087. <https://doi.org/10.1134/S0020168512110106>
18. Пфанн В. Зонная плавка / пер с англ. М.: Металлургия; 1960. 272 с.
19. 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.
20. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Даценко О.А. Классификация поведения примесей в цинке, кадмии и теллуре при кристаллизационной очистке. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 2004; (6(14)): 16—20. <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/81250/03-Kovtun.pdf?sequence=1>
21. Патент (РФ) № 2777064. МПК C01B 19/02, C22B 9/04. Давыдова Е.В., Егоров М.А., Марончук И.И., Санников Д.Д. Способ глубокой очистки металлов. Заявл.: 17.06.2021; опубл.: 22.07.2022. <https://patentimages.storage.googleapis.com/2e/e4/28/125c8a932942fa/RU2776574C1.pdf>
22. Патент (РФ) 2777064 № 277064. МПК C01B 19/02, C22B 9/04, C22B 9/02. Давыдова Е.В., Егоров М.А., Марончук И.И., Санников Д.Д. Устройство для глубокой очистки металлов. Заявл.: 17.06.2021; опубл.: 01.08.2022. <https://patentimages.storage.googleapis.com/87/58/10/12c6a34b7e8f24/RU2777064C1.pdf>
23. Абрютин В.Н., Давыдова Е.В., Егоров М.А., Марончук И.И., Санников 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>
24. Maronchuk I.I., Sanikovich D.D., Potapkov P.V., Vel'chenko A.A. Improvement of the processes of liquid-phase epitaxial growth of nanoheteroepitaxial structures.

Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2018; 91(2): 491—497. <https://doi.org/10.1007/s10891-018-1769-0>

25. Maronchuk I.I., Sanikovitch D.D., Cherkashin A.S., Nitchev H., Dimova-Malinovska D. Improving the growth of Ge quantum dots by liquid-phase epitaxy. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017; (794): 012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/794/1/012012>

26. Zazvorka J., Hlidek P., Franc J., Pekarek J., Grill R. Photoluminescence study of surface treatment effects on

detector-grade CT. In: *Semiconductor Science and Technology*. 2016; 31(2): 250—258. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/2/025014>

27. Zázvorka J. Doctoral thesis, photoconductivity, photoluminescence and charge collection in semi-insulating CT and CZT. Prague: Institute of Physics of Charles University; 2016. 49 p. <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/82430>

References

1. Azhazha V.M., V'yugov P.N., Kovtun G.P., Neklyudov I.M. Production and use of some high-purity rare metals. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Vacuum, pure materials, superconductors*. 2004; (6(14)): 3—6. (In Russ.). <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/81248/01-Azhazha.pdf>

2. Kovtun G.P., Kondrik A.I. Investigation of the properties of semiconductor materials for detectors of ionizing radiation. *Tekhnologiya i Konstruirovanie v Elektronnoi Apparature*. 2003; (6): 3—6. (In Russ.). <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/70708/01-Kondrik.pdf>

3. Kondrik A.I., Kovtun G.P. Influence of impurities and structural defects on electrophysical and detector properties of CdTe and CdZnTe. *Tekhnologiya i Konstruirovanie v Elektronnoi Apparature*. 2019; (5—6): 43—50. (In Russ.). <https://doi.org/10.15222/TKEA2019.5-6.43>

4. Shcherban' A.P., Kovtun G.P. Obtaining high purity cadmium for microelectronics. *Visnyk of V.N. Karazin Kharkiv National University. Physical series "Nuclei, particles, fields"*. 2004; (642(3(25))): 27—34. (In Russ.). [http://nuclear.univer.kharkov.ua/lib/642_3\(25\)_04_p27-34.pdf](http://nuclear.univer.kharkov.ua/lib/642_3(25)_04_p27-34.pdf)

5. Gribov B.G. Critical materials of electronic engineering. In: *High-purity substances and materials. Obtaining, analysis, application. Abstracts XII Conf. Nizhnii Novgorod*, May 31 – June 3, 2004. Nizhnii Novgorod: Izdatel' Yu.A. Nikolaev; 2004: 4—6. (In Russ.)

6. Kovtun G.P., Kravchenko A.I., Shcherban' A.P. Production of high-purity gallium, zinc, cadmium and tellurium for microelectronics. *Tekhnologiya i Konstruirovanie v Elektronnoi Apparature*. 2001; (3): 6—8. (In Russ.)

7. Azhazha V.M., Kovtun G.P., Neklyudov I.M. An integrated approach to obtaining high-purity materials for electronics. *Tekhnologiya i Konstruirovanie v Elektronnoi Apparature*. 2002; (6): 3—6. (In Russ.)

8. Churbanova M.F., Karpova Yu.A., Zlomanova P.V., Fedorov V.A., eds. High-purity substances. Moscow: Nauchnyi mir; 2018. 994 p. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/fjftev>

9. Kul'chitskii N.A., Naumov A.V. State of markets of cadmium, tellurium, and related compounds. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2010; (6): 58—65. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/nbhycr>

10. Kozin L.F., Berezhnoi E.O., Kozin K.L. Patterns of deep purification of cadmium by distillation. *Vysokochistye Veshchestva*. 1996; (5): 11—29. (In Russ.)

11. Kalashnik O.N., Nisel'son N.A. Purification of simple substances by distillation with hydrothermal oxidation of impurities. *Vysokochistye Veshchestva*. 1987; (2): 74—78. (In Russ.)

12. Shcherban' A.P., Kovtun G.P., Gorbenco YV., Solopikhin D.A., Virich V.D., Pirozhenko L.A. Production of high purity granular metals: cadmium, zinc, lead. *Tekhnologiya i Konstruirovanie v Elektronnoi Apparature*.

2017; (1—2): 55—60. (In Russ.). <https://doi.org/10.15222/TKEA2017.1-2.55>

13. Patent (RU) No. 2687403, IPCC01B 19/02, C22B 9/04. Grischechkin M.B., Khomyakov A.V., Mozhevitina 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

14. Grischechkin M.B. Application of gas-phase technologies for deep purification of substances based on rare elements. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Moscow; 2021. 256 p. (In Russ.). http://www.irea.org.ru/education/dissertation-council/Диссертация_Гришечкин_ФИН.pdf

15. Aleksandrov B.N., D'yakov I.G. Purification of technical cadmium by vacuum distillation using a heated condenser. *The Physics of Metals and Metallography*. 1962; 14(4): 569—573. (In Russ.)

16. Grischechkin M.B., Mozhevitina E.N., Khomyakov A.V., Zykova M.P., Avetisov R.I., Avetisov I.C. Deep tellurium purification for electronic and photonic materials. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2016; 19(4): 235—240. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2016-4-235-240>

17. Potolokov N.A., Fedorov V.A. Ultrapurification of tellurium and cadmium by distillation and crystallization. *Inorganic Materials*. 2012; 48(11): 1082—1087. <https://doi.org/10.1134/S0020168512110106>

18. Pfann G. Zone melting. NY: Wiley; London: Chapman and Hall; 1960. 272 p. (Russ. Transl.: Pfann V. Zonnaya plavka. Moscow: Metallurizdat; 1960. 272 p.)

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

20. Shcherban' A.P., Kovtun G.P., Datsenko O.A. Classification of the behavior of impurities in zinc, cadmium and tellurium during crystallization purification. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Vacuum, pure materials, superconductors*. 2004; (6): 16—20. (In Russ.). <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/81250/03-Kovtun.pdf?sequence=1>

21. Patent (RU) No. 2777064, IPC C01B 19/02, C22B 9/04. Davydova E.V., Egorov M.A., Maronchuk I.I., Sanikovitch D.D. Method for deep cleaning of metals. Appl.: 17.06.2021; publ.: 22.07.2022. (In Russ.). <https://patentimages.storage.googleapis.com/2e/e4/28/125c8a932942fa/RU2776574C1.pdf>

22. Patent (RU) No. 2777064, IPC C01B 19/02, C22B 9/04, C22B 9/02. Davydova E.V., Egorov M.A., Maronchuk I.I., Sanikovitch D.D. Apparatus for deep purification of metals Davydova E.V., Egorov M.A., Maronchuk I.I., Sanikovitch D.D. Appl.: 17.06.2021; publ.: 01.08.2022.

(In Russ.). <https://patentimages.storage.googleapis.com/87/58/10/12c6a34b7e8f24/RU2777064C1.pdf>

23. Abryutin V.N., Davydova E.V., Egorov M.A., Maronchuk I.I., Sanikovich D.D. Deep purification of tellurium, zinc and cadmium for electronic applications. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 164—174. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-164-174>

24. Maronchuk I.I., Sanikovich D.D., Potapkov P.V., Vel'chenko A.A. Improvement of the processes of liquid-phase epitaxial growth of nanoheteroepitaxial structures. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2018; 91(2): 491—497. <https://doi.org/10.1007/s10891-018-1769-0>

25. Maronchuk I.I., Sanikovich D.D., Cherkashin A.S., Nitchev H., Dimova-Malinovska D. Improving the growth of Ge quantum dots by liquid-phase epitaxy. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017; (794): 012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/794/1/012012>

26. Zazvorka J., Hlidek P., Franc J., Pekarek J., Grill R. Photoluminescence study of surface treatment effects on detector-grade CT. In: *Semiconductor Science and Technology*. 2016; 31(2): 250—258. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/2/025014>

27. Zázvorka J. Doctoral thesis, photoconductivity, photoluminescence and charge collection in semi-insulating CT and CZT. Prague: 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

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

Потолоков Николай Алексеевич — канд. хим. наук, начальник цеха развития, ООО «АДВ-Инжиниринг», 1-й Люсиновский пер., д. 3Б, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4259-6952>

Саникович 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

Черкашина Наталья Игоревна — канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химических технологий, Севастопольский государственный университет, ул. Университетская, д. 33, Севастополь, Республика Крым, 299053, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3913-3495>; e-mail: cherkashina.ni@bstu.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

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

Nikolai A. Potolokov — Cand. Sci. (Chem.), Head of the Development Department, ADV-Engineering, LLC, 3B 1st Lyusinovsky Lane, Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4259-6952>

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

Natalia I. Cherkashina — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technologies, Sevastopol State University, 33 Universitetskaya Str., Sevastopol, Republic of Crimea 299053, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3913-3495>; e-mail: cherkashina.ni@bstu.ru

Поступила в редакцию 08.09.2022; поступила после доработки 20.09.2022; принята к публикации 26.09.2022
Received 08 September 2022; Revised 20 September 2022; Accepted 26 September 2022

* * *

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 3. С. 227—237.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-3-227-237

УДК 621.315.592

Влияние обработки в азотной плазме на электрические параметры гетероструктур AlGaIn/GaN

© 2022 г. К. Л. Енишерлова¹✉, Л. А. Сейдман¹, С. Ю. Боголюбова¹

¹АО «НПП «Пульсар»,
Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация

✉ Автор для переписки: enisherlova@pulsarnpp.ru

Аннотация. Исследовано влияние глубоких уровней, образующихся на границе раздела SiON/AlGaIn при воздействии азотной плазмы в процессе осаждения пленки SiON, на электрические параметры структур SiON/AlGaIn/GaN. Проведены измерения концентрации и подвижности свободных носителей в 2DEG и емкостных параметров структур. Экспериментально установлено, что кратковременное воздействие азотной плазмы (25 и 50 с) не меняет концентрацию свободных носителей в 2DEG, но приводит к уменьшению величины их подвижности. Рассчитана величина заряда, который может образоваться на границе SiON/AlGaIn. С помощью $C-V$ -измерений экспериментально показано, как изменяется заряд в системе SiON/AlGaIn/GaN в процессе одного цикла измерений при разных диапазонах напряжения. На основе рассмотрения зонных диаграмм системы предложены возможные объяснения процессов перераспределения заряда в анализируемой системе при определенных воздействиях.

Ключевые слова: HEMT-приборы, коллапс, дисперсия, глубокие уровни, точечные дефекты, плотность и подвижность свободных носителей заряда, зонные диаграммы, поляризационный заряд

Благодарности: Авторы выражают благодарность за обсуждение результатов В.Г. Горячеву и Э.М. Темпер.

Для цитирования: Енишерлова К.Л., Сейдман Л.А., Боголюбова С.Ю. Влияние обработки в азотной плазме на электрические параметры гетероструктур AlGaIn/GaN. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(3): 227—237. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-227-237>

Effect of treatment in nitrogen plasma on the electrical parameters of AlGaN/GaN heterostructures

K. L. Enisherlova¹✉, L. A. Seidman¹, S. Yu. Bogolyubova¹

¹ JSC “S&PE “Pulsar”,
27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation

✉ Corresponding author: enisherlova@pulsarnpp.ru

Abstract. In this work, the influence of deep levels formed at the SiON/AlGaN interface under the nitrogen plasma action during the deposition of a SiON film on the electrical parameters of SiON/AlGaN/GaN structures were studied. The concentration and mobility of free carriers in 2DEG and the capacitance parameters of the structures were measured. It has been experimentally established that short-term action of nitrogen plasma (25 and 50 sec.) does not change the concentration of free carriers in 2DEG, but leads to a decrease in their mobility. The value of the charge that can form at the SiON/AlGaN interface has been calculated. With the help of C–V measurements, it was experimentally shown how the charge in the SiON/AlGaN/GaN system changes during one measurement cycle at different voltage ranges. Based on the consideration of the energy band diagrams of the system, possible explanations for the charge redistribution processes in the analyzed system under certain actions are proposed.

Keywords: HEMT devices, collapse, dispersion, deep levels, point defects, density and mobility of free carriers, band diagrams, polarization charge

Acknowledgments. The authors are grateful for the discussion of the results of V.G. Goryachev and E.M. Temper.

For citation: Enisherlova K.L., Seidman L.A., Bogolyubova S.Yu. Effect of treatment in nitrogen plasma on the electrical parameters of AlGaN/GaN heterostructures. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(3): 227—237. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-227-237>

Введение

Тройные сплавы широкозонных нитридных материалов все больше используются при разработке и изготовлении мощных, высокочастотных HEMT-приборов [1]. Повышение рабочих частот транзисторов требует использования нитридных гетероструктур со все более тонкими барьерными слоями. Однако ультратонкие эпитаксиальные барьерные слои (AlGaN, AlN, InAlN) могут приводить к значительным токам утечки [1; 2, С. 186—206]. Оптимально в этом случае введение нанотонких слоев диэлектриков под затвором, что может препятствовать возникновению токов утечки, но приводит к созданию дополнительных интерфейсов, что, в свою очередь, может обуславливать возникновение дополнительного заряда под затвором транзистора. Слои диэлектриков в технологии HEMT-транзисторов используются также в качестве пассивирующих слоев поверхности областей между истоком и стоком. Выбор материала диэлектрика и технология формирования границы раздела диэлектрика с полупроводником

оказывают влияние на параметры транзистора и его деградацию [3].

Уже в самом начале разработки мощных, высокочастотных HEMT-транзисторов на основе нитридных гетероструктур возникшие проблемы с их деградацией, в частности, так называемый, коллапс, а также «сжатие» тока стока при работе с большими радиочастотными сигналами [4, 5] стали тормозить их широкое использование. Считается, что как коллапс, так и дисперсия тока в ВЧ-диапазоне происходят из-за наличия ловушек — глубоких уровней в запрещенной зоне полупроводника [5]. Источником возникновения таких состояний являются точечные дефекты материала, примеси и их комплексы вблизи границы раздела диэлектрик/AlGaN [5, 6]. Исследования показали, что, действительно, для этих эпитаксиальных гетероструктур характерно наличие большого количества собственных точечных дефектов, их комплексов и фоновых примесей, в частности кислорода [7].

Одним из эффективных средств очистки поверхности от атомарных загрязнений перед формированием слоя диэлектрика является об-

работка поверхности низкоэнергетическими ионами (25—100 эВ) аргона, азота или кислорода [8], которую проводят в вакуумной камере, например, непосредственно перед операцией формирования слоя диэлектрика. Вопрос о том, что происходит при такой обработке, обсуждается в работах [7, 8]. Высокая чувствительность сложных полупроводниковых материалов к воздействию ионов отмечалась, в частности, в работе [7], авторами которой было показано, что обработка поверхности GaAs ионами аргона с энергией 50 эВ может приводить к изменению ВАХ приборов, сформированных на этих структурах. Также в работе [3] экспериментально продемонстрировано как обработка в Cl_2/Ar -плазме при формировании углубления под затвор в MIS HEMT-транзисторах может приводить к коллапсу тока прибора и возникновению фликер-шумов из-за образования дефектов при такой обработке. Причем было показано, что изменение соотношения элементов в газовой смеси при травлении ионами плазмы газовой смеси Cl_2/Ar может приводить к увеличению количества ловушек [3].

С учетом сказанного выше, а также с учетом результатов, полученных в работах [3, 9], было решено провести более подробное исследование влияния обработки азотной плазмой поверхности гетероструктур AlGaIn/GaN на электрические параметры этих структур. Кроме того, одной из задач было определение оптимальных условий измерения C — V -характеристик, которые наиболее наглядно демонстрируют влияние такой обработки на C — V -характеристики гетероструктур.

Образцы и методы исследования

Объектом исследования были гетероструктуры AlGaIn/GaN диаметром 52 мм, выращенные на сапфире методом MOCVD: «барьерный слой i -AlGaIn (20 нм) — буферный слой GaN (2—2,5 мкм)». В качестве подложки использовали пластины сапфира с ориентацией рабочей поверхности (0001). Молярное содержание алюминия в барьерном слое составляло 0,26—0,3.

Непосредственно перед загрузкой структур в рабочую камеру установки их подвергали обработке в течение 90 с в струе диметила, формируемой под давлением 80 атм при температуре 80 °С. Далее проводили обработку струей изопропилового спирта при температуре 30 °С с последующей сушкой в азоте.

Осаждение покрытия состава SiON толщиной 70—80 нм с коэффициентом преломления $n = 1,77$ – $1,78$ проводили на установке Plasmalab System 100 ICP180. Режим осаждения подробно описан в работе [10]. Непосредственно перед осаждением этого покрытия в ректоре этой же установ-

ки ряд образцов подвергался воздействию азотной плазмы продолжительностью 25 или 50 с при рабочем потоке азота в реактор и без подачи смещения на образец. При обработке в плазме энергия ионов составляла 90 эВ, температура подложки при обработке в плазме и осаждении пленки — $T = 200$ °С. После обработки азотной плазмой, не останавливая процесс, в камеру подавали поток моносилана для формирования на подложке слоя SiON.

В полученных образцах определяли плотность и подвижность свободных носителей заряда в двумерном газе (2DEG) гетероструктур, а также измеряли C — V -характеристики.

Результаты измерения сопротивления R_s и коэффициента Холла R_H использовались для расчета плотности n_s и подвижности μ свободных носителей заряда в 2DEG. Измерения проводили методом Ван-дер-Пау [11, С. 29—31] с использованием традиционной четырехконтактной геометрии. Контакты формировали напылением четырехслойной композиции: Ti—Al—Mo—Au и вжигали при $T = 600$ °С. Для определения коэффициента Холла измерения выполняли с использованием постоянного магнита при фиксированном значении индукции магнитного поля ($B = 0,136$ Тл). Относительная погрешность определения R_H не превышала ± 7 % [11, С. 29—31].

Кроме того, измерения этих параметров проводили СВЧ-методом на установке «Измерительная система подвижности серии LEI-1600 Series User Guide» с маломощным микроволновым источником, работающим на частоте 10 ГГц (длина волны 3 см), соединенным с волноводом, который направляет СВЧ-волну на поверхность измеряемого образца. Падающая волна в установке используется для генерации двух типов отраженных волн. При измерении слоевого сопротивления R_s измеряются мощности падающего и отраженного от образца излучения, по полученным сигналам рассчитывается сопротивление. При измерении коэффициента Холла отраженная от образца волна под действием дополнительного магнитного поля поворачивается на 90°, при этом с помощью специального зонда измеряется мощность этой поляризованной волны. В нашем случае при измерении R_H магнитное поле составляло 0,3 Тл. Полученные тензорные коэффициенты проводимости и коэффициента Холла затем используются для расчета подвижности и плотности свободных носителей [12]. Измерения на структурах выполняли в пяти точках за счет перемещения концевой волноводы диаметром 20 мм в плоскости структуры.

Измерения C — V -характеристик проводили для оценки изменения заряда в анализируемых структурах до и после обработки в азотной плазме и последующего осаждения слоя SiON. Для оптимальной оценки влияния условий осаждения SiON

измерения емкостных характеристики проводили в трех разных диапазонах напряжений как в прямом (от «+» к «-»), так и обратном (от «-» к «+») направлении: от -8 до +2 В, от -4 до +5 В и от -2 до +8 В. Скорость развертки была одинаковой (1 В/с).

C—V-характеристики снимали на установке CSM/WIN System в основном при частоте 1 МГц с помощью капиллярного ртутного зонда площадью $0,005 \text{ см}^2$, причем измерения проводили при планарном расположении на поверхности образцов измерительного зонда и второго электрода в виде ртутного кольца. C—V-зависимости снимали по параллельной (индекс-р) схеме замещения.

Необходимо заметить, что в работе использовалась не обычно применяемая при измерении

C—V-характеристик схема с одним барьером Шоттки (БШ) [14], второй контакт — омический, а схема с двумя БШ разной площади (рис. 1): первый БШ — капиллярный ртутный зонд, второй БШ — ртутный зонд, площадь которого в 40 раз превышает площадь измерительного зонда. Благодаря этому емкость конденсатора, образованного вторым БШ, в 40 раз превышает емкость первого БШ. При измерении C—V-характеристик эти конденсаторы соединены последовательно, и поэтому емкость второго БШ не влияет на значение измеряемой емкости.

Использование такой схемы, прежде всего, позволяет исключить дополнительные технологические воздействия на результаты измерений,

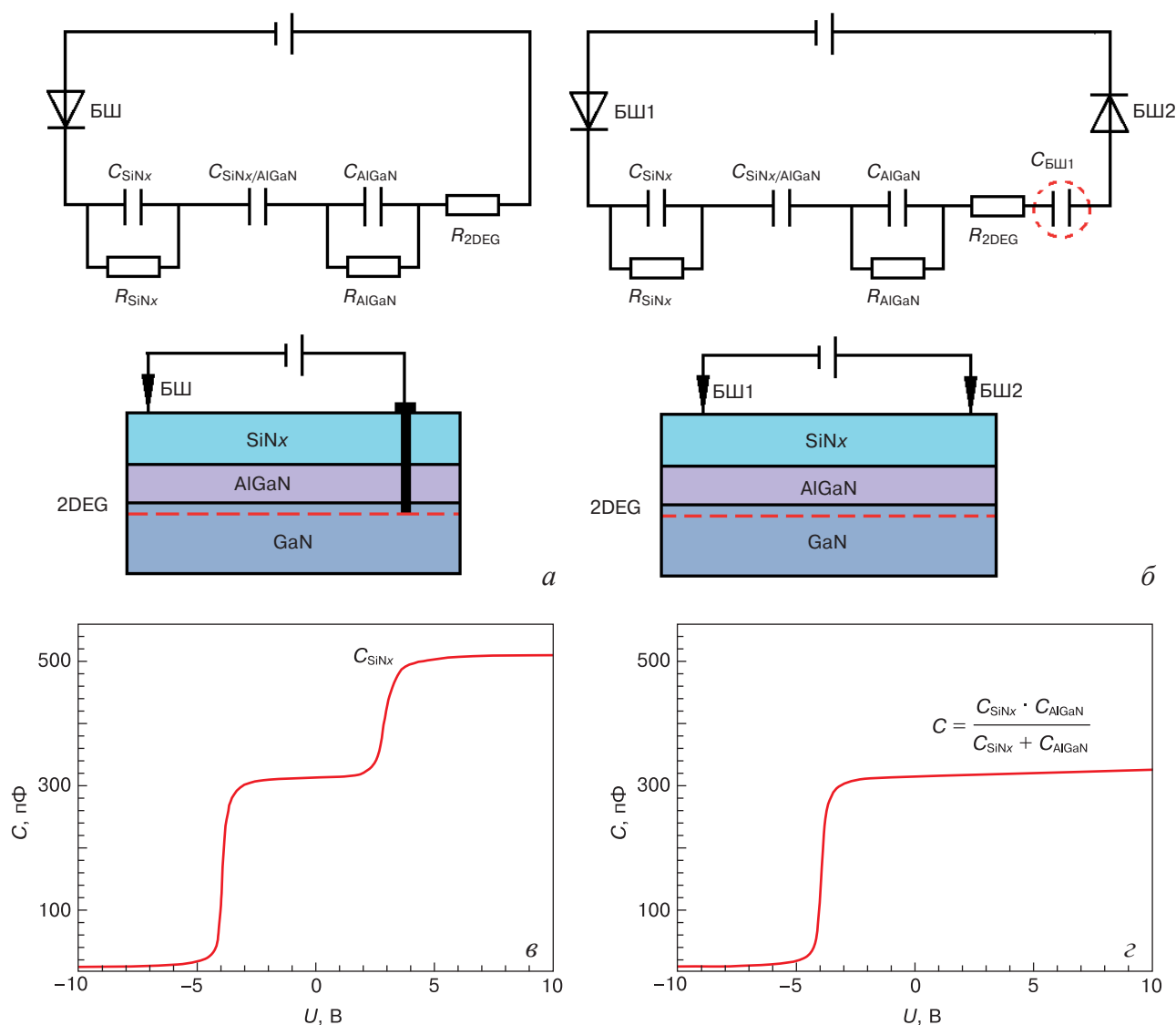


Рис. 1. Эквивалентные схемы замещения для C—V-измерений по схеме: а — БШ1/SiON/AlGaN/GaN/Me; б — БШ1/SiON/AlGaN/GaN/БШ2; в, г — характерный вид C—V-кривых при измерении по схеме «а» и «б» соответственно. Емкость $C_{\text{БШ2}}$ влияет на характер C—V-кривых при измерении по схеме «б» только в режиме сильного обогащения

Fig. 1. Equivalent equivalent circuits for C—V measurements according to the scheme: (a) BSh1/SiON/AlGaN/GaN/Me; (б) BSh1/SiON/AlGaN/GaN/BSh2; (в, г) typical shape of the C—V curves when measured according to scheme “a” and “б”, respectively. The capacitance of C_{BSh2} affects the nature of the C—V curves when measured according to scheme “б” only in the mode of strong enrichment

в частности, температурную обработку образцов при формировании омического контакта. В режиме обеднения, электрические схемы замещения для этих двух вариантов практически одинаковые. Однако надо учитывать, что в обогащении для варианта с металлическим контактом при смещении напряжения в сторону положительных значений на $C-V$ -кривой, как правило, появляется вторая более высокая ступень, где емкость на плато определяется емкостью изолятора (см. рис. 1, а). При использовании схемы с двумя БП в режиме сильного обогащения в результате образования области обеднения под вторым зондом большой площади на результаты измерения может влиять большая емкость второго зонда (см. рис. 1, б). Это, в свою очередь, может ограничить диапазон измерения по напряжению.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены усредненные значения сопротивления R_s , измеренные двумя методами (СВЧ-методом и Ван-дер-Пау) и рассчитанные по ним следующие величины: плотность n_s и подвижность μ свободных носителей заряда как для исходных гетероструктур, так и для этих же структур после воздействия на их поверхность азотной плазмы и формирования слоя SiON.

Как видно из табл. 1, после воздействия плазмы (25 с) и формирования слоя диэлектрика наблюдается рост слоевого сопротивления R_s относительно исходных гетероструктур, причем увеличение продолжительности обработки до 50 с приводит к росту значения R_s (почти в два раза). При этом наблюдается уменьшение подвижности электронов в 2DEG, а плотность свободных носителей в 2DEG практически не меняется, так же, как при нанесении SiON без предварительного воздействия плазмы.

На рис. 2, а показано семейство $C-V$ -кривых, полученных при измерении исходных гетеро-

структур AlGaIn/GaN после осаждения на них слоя диэлектрика SiON без предварительного воздействия азотной плазмы. Кривые снимались, как указано выше, при разных диапазонах развертки по напряжению: от -8 В до $+2$ В и от -3 В до $+6$ В (см. рис. 2, а и б); в большинстве случаев измерения производились при развертке в прямом направлении (от « $-$ » к « $+$ »). Как видно из рис. 2, а, в этом случае максимальная величина измеренной емкости в области обогащения ($C_{изм}$ на плато) при всех диапазонах развертки практически не меняется и близка к величине $C_{расч}$ ($1/C_{расч} = 1/C_{SiON} + 1/C_{AlGaIn}$; $C_{расч} = 260$ пФ, $C_{изм} = 245 \div 250$ пФ). При прямой и обратной развертке по напряжению наблюдается небольшой гистерезис.

Полученные экспериментальные результаты (см. рис 2, а) показывают зависимость напряжений отсечки V_p (на $C-V$ -характеристике это напряжение соответствует напряжению, при котором $C_{изм} = 0$) от начального значения напряжений при развертке: при сдвиге начала развертки в положительные значения наблюдается сдвиг напряжений V_p также в сторону положительных значений. Для анализируемых структур $C-V$ -измерения проводились, главным образом, в области положительных значений напряжений (рис. 3). При анализе результаты, полученные при напряжении более $+4$ В, не рассматривались в обсуждении, поскольку изменение C при этих напряжениях определяется емкостью БП2 (см. рис. 1).

При введении дополнительной обработки азотной плазмой даже в течение 25 с наблюдается изменение вида $C-V$ -кривых при одинаковых диапазонах развертки, в частности, наблюдается более сильный сдвиг напряжения V_p в сторону положительных значений (рис. 2, в, кривые 1 и 2) и уменьшение значения $C_{изм}$ (с 245 до 236 пФ, табл. 2). Увеличение продолжительности воздействия плазмы с 25 до 50 с приводит к еще более резкому уменьшению $C_{изм}$ (см. табл. 2) и более сильному сдвигу $C-V$ -кривой в сторону положительных значе-

Таблица 1

Параметры структур, измеренные СВЧ-методом и методом Ван-дер-Пау
Structure parameters measured by the microwave method and the Van der Pauw method

№ образца	Параметры исходных гетероструктур				Параметры после обработки и осаждения пленки				
	Анализируемая структура	R_s , Ом/□	μ_s , см ² /(В·с)	n_s , 10 ¹² см ⁻²	Анализируемая структура	Время обработки плазмой, с	R_s , Ом/□	μ_s , см ² /(В·с)	n_s , 10 ¹² см ⁻²
1	AlGaIn/ GaN	296	1800	13	SiON _x /	0	287	1600	14
2		307	2320	9,6	AlGaIn/ GaN	25	440	1550	11,5
3		300	2280	9,6	($d_{SiONx} = 80$ нм)	50	585	1340	11,3

Примечание: В таблице приведены усредненные значения параметров, полученные при использовании метода Ван-дер-Пау и СВЧ-метода.

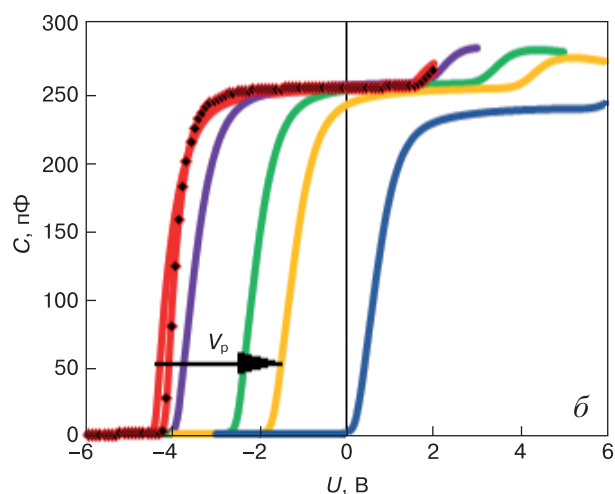
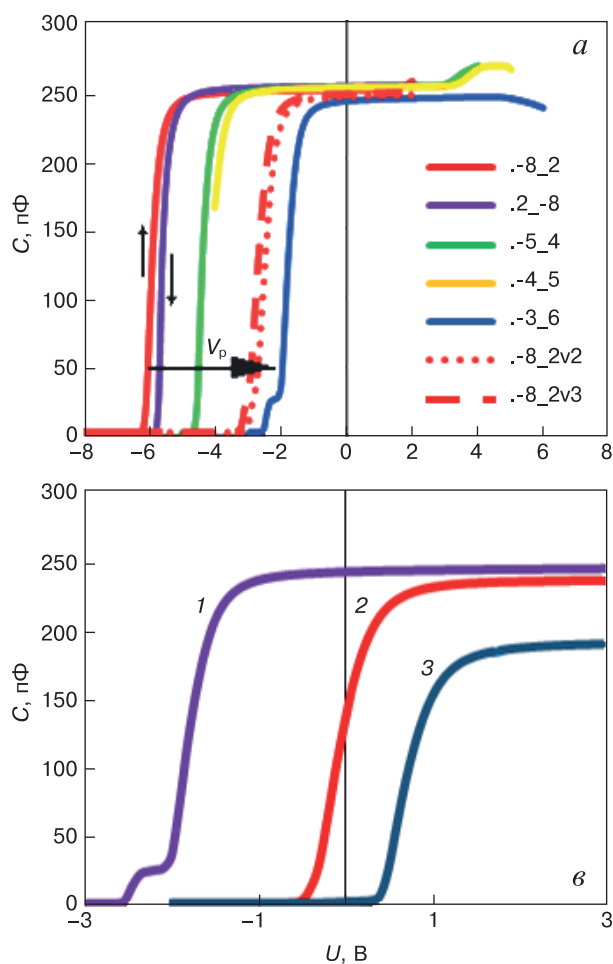


Рис. 2. C – V -характеристики при прямой развертке в различных диапазонах напряжений структур $\text{SiON}/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$: а — без воздействия азотной плазмы; б — с воздействием азотной плазмы; в — фрагменты C – V -характеристик при развертке от -3 В до $+8$ В (1 — без воздействия плазмы; 2, 3 — с воздействием плазмы в течение 25 и 50 с соответственно)

Fig. 2. C – V characteristics with direct sweep in different voltage ranges of $\text{SiON}/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ structures: (a) without exposure to nitrogen plasma; (б) with exposure to nitrogen plasma; (в) fragments of C – V characteristics during a sweep from -3 V to $+8$ V (1 — without plasma exposure; 2, 3 — with plasma exposure for 25 and 50 s, respectively)

ний (см. рис. 2, в, кривая 3). Кроме того, обработка плазмой приводит к незначительному изменению наклона C – V -кривых в области перехода из обеднения в обогащение (см. рис. 2, в). Сравнительный анализ C – V -кривых структур $\text{SiON}/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ с обработкой в азотной плазме и без нее (см. рис. 2, а и б) показал, что влияние обработки плазмой на емкостные параметры структур наиболее сильно

проявляется в области положительных значений напряжения. Это важно, так как этот диапазон напряжений — область рабочего участка стоковой характеристики HEMT-транзисторов.

На рис. 3 показаны C – V -характеристики анализируемых структур $\text{SiON}/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ с воздействием азотной плазмы продолжительностью 25 и 50 с при прямой и обратной развертке в диапазоне

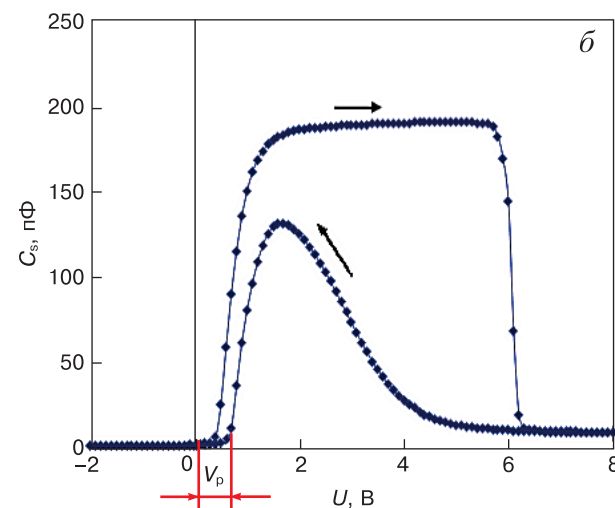
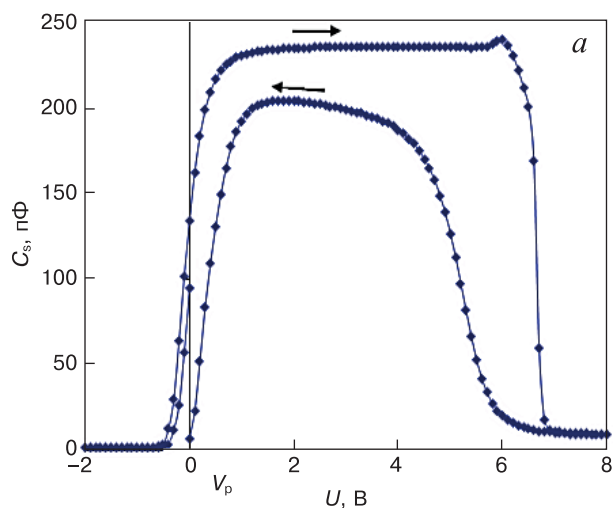


Рис. 3. C – V -характеристики при прямой и обратной развертке структур $\text{SiON}/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ при воздействии азотной плазмы в течение 25 (а) и 50 (б) с

Fig. 3. C – V characteristics during forward and reverse scanning of $\text{SiON}/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ structures exposed to nitrogen plasma for 25 (a) and 50 (б) s

напряжений от -2 В до $+8$ В. Из рис. 3 видно что, если значение сдвига напряжения V_p изменяется незначительно при прямой и обратной развертке в двух вариантах, то величина емкости $C_{изм}$ на плато в зависимости от продолжительности воздействия плазмы при прямой развертке изменяется существенно (от 236 до 190 пФ), а при обратной развертке наблюдается резкое падение емкости $C_{изм}$ в максимуме.

Обсуждение результатов

При $C-V$ -измерениях гетероструктур AlGaIn/GaN знак и величина напряжения отсечки V_p определяются значением компенсирующего поляризационного заряда Q_{pol}^+ (рис. 4), равного $Q_{-k}^- = n_s q$, где n_s — плотность свободных носителей в 2DEG; q — заряд электрона [5, 12, 16]. В системе SiON/AlGaIn/GaN появление дополнительной границы раздела SiON/AlGaIn с определенной плотностью электронных состояний приводит к нестабильности напряжения V_p . Нестабильность объясняется тем, что электронные состояния на границе изолятор/AlGaIn могут захватывать или выбрасывать электроны, в результате чего в системе, помимо заряда Q_{pol}^+ , равного отрицательному заряду Q_{-k}^- , формируемому «канальными» электронами, появляется заряд Q_{it} , формируемый состояниями на границе SiON/AlGaIn (см. рис. 4, а). Кроме того, возникает отрицательный поляризационный заряд Q_{pol}^- в слое AlGaIn и заряд в слое изолятора. Однако именно из-за появления заряда Q_{it} величина на-

пряжения V_p будет изменяться во время измерения в зависимости от знака и величины приложенного напряжения. В частности, в работах [5, 16] экспериментально показано влияние заряда Q_{it} на V_p и то, как это влияние может изменяться в течение одного цикла $C-V$ -измерений при развертке по напряжению. Влиянием этого заряда объясняется сдвиг напряжения V_p в сторону положительных значений при изменении приложенного напряжения (см. рис. 2, а и б), причем независимо от того, было воздействие азотной плазмой на образец или нет.

Результатом воздействия азотной плазмы является не только смещение значения V_p при прямой развертке с $-2,5$ до $-0,5$ В (см. рис. 3, табл. 2), но и изменение величины емкости $C_{изм}$ на плато (см. рис. 2, в, табл. 2), причем увеличение продолжительности воздействия плазмы приводит к дальнейшему уменьшению емкости и к дальнейшему смещению V_p в сторону положительных значений (см. рис. 3). При обратной развертке характер $C-V$ -кривых меняется еще более радикально (см. рис. 3). Все это свидетельствует о том, что после воздействия азотной плазмы происходит перераспределение в зарядовой системе. В связи с этим представляет интерес оценить величину заряда, который может сформироваться на границе раздела SiON/AlGaIn.

В работах [5, 16] предложено оценивать величину заряда на границах раздела в таких сложных структурах, как металл/диэлектрик/AlGaIn/GaN при напряжении на зонде, равном V_p . При этом край зоны проводимости E_c для GaN у интерфейса AlGaIn/GaN лежит выше уровня Ферми E_F (см. рис. 4). С учетом локального падения напряжения на различных участках цепи (см. рис. 4) и закона непрерывности электрического потока вместе с границами AlGaIn/GaN и SiON/AlGaIn можно записать следующее уравнение [5, 16]:

$$\begin{aligned} -qV_p + \phi_b - q\Delta V_{SiON} - \Delta E_{c1} - \\ - q\Delta V_{AlGaIn} - \Delta E_{c2} - \phi_F = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

С помощью уравнения (1) авторы работ [5, 16] выводят следующее уравнение для расчета напряжений V_p :

$$\begin{aligned} V_p = \left(\frac{\phi_b - \Delta E_{c1} - \Delta E_{c2} - \phi_F}{q} \right) - \frac{d_{SiON}}{\epsilon_{SiON}} (Q_{sum}) - \\ - \left(\frac{\epsilon_{AlGaIn} d_{SiON} + \epsilon_{SiON} d_{AlGaIn}}{\epsilon_{AlGaIn} \epsilon_{SiON}} \right) Q_{pol}^+, \end{aligned} \quad (2)$$

где ϕ_b — работа выхода для материала зонда (для Hg — 4,5 эВ); ΔE_{c1} — сдвиг зоны проводимости на границе изолятор/AlGaIn (для SiON/AlGaIn $-0,5$ эВ); ΔE_{c2} — сдвиг зоны проводимости на границе AlGaIn/GaN (0,23 эВ); $\phi_F = E_c - E_F$ (0,4 эВ); Q_{pol}^+ — положительный заряд из-за суммы

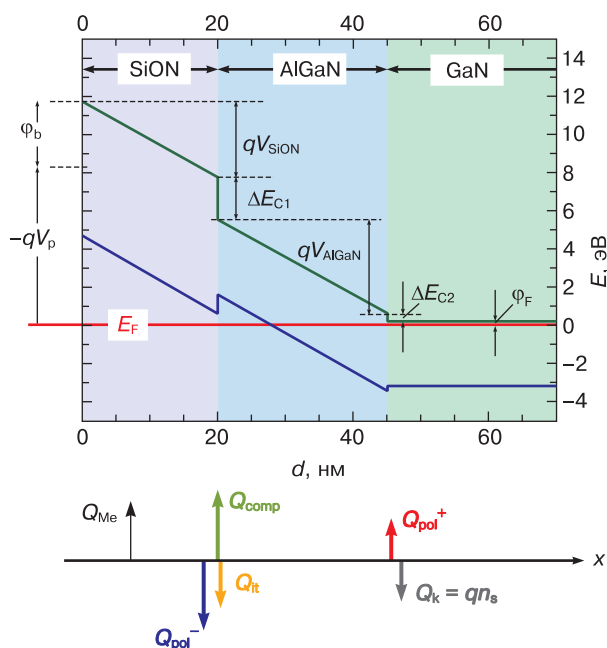


Рис. 4. Зонная диаграмма системы SiON/AlGaIn/GaN при отрицательном напряжении на зонде и распределение зарядов [5]

Fig. 4. Band diagram of the SiON/AlGaIn/GaN system at a negative probe voltage and charge distribution [5]

Таблица 2

Емкостные параметры и величины зарядов в анализируемых структурах
Capacitance parameters and charges in the structures under analysis

№ струк- туры	Состав структуры	Время воздей- ствия азотной плазмы	$C_{изм},$ пФ	$V_p,$ В	$n_s,$ 10^{12} см^{-2}	$Q_k^{-},$ 10^{-6} Кл/см^2	$Q_{sum}^{-},$ 10^{-6} Кл/см^2
Исходные гетероструктуры							
2	AlGaIn/GaN	0	1400	−4,5	9,6	1,5	—
3		0	1550	−4,2	9,6	1,54	—
С воздействием азотной плазмы и с пленкой SiON							
2	SiON/AlGaIn/GaN	25	236	−0,5	11,5	1,84	−1,6
3	$d_{SiON} = 80 \text{ нм}$	50	190	+0,5	11,3	1,18	−1,7
Примечание: При расчете суммарного заряда на границе SiON/AlGaIn использовали $C—V$ -кривые, полученные при прямой развертке по напряжению. Q_k^{-} — заряд канальных электронов $n_s q$; Q_{sum}^{-} — заряд на границе SiON/AlGaIn (расчет).							

спонтанной и пьезоэлектрической поляризации на границе AlGaIn/GaN; Q_{sum}^- — суммарный заряд, связанный с границей SiON/AlGaIn; $Q_{sum}^- = Q_{it} + Q_{pol}^-$, где Q_{pol}^- — отрицательный поляризационный заряд в AlGaIn; Q_{it} — заряд на состояниях границы SiON/AlGaIn; d_{SiON} — толщина слоя SiON; ϵ_{SiON} — диэлектрическая постоянная SiON (7,2), ϵ_{AlGaIn} — диэлектрическая постоянная AlGaIn (9,5).

На основе полученных при прямой развертке значений напряжения V_p из экспериментальных $C-V$ -кривых для структур SiON/AlGaIn/GaN с помощью уравнения (2) было рассчитано суммарное значение заряда, связанного с границей SiON/AlGaIn (см. табл. 2). В табл. 2 также дана величина заряда, сформированного «канальными» электронами в 2DEG, рассчитанная на основе плотности электронов (см. табл. 1).

Итак, процесс формирования изолятора приводит к образованию на границе раздела SiON/AlGaIn заряда противоположного знака по сравнению с зарядом, образующимся в результате поляризации в системе AlGaIn/GaN и близкого по величине этому заряду (см. табл. 2). В рассматриваемом случае рассчитывался только вариант прямой развертки по напряжению для двух образцов, которые подвергались воздействию плазмы (образцы 2 и 3). Близость величин этих зарядов позволяет утверждать, что этот заряд на границе SiON/AlGaIn близок к поляризационному заряду слоя AlGaIn (см. рис. 4).

Для анализа возможного перераспределения зарядов в этой системе необходимо рассмотреть происходящие изменения в энергетических зонных диаграммах таких систем (рис. 5). Диаграммы подобных систем рассматривались ранее [16], в основном, при отрицательных напряжениях на зонде. При отрицательном напряжении энергетические уровни дефектов на границе SiON/AlGaIn располо-

жены выше уровня Ферми E_F (см. рис. 5, в). В том случае заряд определяют акцептороподобные состояния с большими временными константами, с совокупным зарядом Q_{it}^- [16]. Однако, мы проводили анализ при положительном напряжении на зонде. В этом случае в формировании заряда участвуют состояния с энергией, близкой к уровню Ферми. При определенном напряжении на зонде часть акцептороподобных состояний оказывается ниже E_F , в частности при $U_G = +2 \text{ В}$ (см. рис. 5). При дальнейшем смещении напряжения к положительным значениям часть состояний заполняется электронами, поступающими, по предположению авторов работы [5], с другой границы раздела системы AlGaIn/GaN. При этом Q_{it} является основной составляющей, как указывалось выше, суммарного заряда Q_{sum}^- ; этот заряд и был рассчитан с помощью уравнения (2) (см. табл. 2).

При обратной развертке (от «+» к «-»), часть электронов, захваченных на уровнях, которые находятся ближе к зоне проводимости, могут снова попасть в 2DEG; часть электронов, находящихся на состояниях, расположенных близко к середине запрещенной зоны, остаются на этих уровнях.

Как было показано выше, увеличение продолжительности обработки в плазме с 25 до 50 с приводит не только к увеличению плотности состояний на границе SiON/AlGaIn (см. табл. 2), но, возможно, и к изменению вида дефектов, формирующих ловушки на границе SiON/AlGaIn. Естественно, чем выше плотность состояний на этой границе раздела, тем более нестабильным будет ряд параметров MIS-HEMT [3, 17].

Предположение о возможном перебросе электронов из 2DEG на ловушки на границе SiON/AlGaIn анализировалось рядом авторов [5, 13, 18]. Реальность такого переброса, на наш взгляд, подтверждает близость величины заряда, который

формирует «канальные» электроны, к величине заряда на граничных состояниях, рассчитанной с помощью уравнения (2) (см. табл. 2). Близость этих значений указывает также на то, что рассчитанные величины заряда определяются, в основном, зарядом Q_{it} . Из рис. 3, видно, что увеличение продолжительности воздействия плазмы приводит к резкому уменьшению емкости $C_{изм}$ при обратной развертке.

Данные табл. 2 свидетельствуют о сложных процессах, которые происходят вблизи границы SiON/AlGaN при предварительном воздействии на поверхность азотной плазмы. В частности, плотность свободных носителей в 2DEG после воздействия плазмы и формирования пленки изолятора, как показывают результаты измерения СВЧ-методом и методом Ван-дер-Пау (см. табл. 1), не уменьшается, уменьшается только подвижность, что свидетельствует о появлении центров рассеяния в 2DEG.

При воздействии азотной плазмы в приповерхностном слое AlGaN толщиной 2—5 нм, по мнению авторов работ [19, 20], формируется повышенная концентрация точечных дефектов за счет внедрения атомов азота из плазмы (азотирование слоев AlGaN). Под воздействием плазмы может происходить трансформация собственных точечных дефектов материала, а также может иметь место внедрение атомов поверхностного кислорода. В процессе дальнейшего формирования слоя SiON из-за наличия механических напряжений на границе SiON/AlGaN образовавшиеся точечные дефекты и их комплексы могут перестраиваться.

Для того, чтобы попытаться более четко ответить на вопросы, что происходит на границе изолятор/AlGaN, необходимо проведение дальнейших работ уже с изучением изменения элементного состава в области границы раздела SiON/AlGaN при обработке поверхности гетероструктуры азотной плазмой и осаждении диэлектрика.

Заключение

Экспериментально показано, что дополнительное воздействие азотной плазмы при осаждении пленки SiON изменяет величину заряда на границе SiON/AlGaN, а увеличение продолжительности обработки в плазме с 25 до 50 с приводит к увеличению количества центров, формирующих медленные состояния на этой границе. Установлено, что обработка в азотной плазме в течение 25 и 50 с не приводит к изменению концентрации свободных носителей заряда в 2DEG, однако, обуславливает уменьшение их подвижности.

Рассчитаны величины заряда, который формируется на границе раз-

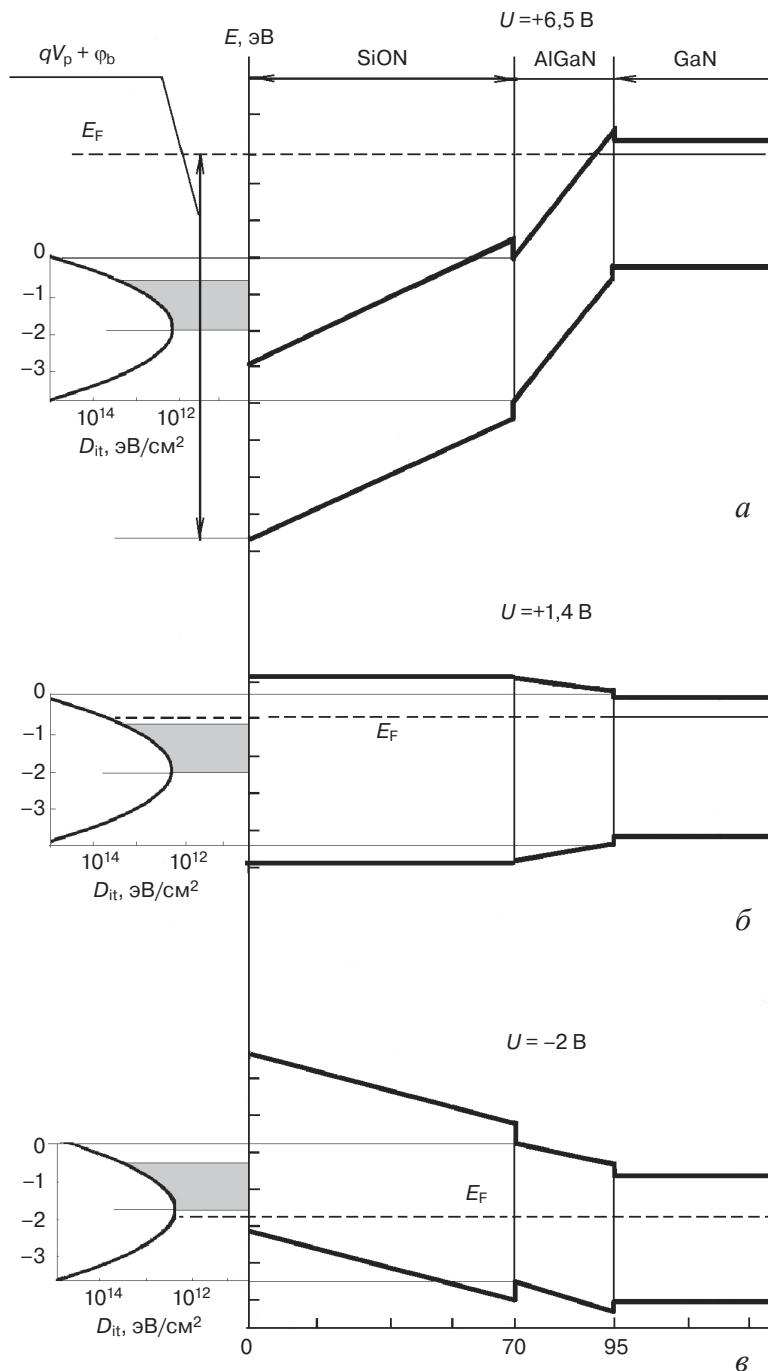


Рис. 5. Зонные диаграммы анализируемых систем SiON/AlGaN при разном напряжении на зонде U , В: а — +6,5; б — +1,4; в — -2

Fig. 5. Band diagrams of the analyzed SiON/AlGaN systems at different probe voltages U , V: (a) +6.5; (б) +1.4; (в) -2

дела SiON/AlGaN и определяет вид $C-V$ -кривых при различных напряжениях на зонде. На основании анализа изменения зонных диаграмм дано возможное объяснение процесса перезарядки в

анализируемых системах при $C-V$ -измерениях: «переброс» электронов из 2DEG на состояния на границе SiON/AlGaN и «переброс» части этих электронов в 2DEG при обратной развертке.

Библиографический список

1. Hashizume T., Nishiguchi K., Kaneki S., Kuzmik J., Yatabe Z. State of the art on gate insulation and surface passivation for GaN-based power HEMTs. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018; 78: 85—95. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.028>
2. Васильев А.Г., Колковский Ю.В., Концевой Ю.А. СВЧ-приборы и устройства на широкозонных полупроводниках. М.: Техносфера; 2011. 415 с.
3. Chan C.Y., Lee T.C., Hsu S.S., Chen L., Lin Y.S. Impacts of gate recess and passivation on AlGaIn/GaN high electron mobility transistors. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2007; 46(2R): 478. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.478>
4. Zhang A., Zhang L., Tang Z., Cheng X., Wang Y., Chen K.J., Chan M. Analytical modeling of capacitances for GaN HEMTs, including parasitic components. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2014; 61(3): 755—761. <https://doi.org/10.1109/TED.2014.2298255>
5. Asubar J.T., Yatabe Z., Gregusova D., Hashizume T. Controlling surface/interface states in GaN-based transistors: surface model, insulated gate, and surface passivation. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(12): 121102. <https://doi.org/10.1063/5.0039564>
6. Lyons J.L., Wickramaratne D., Van de Walle C.G. A first-principles understanding of point defects and impurities in GaN. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(11): 111101. <https://doi.org/10.1063/5.0041506>
7. Enisherlova K.L., Kulikauskas V.S., Seidman L.A., Pishchagin V.V., Konovalov A.M., Korneev V.I. Plasma-chemical treatment effect observed during the fabrication of AlGaIn/GaN devices. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015; 9(4): 684—693. <https://doi.org/10.1134/S102745101504008>
8. Берлин Е.В., Григорьев В.Ю., Сейдман Л.А. Индуктивные источники высокоплотной плазмы и их технологические применения. М.: Техносфера; 2018. 461 с.
9. Enisherlova K.L., Seidman L.A., Temper E.M., Kontsevoi Y.A. Effect of PECVD SiN_x deposition process parameters on electrical properties of SiN_x/AlGaIn/GaN structures. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(2): 63—72. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.2.73293>
10. Сейдман Л.А., Концевой Ю.А., Енишерлова К.Л., Миннебаев С.В. Пленки SiN_x, полученные методом PECVD, в качестве пассивации AlGaIn/GaN HEMT. *Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы*. 2020; (3(258)): 22—33. <https://doi.org/10.36815/2073-8250-2020-258-3-22-33>
11. Груздов В.В., Колковский Ю.А., Концевой Ю.А. Входной и технологический контроль материалов и структур твердотельной СВЧ электроники. М.: Техносфера; 2017. 93 с.
12. Nguyen D., Hogan K., Blew A., Cordes M. Improved process control, lowered costs and reduced risks through the use of non-destructive mobility and sheet carrier density measurements on GaAs and GaN wafers. *Journal of Crystal Growth*. 2004; 272(1–4): 59—64. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.046>
13. Миннебаев С.В., Сейдман Л.А. Результаты воздействия предварительной обработки ионами плазмы азота гетероструктур AlGaIn/GaN перед осаждением на них защитного покрытия SiN_x методом PECVD. *Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы*. 2021; (1(260)): 20—33. <https://doi.org/10.36845/2073-8250-2021-260-1-20-33>
14. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь; 1985. 264 с.
15. Куэй Р. Электроника на основе нитрида галлия / пер. с англ. М.: Техносфера; 2011. 587 с.
16. Ganguly S., Verma J., Li G., Zimmermann T., Xing H., Jena D. Presence and origin of interface charges at atomic-layer deposited Al₂O₃/III-nitride heterojunctions. *Applied Physics Letters*. 2011; 99(19): 193504. <https://doi.org/10.1063/1.3658450>
17. Braga N., Mickevicius R., Gaska R., Shur M.S., Khan M.A., Simin G. Simulation of gate lag and current collapse in gallium nitride field-effect transistors. *Applied Physics Letters*. 2004; 85(20): 4780—4782. <https://doi.org/10.1063/1.1823018>
18. Yamaji K., Noborio M., Suda J., Kimoto T. Improvement of channel mobility in inversion-type *n*-channel GaN metal-oxide-semiconductor field-effect transistor by high-temperature annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2008; 47(10R): 7784. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7784>
19. Кошкин А.В., Миннебаев С.В., Сейдман Л.А. Особенности измерения слоевого сопротивления на установке LEI-1610. *Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы*. 2022; (1(264)): 30—36. <https://doi.org/10.36845/2073-8259-2022-264-1-30-36>
20. Сейдман Л.А. Влияния подачи ВЧ смещения на подложку AlGaIn/GaN в процессе плазмохимического осаждения защитного покрытия SiN_x. *Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы*. 2021; (2(261)): 19—28. <https://doi.org/10.36845/2073-8250-2021-261-2-19-28>

References

1. Hashizume T., Nishiguchi K., Kaneki S., Kuzmik J., Yatabe Z. State of the art on gate insulation and surface passivation for GaN-based power HEMTs. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018; 78: 85—95. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.028>
2. Vasil'ev A.G., Kolkovskii Yu.V., Kontsevoi Yu.A. Microwave devices and devices based on wide-gap semiconductors. Moscow: Tekhnosfera; 2011. 215 p. (In Russ.)
3. Chan C.Y., Lee T.C., Hsu S.S., Chen L., Lin Y.S. Impacts of gate recess and passivation on AlGaIn/GaN high electron mobility transistors. *Japanese Journal of*

Applied Physics. 2007; 46(2R): 478. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.478>

4. Zhang A., Zhang L., Tang Z., Cheng X., Wang Y., Chen K.J., Chan M. Analytical modeling of capacitances for GaN HEMTs, including parasitic components. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2014; 61(3): 755—761. <https://doi.org/10.1109/TED.2014.2298255>

5. Asubar J.T., Yatabe Z., Gregusova D., Hashizume T. Controlling surface/interface states in GaN-based transistors: surface model, insulated gate, and surface passivation. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(12): 121102. <https://doi.org/10.1063/5.0039564>

6. Lyons J.L., Wickramaratne D., Van de Walle C.G. A first-principles understanding of point defects and impurities in GaN. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(11): 111101. <https://doi.org/10.1063/5.0041506>

7. Enisherlova K.L., Kulikauskas V.S., Seidman L.A., Pishchagin V.V., Kononov A.M., Korneev V.I. Plasma-chemical treatment effect observed during the fabrication of AlGaIn/GaN devices. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015; 9(4): 684—693. <https://doi.org/10.1134/S102745101504008>

8. Berlin E.V., Grigor'ev V.Yu., Seidman L.A. Inductive sources of high-density plasma and their technological applications. Moscow: Tekhnosfera; 2018. 461 p. (In Russ.)

9. Enisherlova K.L., Seidman L.A., Temper E.M., Kontsevoi Y.A. Effect of PECVD SiN_x deposition process parameters on electrical properties of SiN_x/AlGaIn/GaN structures. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(2): 63—72. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.2.73293>

10. Seydman L.A., Kontsevoi Yu.A., Enisherlova K.L., Minnebaev S.V. PECVD obtained SiN_x films for the passivation of AlGaIn/GaN HEMT. *Elektronnaya Tekhnika. Seriya 2: Poluprovodnikovye Pribory*. 2020; (3(258)): 22—33. (In Russ.). <https://doi.org/10.36815/2073-8250-2020-258-3-22-33>

11. Gruzlov V.V., Kolkovskii Yu.A., Kontsevoi Yu.A. Input and process control of materials and structures of solid-state microwave electronics. Moscow: Tekhnosfera; 2017. 93 p. (In Russ.)

12. Nguyen D., Hogan K., Blew A., Cordes M. Improved process control, lowered costs and reduced risks through the use of non-destructive mobility and sheet carrier density

measurements on GaAs and GaN wafers. *Journal of Crystal Growth*. 2004; 272(1–4): 59—64. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.046>

13. Minnebaev S.V., Seidman L.A. Effects of the preliminary nitrogen plasma ion treatment on the PECVD SiN_x passivation of AlGaIn/GaN heterostructures. *Elektronnaya Tekhnika. Seriya 2: Poluprovodnikovye Pribory*. 2021; (1(260)): 20—33. (In Russ.). <https://doi.org/10.36845/2073-8250-2021-260-1-20-33>

14. Batavin V.V., Kontsevoi Yu.A., Fedorovich Yu.V. Measurement of parameters of semiconductor materials and structures. Moscow: Radio i svyaz'; 1985. 264 p. (In Russ.)

15. Quay R. Gallium nitride electronics. Springer Science & Business Media; 2008. 470 p. (Russ. transl.: Kuei R. Elektronika na osnove nitrida galliya. Moscow: Tekhnosfera; 2011. 587 p.)

16. Ganguly S., Verma J., Li G., Zimmermann T., Xing H., Jena D. Presence and origin of interface charges at atomic-layer deposited Al₂O₃/III-nitride heterojunctions. *Applied Physics Letters*. 2011; 99(19): 193504. <https://doi.org/10.1063/1.3658450>

17. Braga N., Mickevicius R., Gaska R., Shur M.S., Khan M.A., Simin G. Simulation of gate lag and current collapse in gallium nitride field-effect transistors. *Applied Physics Letters*. 2004; 85(20): 4780—4782. <https://doi.org/10.1063/1.1823018>

18. Yamaji K., Noborio M., Suda J., Kimoto T. Improvement of channel mobility in inversion-type n-channel GaN metal-oxide-semiconductor field-effect transistor by high-temperature annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2008; 47(10R): 7784. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7784>

19. Koshkin A.V., Minnebaev S.V., Seidman L.A. Features of measuring laser resistance on the facility LEI-1610. *Elektronnaya Tekhnika. Seriya 2: Poluprovodnikovye Pribory*. 2022; (1(264)): 30—36. (In Russ.). <https://doi.org/10.36845/2073-8259-2022-264-1-30-36>

20. Seydman L.A. Effect of RF biasing applied to Al-GaN/GaN substrate during a plasma-enhanced chemical vapour deposition of SiN_x FI. *Elektronnaya Tekhnika. Seriya 2: Poluprovodnikovye Pribory*. 2021; (2(261)): 19—28. (In Russ.). <https://doi.org/10.36845/2073-8250-2021-261-2-19-28>

Информация об авторах / Information about the authors

Енишерлова Кира Львовна — доктор техн. наук, начальник лаборатории; АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация; e-mail: enisherlova@pulsarnpp.ru

Сейдман Лев Александрович — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник; АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация; e-mail: seid@yandex.ru

Боголюбова Светлана Юрьевна — инженер 1 категории; АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация

Kira L. Enisherlova — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory; JSC "S&PE "Pulsar", 27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation; e-mail: enisherlova@pulsarnpp.ru

Lev A. Seidman — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher; JSC "S&PE "Pulsar", 27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation; e-mail: seid@yandex.ru

Svetlana Yu. Bogolyubova — 1st Category Engineer; JSC "S&PE "Pulsar", 27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation

Поступила в редакцию 01.09.2022; поступила после доработки 20.09.2022; принята к публикации 22.09.2022
Received 01 September 2022; Revised 20 September 2022; Accepted 22 September 2022

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 3. С. 238—244.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-3-238-244

УДК 621.315.61:539.23

Механизм образования пленкообразующей среды при высокочастотном напылении сегнетокерамики состава $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

© 2022 г. М. С. Афанасьев¹, ✉

¹ *Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
Российской академии наук (фрязинский филиал),
пл. Введенского, д. 1, Фрязино, Московская обл., 141120, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: gvc@ms.ire.rssi.ru

Аннотация. Рассмотрен механизм образования пленкообразующей среды при высокочастотном напылении пленок титаната бария стронция ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) в кислороде. Исследование пленкообразующей среды методом масс-спектрометрии показало, что при распылении $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ в кислородной плазме энергия ионов кислорода 10^{-17} — 10^{-16} Дж достаточна для перевода многоатомных молекул с поверхности в газовую фазу и недостаточна для разрушения молекулы на составные компоненты как в веществе мишени, так и в газовой фазе. Анализ масс-спектров показал, что в диапазоне напряжений 450—550 В, в газовой фазе регистрируются ионизированные частицы с массовым числом 190—200, близкие к молярной массе соединения $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_{3\pm x}$. Выращенные поликристаллические пленки по химическому составу аналогичны составу мишени $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$. При увеличении напряжении смещения в пленкообразующей среде вместе с $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_{3\pm x}$ регистрируются ионы с более низкими массами, причем концентрация числа ионов с низкой массой увеличивается с возрастанием напряжения смещения, а сформированные поликристаллические пленки, наряду с $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, содержат соединения BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaO и SrO . Показана динамика образования пленкообразующей среды при напылении пленок $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$. Установлены параметры высокочастотного разряда, условия и режимы, необходимые для воспроизводимого выращивания пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Ключевые слова: тонкопленочная сегнетокерамика, высокочастотная кислородная плазма, спектр излучения, пленкообразующая среда, энергия иона, механизм распыления

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00493).

Для цитирования: Афанасьев М.С. Механизм образования пленкообразующей среды при высокочастотном напылении сегнетокерамики состава $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(3): 238—244. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-238-244>

Mechanism of formation of a film-forming environment during RF sputtering of ferroelectrics $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

M. S. Afanasyev¹✉

¹ *Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics
of the Russian Academy of Sciences (Fryazino Branch),
1 Vvedenskogo Sq., Fryazino, Moscow Region 141120, Russian Federation*

✉ Corresponding author: gvc@ms.ire.rssi.ru

Abstract. The mechanism of formation of a film-forming medium during high-frequency deposition of strontium barium titan ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) films in oxygen is considered. The study of the film-forming medium by mass spectrometry showed that when spraying $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ in oxygen plasma, the energy of oxygen ions 10^{-17} – 10^{-16} J is sufficient to transfer polyatomic molecules from the surface to the gas phase and insufficient to break the molecule into its constituent components both in the target substance and in the gas phase. The analysis of the mass spectra showed that in the voltage range 450–550 V, ionized particles with a mass number of 190–200, close to the molar mass of the compound $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{3\pm x}$ are registered in the gas phase. The grown polycrystalline films are chemically similar to the composition of the target $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. With an increase in the bias voltage, ions with lower masses are recorded in the film-forming medium together with $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{3\pm x}$, and the concentration of the number of ions with low mass increases with increasing bias voltage, and the formed polycrystalline films, along with $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, contain compounds BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaO and SrO . The dynamics of the formation of a film-forming medium during the deposition of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ films is shown. The parameters of the high-frequency discharge, conditions and modes necessary for reproducible growth of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ films are established.

Keywords: thin-film ferroelectric ceramics, high-frequency oxygen plasma, emission spectrum, film-forming medium, ion energy, sputtering mechanism

Acknowledgments. This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22–19–00493).

For citation: Afanasyev M.S. Mechanism of formation of a film-forming environment during RF sputtering of ferroelectrics $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(3): 238–244. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-238-244>

Введение

Тонкопленочная сегнетокерамика, применяемая в изделиях микроэлектроники, представляет собой простые и сложные оксиды [1]. В методах напыления оксидов применяют, в том числе, вакуумные технологии, которые основаны на использовании высокочастотного (ВЧ) разряда и низкотемпературной кислородной плазмы при повышенных давлениях кислорода [2]. В работе [3] на установке «Плазма–50 СЭ» методом ВЧ-напыления выращены на нагретых до 750 °С подложках кремния и оксида магния гомогенные пленки сегнетокерамики состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ из мишени аналогичного

состава при давлении кислорода более 0,45 Торр (1 Торр = 133,32 Па) и напряжении смещения мишень — подложка 450–550 В.

Оптический мониторинг процесса напыления пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ выявил, что ВЧ-мощность, рассеиваемая в низкотемпературной кислородной плазме при распылении сегнетокерамики, — фактор, определяющий фазовый и химический состав пленок и пленкообразующей среды.

Следует отметить, что сегнетокерамика на основе твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ во всем диапазоне составов обладает всеми свойствами, присущими сегнетоэлектрику, что позволяет варьировать свойствами сегнетоэлектрика не только

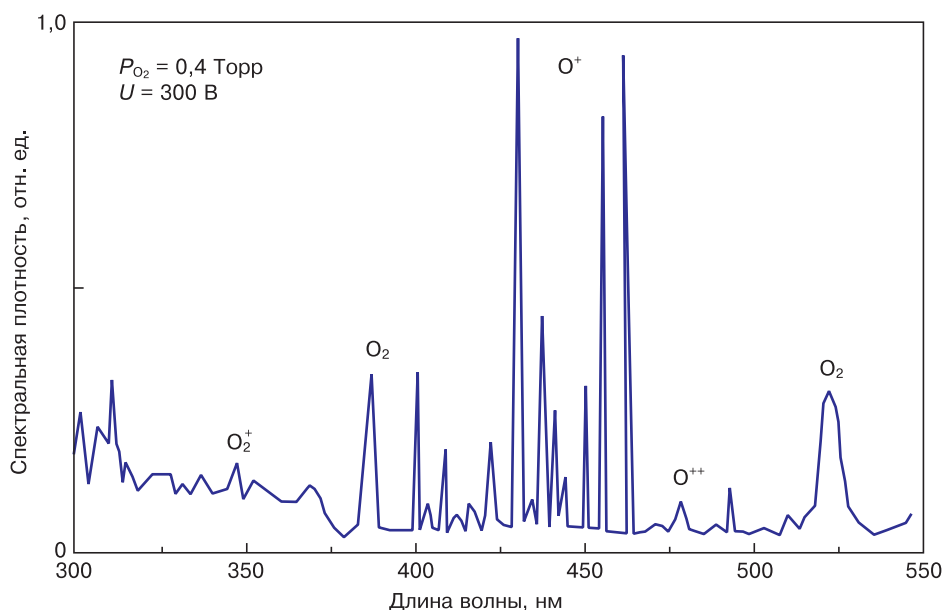


Рис. 1. Спектр излучения ВЧ-разряда
Fig. 1. Radiation spectrum of a RF discharge

благодаря набору химических элементов, но и соотношением этих элементов.

Широкий выбор составов твердого раствора дает возможность усилить или нивелировать свойства сегнетоэлектрика и на основе одного материала и технологии расширить номенклатуру изделий микроэлектроники.

Синтез методом ВЧ-напыления гомогенных пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фиксированного состава определяется используемой технологией и зависит от режимов и условий напыления, а также от параметров технологического оборудования.

Ниже рассмотрено влияние параметров ВЧ-разряда на механизм образования пленкообразующей среды при распылении сегнетокерамики $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ с целью оптимизации режимов напыления гомогенных пленок, заданного состава.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Процесс ВЧ-напыления включает этап распыления керамической мишени $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ в низкотемпературной кислородной плазме (ВЧ-разряде) и этап конденсации компонент мишени (пленкообразующей среды) на подложку. Особенность метода ВЧ-напыления состоит в том, что в рамках одного процесса мы фактически имеем две системы: пленкообразующую среду, которая кристаллизуется на подложке в атмосфере кислорода (O_2), и непосредственно ВЧ-разряд в кислороде.

Оценка параметров ВЧ-разряда выполнена применительно к установке «Плазма-50СЭ» при давлении кислорода 0,1–0,9 Торр, напряжении U между электродами (мишень–подложка)

не более 1100 В. Конструктивные особенности «Плазма-50СЭ» следующие: расстояние от мишени до подложки 15 мм, диаметр мишени и подложки 80 и 20 мм соответственно, частота ВЧ-разряда 13,5 МГц.

На рис. 1 показан спектр излучения ВЧ-разряда в кислороде. На рис. 2 приведены данные

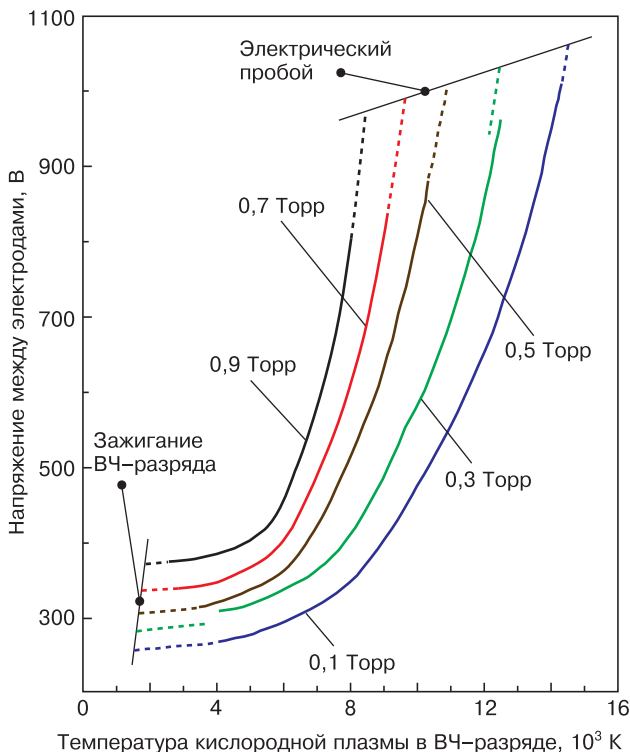


Рис. 2. Зависимости температуры ВЧ-разряда от напряжения между электродами при различных давлениях кислорода

Fig. 2. Dependences of the RF discharge temperature on the voltage between the electrodes at various oxygen pressures

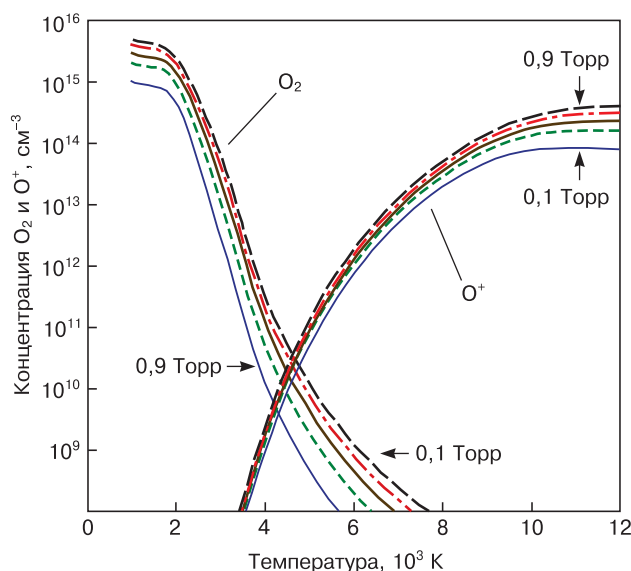


Рис. 3. Зависимости концентрации компонент кислородной плазмы от температуры для давления кислорода 0,1–0,9 Торр

Fig. 3. Dependences of the concentration of oxygen plasma components on temperature for an oxygen pressure of 0.1–0.9 Torr

зажигания и электрического пробоя ВЧ-разряда в низкотемпературной кислородной плазме, и приведены результаты расчета «кажущейся» температуры T ВЧ-разряда при различном напряжении U между электродами и давлении кислорода. Температура ВЧ-разряда рассчитана из выражения (1) по методикам, изложенным в работах [4, 5]:

$$I_p = \int_{300}^{550} i_\lambda d\lambda = \sigma_p T^4, \quad (1)$$

где i_λ , I_p — спектральная и интегральная плотность лучистой энергии соответственно; λ — длина волны излучения; σ_p — постоянная Стефана—Больцмана, $7,64 \cdot 10^{-16}$ Дж/(К⁴ · м³).

Расчет выполнен в максимуме спектральной плотности потока излучения в интервале длин волн 300–550 нм.

Расчетные значения концентрации компонент кислородной плазмы от температуры для давления кислорода 0,1–0,9 Торр (рис. 3) определены, согласно уравнению Саха [6]. В расчетах не учитывался вклад реакций $O_2 \rightleftharpoons O_2^+ + e^-$ и $O \rightleftharpoons O^{++} + e^-$ в силу пренебрежимо малой интенсивности O_2^+ и O^{++} в спектре излучения кислорода.

На рис. 4 представлены расчетные значения энергии E_Σ иона кислорода O^+ в плазме от приложенного между электродами ВЧ-напряжения.

В межэлектродном пространстве L ион кислорода O^+ с зарядом q массой m приобретает от приложенного к электродам напряжения смещения U с частотой $\omega = 13,5$ МГц кинетическую энергию $E_{ВЧ}$:

$$E_{ВЧ} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{q^2 U^2}{3m\omega^2} \right) L. \quad (2)$$

Исходные данные для расчета взяты из работ [7–9] при следующих допущениях:

- длина электромагнитной волны значительно превышает расстояние между электродами, в поперечном сечении ВЧ-разряда электрическое поле однородно;
- распределение ионов по скоростям и направлению в любой точке межэлектродного пространства одинаково, а вероятность столкновительной рекомбинации α мала, и $\alpha \rightarrow 0$.

Тепловая энергия $E_T \approx 3/2 kT$, полученная ионом кислорода в плазме с температурой $T \leq 12000$ К, не превышает 10^{-19} Дж.

На рис. 5 представлены расчетные данные глубины имплантации O^+ в твердый раствор $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ различного состава, на рис. 6 — коэффициент распыления $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ионами кислорода.

Глубина R имплантации иона O^+ в вещество мишени с концентрацией C атомов/молекул рассчитана по формулам Линхарда в модели «твердых шаров» и по формуле Бете как акт взаимодействия иона с электронными оболочками атомов вещества [10, 11]. Тормозная способность Ξ при взаимодействии с электронными оболочками атомов Ξ_a много меньше, чем торможение в результате столкновения с атомами вещества Ξ_e мишени. Принимая, что $\Xi_a \gg \Xi_e$, для расчета глубины имплантации O^+ с энергией E_Σ в $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ использовали формулу [12]

$$R = \frac{E_\Sigma}{C\Xi_a}. \quad (3)$$

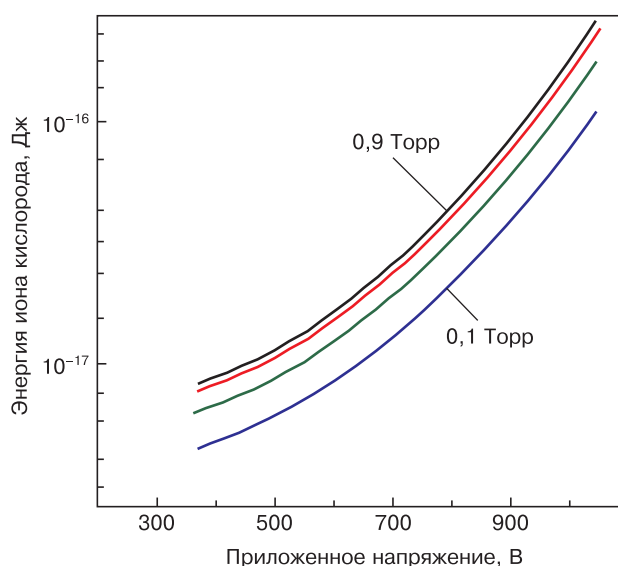


Рис. 4. Зависимости энергии иона кислорода E_Σ от приложенного ВЧ-напряжения для давления кислорода 0,1–0,9 Торр

Fig. 4. Dependences of the energy of the oxygen ion E_Σ on the applied RF voltage for an oxygen pressure of 0.1–0.9 Torr

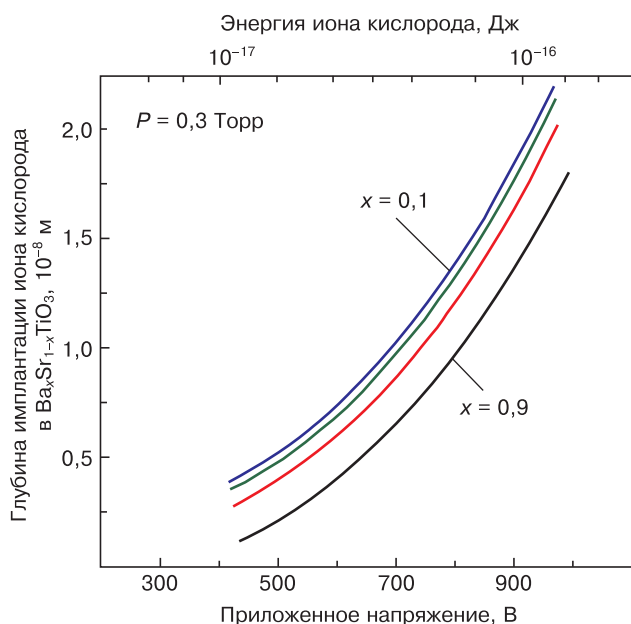


Рис. 5. Глубина имплантации O^+ в твердый раствор $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ различного состава

Fig. 5. Depth of O^+ implantation in a $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ solid solution of various compositions

Количественную оценку вещества, выбиваемого одним ионом кислорода из поверхностного слоя $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, отражает коэффициент распыления Y_p (см. рис. 6)

$$Y_p = \frac{3\beta M_i M_v}{2\pi^2 (M_i + M_v)^2 2E_{суб}} E_{\Sigma}, \quad (4)$$

где M_i , M_v — молекулярная масса иона и распыляемого вещества соответственно; E_{Σ} — энергия иона; $E_{суб}$ — энергия сублимации вещества; β — безраз-

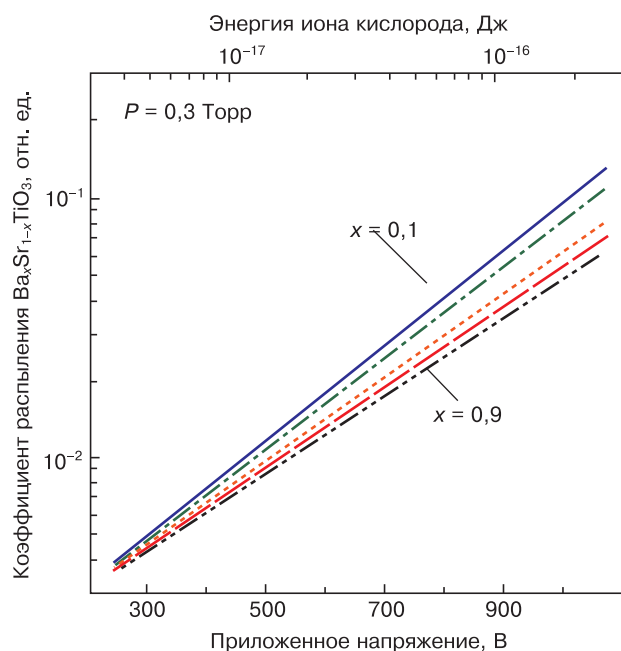


Рис. 6. Коэффициент распыления (Y_p) $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ионами кислорода

Fig. 6. Sputtering coefficient (Y_p) of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ by oxygen ions

мерный коэффициент, зависящий от отношения M_v/M_i [13].

Данные расчетов Y_p демонстрируют, что ~ 20 —30 ионов O^+ с энергией $E_{\Sigma} \sim 10^{-17}$ — 10^{-16} Дж при напряжении смещения мишень подложка 450—600 В способны выбить из мишени $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ многоатомные молекулы массой ~ 300 ед.

На установке по методике, изложенной в работе [3], исследованы условия напыления пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$. Пленки напыляли из мишени аналогичного состава на подложку кремния КДБ-12, нагретую до 750 ± 5 °С, при напряжении смещения U мишень—подложка 300—700 В, давлении кислорода 0,45 Торр, обеспечивающее преобладание окислительного процесса.

В процессе напыления пленок состав пленкообразующей среды по массам ионов, отнесенных к их заряду, контролировали масс-спектрометром. Химический состав выращенных пленок определяли методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов методом [14], морфологию — оптическим методом.

Масс-спектры показали, что в диапазоне напряжений 450—550 В, в газовой фазе регистрируются ионизированные частицы с массовым числом 190—200, близкие к молярной массе соединения $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_{3\pm x}$. Выращенные поликристаллические пленки по химическому составу аналогичны составу мишени $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$. При увеличении напряжении смещения в пленкообразующей среде вместе с $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_{3\pm x}$ регистрируются ионы с более низкими массами, причем концентрация числа ионов с низкой массой увеличивается с возрастанием напряжении смещения, а сформированные поликристаллические пленки, наряду с $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, содержат соединения $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, BaO и SrO . Динамику образования пленкообразующей среды при напылении $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ из мишени аналогичного состава демонстрирует рис. 7.

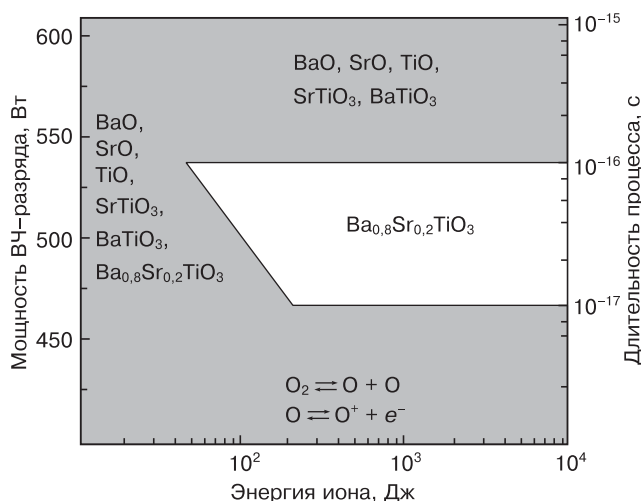


Рис. 7. Динамика образования пленкообразующей среды

Fig. 7. Dynamics of the formation of a film-forming medium

Заключение

Комплекс экспериментальных и теоретических исследований выявил, что при ВЧ-напылении пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ в кислороде механизм образования пленкообразующей среды включает следующие этапы: ионизацию кислорода в ВЧ-разряде; имплантацию ионов кислорода O^+ в вещество мишени; перевод вещества мишени в газовую фазу.

Следует отметить, что этап имплантации кислорода в пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ характерен тем, что имплантированный кислород, не изменяя химического состава вещества, способен в поверхностном слое снизить энергию связи составляющих компонент мишени [13].

На этапе распыления происходит перевод вещества мишени в газовую фазу. При энергии $\text{O}^+ \sim 10^{-17} - 10^{-16}$ Дж процесс распыления подобен процессу ионной полировки [15], где энергия иона кислорода достаточна для перевода молекулярного слоя с многоатомными молекулами $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с поверхности в газовую фазу и недостаточна для разрушения молекулы на составные компоненты как в веществе мишени, так и в газовой фазе.

Таким образом, проведенный комплекс исследований позволяет определить параметры ВЧ-разряда, условия и режимы, необходимые для воспроизводимого выращивания пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ заданного состава.

Библиографический список

1. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. М.: Энергоатомиздат; 2011. 175 с.
2. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН; 2008. 224 с.
3. Афанасьев М.С., Набиев А.Э., Чучева Г.В. Оптический мониторинг процесса осаждения сегнетоэлектрических пленок. *Физика твердого тела*. 2015; 57(7): 1354—1357.
4. Низкотемпературная плазма / под ред. В.С. Ангельшта, Б.А. Урюкова. В 11 т. Т. 1: Теория столба электрической дуги. Новосибирск: Наука; 1990. 375 с.
5. Методы исследования плазмы: спектроскопия, лазеры, зонды / под ред. В. Лохте-Хольтгревена; пер. с англ. М.: Мир; 1971. 552 с.
6. Физика и техника низкотемпературной плазмы / под ред. С.В. Дресвина. М.: Атомиздат; 1972. 352 с.
7. Физические величины: справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат; 1991. 1232 с.
8. Арцимович Л.А. Элементарная физика плазмы. 3-е изд. М.: Атомиздат; 1969. 191 с.

9. Жданов С.К., Курнаев В.А., Романовский М.К., Цветков И.В. Основы физических процессов в плазме и плазменных установках / под ред. В.А. Курнаева. М.: МИФИ; 2007. 368 с.
10. Оцуки Е.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами / пер. с англ. М.: Мир; 1985. 277 с.
11. Линдхард Й. Влияние кристаллической решетки на движение быстрых заряженных частиц / пер. с англ. *Успехи физических наук*. 1969; 99(2): 249—296. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0099.196910c.0249>
12. Карзанов В.В., Королев Д.С. Ионное легирование кремния. Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; 2013. 21 с.
13. Данилин С.Б. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат; 1989. 328 с.
14. Афанасьев М.С., Егоров В.К., Чучева Г.В., Лучников П.А., Буров А.В. Диагностика наноразмерных сегнетоэлектрических пленок на полупроводниковых и диэлектрических подложках методом РОР-спектроскопии. *Наноматериалы и наноструктуры — XXI век*. 2011; 2(3): 50—57.
15. Технология тонких пленок / под ред. Л. Майсella, Р. Глэнга; пер. с англ. В 2 т. М.: Советское радио; 1977. Т. 1. 662 с.

References

1. Vorotilov K.A., Mukhortov V.M., Sigov A.S. Integrated ferroelectric devices. Moscow: Energoatomizdat; 2011. 175 p. (In Russ.)
2. Mukhortov V.M., Yuzyuk Yu.I. Heterostructures based on nanosized ferroelectric films: fabrication, properties, and applications. Rostov-on-Don: Izd-vo YuNTs RAN; 2008. 224 p. (In Russ.)
3. Afanas'ev M.S., Chucheva G.V., Nabiev A.E. Optical monitoring of the deposition process of ferroelectric films. *Physics of the Solid State*. 2015; 57(7): 1377—1380. (In Russ.)
4. Engel'sht V.S., Uryukov B.A., eds. Low temperature plasma. In 11 vol. Vol. 1 Electric arc column theory. Novosibirsk: Nauka; 1990. 375 p. (In Russ.)
5. Lochte-Holtgrevena V., ed. Plasma research methods: spectroscopy, lasers, probes. 1971. 552 p. (Russ. Transl.: Lokhte-Khol'tgreven V., ed. Metody issledovaniya plazmy: spektroskopiya, lazery, zondy. Moscow: Mir; 1971. 552 p.)
6. Dresvin S.V., ed. Physics and technology of low-temperature plasma. Moscow: Atomizdat; 1972. 352 p. (In Russ.)
7. Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z., eds. Physical quantities. Moscow: Energoatomizdat; 1991. p. (In Russ.)
8. Artsimovich L.A. Elementary plasma physics. Moscow: Atomizdat; 1969. 189 p. (In Russ.)
9. Kurnaev V.A., ed. Zhdanov S.K., Kurnaev V.A., Romanovskii M.K., Tsvetkov I.V. Fundamentals of physical processes in plasma and plasma installations. Moscow: MIFI; 2007. 368 p. (In Russ.)
10. Ohtsuki Y.-H. Charged beam interaction with solids. GB, London; USA, NY; 1983. 277 p. (Russ. Transl.: Otsuki E.-Kh. Vzaimodeistvie zaryazhennykh chastits s tverdyimi telami. Moscow: Mir; 1985. 277 p.)
11. Lindhard J. Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles. Danish: Matematisk-Fysiske Meddelelser Konglige Danske Videnskabernes Selskab. 1965; 34(14). <https://doi.org/10.3367/UFNr.0099.196910c.0249>

(Russ. Transl.: Lindkhard I. Vliyanie kristallicheskoj reshetki na dvizhenie bystrykh zaryazhennykh chastits. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 1969; 99(2): 249—296. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0099.196910c.0249>)

12. Karzanov V.V., Korolev D.S. Ionic doping of silicon. Nizhny Novgorod. Nizhegorodskii gosudarstvennyi universitet im. N.I. Lobachevskogo; 2013. 21 p. (In Russ.)

13. Danilin S.B. The use of low-temperature plasma for the deposition of thin films. Moscow: Energatomizdat; 1989. 328 p. (In Russ.)

14. Afanasev M.S., Egorov V.K., Chucheva G.V., Lychnikov P.A., Byrov A.V. Diagnostics of nanosized ferroelectric films on semiconductor and dielectric substrates using RBS-spectroscopy method. *Nanomaterials and Nanostructures — XXI Century*. 2011; 2(3): 50—57. (In Russ.)

15. Mysell L., Glang R., eds. Hand boor of thin film technology. In 2 vol. USA: McGraw Hill Hook Company; 1970. Vol. 1. 662 p. (Russ. Transl.: Maisell L., Gleng R., eds. *Tekhnologiya tonkikh plenok*. In 2 vol. Moscow: Sovetskoe radio; 1977. Vol. 1. 662 p.)

Информация об авторе / Information about the author

Афанасьев Михаил Сергеевич — доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория № 251, Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, пл. Введенского, д. 1, Фрязино, Московская обл., 141120, Российская Федерация; ORCID 0000-0001-5475-8616; e-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Mikhail S. Afanasyev — Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Laboratory No. 251, Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences (Fryazino Branch), 1 Vvedenskogo Sq., Fryazino, Moscow Region 141120, Russian Federation; ORCID 0000-0001-5475-8616; e-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Поступила в редакцию 01.09.2022; поступила после доработки 20.09.2022; принята к публикации 22.09.2022
Received 01 September 2022; Revised 20 September 2022; Accepted 22 September 2022

УДК 621.382.8; 615.849.12

Создание композиционной теневой защиты для цифрового детектора получения изображений и терапевтического канала на основе нейтронного генератора

© 2022 г. В. В. Сиксин¹✉

¹ *Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: 11vypet_lb_salo@inbox.ru

Аннотация. Проведены теоретические расчеты для многослойной защиты цифрового детектора получения изображений. При конструировании интегрирующих электродов и сенсорных ячеек многофункциональной ионизационной камеры (МИК), были применены материалы и способы применяемые для создания микронных технологий. Рассмотрен принцип работы МИК для регистрации профилей импульсных условных спотов от нейтронного генератора. В основе принципа работы камеры МИК лежит взаимодействие интегрирующих электродов и сенсорных ячеек. Сенсорные ячейки состоят из 16 падов, сигналы с которых поступают в импульсном режиме синхронно с поступающим триггерным сигналом. 16-и канальная плата интегратора (16КПИ) обрабатывает поступающие на вход сигналы и отправляет их на схему контроля обнаружения отклонений (СКОО). При обнаружении отклонений от заданных параметров, СКОО немедленно отключает нейтронный генератор. Рассмотрена принципиальная схема 16-канального зарядочувствительного усилителя производящего обмен информацией между камерой МИК и компьютером. Приводятся временные диаграммы прохождения сигналов на примере одного канала 16КПИ. Камера МИК вместе с каналом нейтронного пучка и многослойной защитой предназначена для нейтронной терапии. Предложены варианты композиционной многослойной защиты терапевтического канала на основе источника нейтронов на базе нейтронного генератора НГ-24. Конструкция канала построена на основе расчетов Монте-Карло на примере подобранных защитных материалов — воды, титанового сплава и вольфрама. Предложено использовать камеру МИК для контроля дозных профилей нейтронных пучков.

Ключевые слова: многослойная композиционная теневая защита, водный фантом, цифровой детектор получения изображения, композитный защитный материал, коэффициент ослабления, мощность амбиентного эквивалента дозы, титановый сплав, нейтронный генератор

Благодарность: Автор выражает благодарность А.И. Львову за консультации по проведению испытаний электронного тракта многофункциональной ионизационной камеры на ускорителе «Пахра».

Для цитирования: Сиксин В.В. Создание композиционной теневой защиты для цифрового детектора получения изображений и терапевтического канала на основе нейтронного генератора. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(3): 245—255. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-245-255>

© 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.

Theoretical calculations and creation of a composite shadow protection for the CRD detector and a therapeutic channel for a neutron generator

V. V. Siksin¹✉

¹ *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,
53 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: 11vvpel_lb_salo@inbox.ru*

Abstract. Theoretical calculations for the multilayer protection of a digital imaging detector (DDI) have been carried out. After analyzing the obtained attenuation coefficients of the calculated composite protection, its application for the formation of a neutron channel is proposed. The principle of operation of a multifunctional ionization chamber (MIC) for recording profiles of pulsed conditional spots from a neutron generator is considered. The principle of operation of the MIC chamber is based on the interaction of integrating electrodes and sensor cells. Sensor cells consist of 16 pads, the signals from which arrive in a pulsed mode synchronously with the incoming trigger signal. The 16 channel integrator board 1 board processes the input signals and sends them to the Deviation Detection Control Circuit (DDCC). If the DDCC circuit detects a deviation from the specified parameters, it immediately turns off the neutron generator (NG). A schematic diagram of a 16-channel charge-sensitive amplifier that exchanges information between the MIC camera and a computer is considered. Timing diagrams of the passage of signals are given on the example of one channel 1 board. The MIC chamber, together with the neutron beam channel and multilayer shielding, is designed for neutron therapy. Variants of composite multilayer protection of a medical channel based on a neutron source based on the NG-24 neutron generator are proposed. The channel design is built on the basis of Monte Carlo calculations on the example of selected protective materials — water, tivarobor and tungsten. A patent is considered, on the basis of which it is proposed to design a composite shadow protection of a neutron therapeutic channel. It is proposed to use the MIC chamber to control the dose profiles of neutron beams.

Keywords: multilayer composite shadow shielding, water phantom, digital imaging detector, composite shielding material, attenuation coefficient, ambient dose equivalent rate (EDR), tivarobor, neutron generator

Acknowledgments. The author is grateful to A.I. Lvov for advice on testing the electronic path of the multifunctional ionization chamber at the Pakhra Accelerator.

For citation: Siksin V.V. Theoretical calculations and creation of a composite shadow protection for the CRD detector and a therapeutic channel for a neutron generator. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(3): 245—255. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-3-245-255>

Введение

На медицинских установках с источниками протонного и нейтронного излучения должны выполняться условия по радиационной защите и безопасности пациентов [1]. Эффективной защитой от быстрых нейтронов является полиэтилен. При столкновении с атомами водорода нейтроны замедляются и уменьшают свою способность к ионизации. Для поглощения медленных нейтронов в полиэтилен добавляют бор, однако для удовлетворительного ослабления, защитный слой полиэтилена должен быть не менее 10 см [2]. В настоящее время разработан сверхвысокомо-

лекулярный полиэтилен (СВМПЭ), представляющий собой линейный полимер с очень длинными цепями не имеющими боковых ответвлений, с молекулярной массой от 1,5 до 7,5 млн. СВМПЭ благодаря высоким значениям молекулярной массы, обладает рядом достоинств, в числе которых хорошие защитные свойства по отношению к γ -квантам и нейтронам. Одним из методов, позволяющих существенно повысить защитные характеристики СВМПЭ является дисперсное упрочнение и получение полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами за счет модификации его карбидом бора [3]. Основную роль играют фазовое состояние, его рас-

пределение в матрице, процессы взаимодействия на границе между частицами дисперсной фазы и полимерной средой [4]. Перспективным является способ формирования композитов на основе СВМПЭ, базирующийся на механохимическом взаимодействии СВМПЭ с соединениями модификатора (например, карбидом бора) [5, 6]. Механическая активация полимера с соединениями бора приводит к изменению как его надмолекулярной структуры с уменьшением молекулярной массы, так и изменению молекулярного строения без разрыва внутримолекулярных связей [7]. Проявляется также и структурная нестабильность карбида бора [8].

Экспериментальные измерения коэффициентов ослабления для тиваробора в работе [11], были проведены нейтронным дозиметром БДМН-96 выпускаемым НПП «Доза». Так как точность определения амбиентной дозы по нейтронам у БДМН-96

составляет 30 %, было предложено в дальнейших экспериментах по измерению коэффициентов ослабления применять многофункциональную ионизационную камеру (МИК), точность которой составляет менее 10 %.

Целям работы являлись: проведение расчета эффективности композиционной защиты от нейтронного излучения состоящей из 3 слоев: воды, тиваробора и вольфрама и определения амбиентной дозы H_{10} с защитой и без защиты; применение результатов расчета для конструирования нейтронного канала на основе НГ-24 с аналогичной защитой; демонстрация тестирования работы 16-канальной платы 1плата, с применением тестирующей платы.

Теоретические расчеты защиты для варианта ЦДПИ в виде «кувшина»

Рассмотрим конструкцию цифрового детектора получения изображений (ЦДПИ) [9, 10] в виде так называемого «кувшина» (рис. 1). Весь его корпус выполнен из нержавеющей стали и имеет размеры $410 \times 300 \times 100$ мм³. С наружной стороны, за герметично закрепленным оптическим стеклом, находится детектор ЦДПИ — специальная цифровая сверхчувствительная телевизионная камера со своим электронным трактом [10]. Камера с помощью своего интерфейса, за каждый выпуск ускорителя, содержащего определенное количество спотов сканирующего луча, передает координаты пиков Брэгга в компьютер.

Расчет программой FLUKA проводился согласно геометрии приведенной на рис. 1. На рис. 1, дан разрез фантома «кувшина», представляющего собой усеченную пирамиду. Весь объем пирамиды заполнен водой и одновременно является и фантомом и защитой. Отметим, что согласно рис. 1, композиционная защита состоит из трех слоев.

Длина фантома «кувшина» составляет 410 мм и кувшин может принять в себя пики Брэгга для энергии протонов 260 МэВ. Ось z перпендикулярна передней стенке фантома «кувшина» и привязана к системе координат xuz . Ось r_5 , изображенная на рис. 1, исходит из точки пересечения на оси пучка на расстоянии 205 мм от входа в кувшин на плоскости проходящей через оси x и y — эта точка находится на половинном пути пучка от его входа в фантом и его выхода. На этой оси на расстоянии около 302 мм от оси z находится детектор ЦДПИ (7), который регистрирует за каждый спот протонного пучка координаты и параметры пика Брэгга. В проведенных расчетах было применено пять энергий протонного пучка.

На рис. 2 приводятся расчет вдоль оси r_5 амбиентной дозы H_{10} на один падающий протон с шагом 1 см.

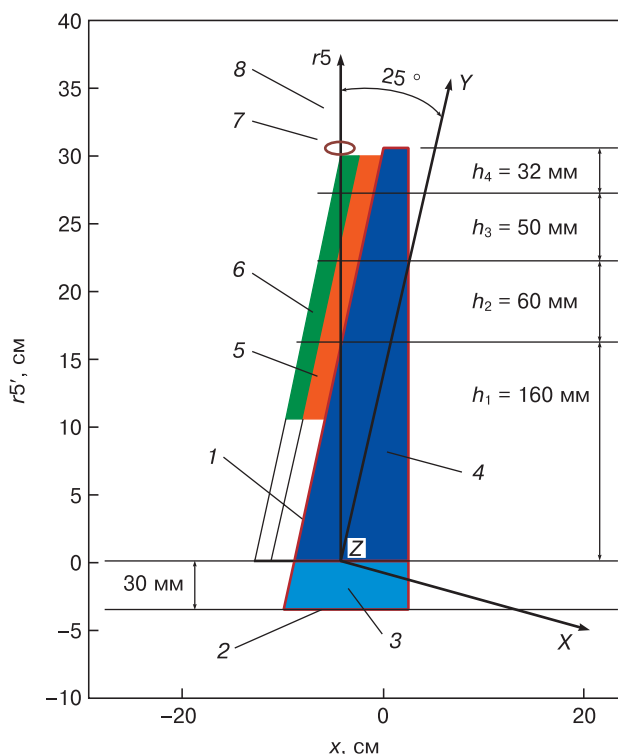
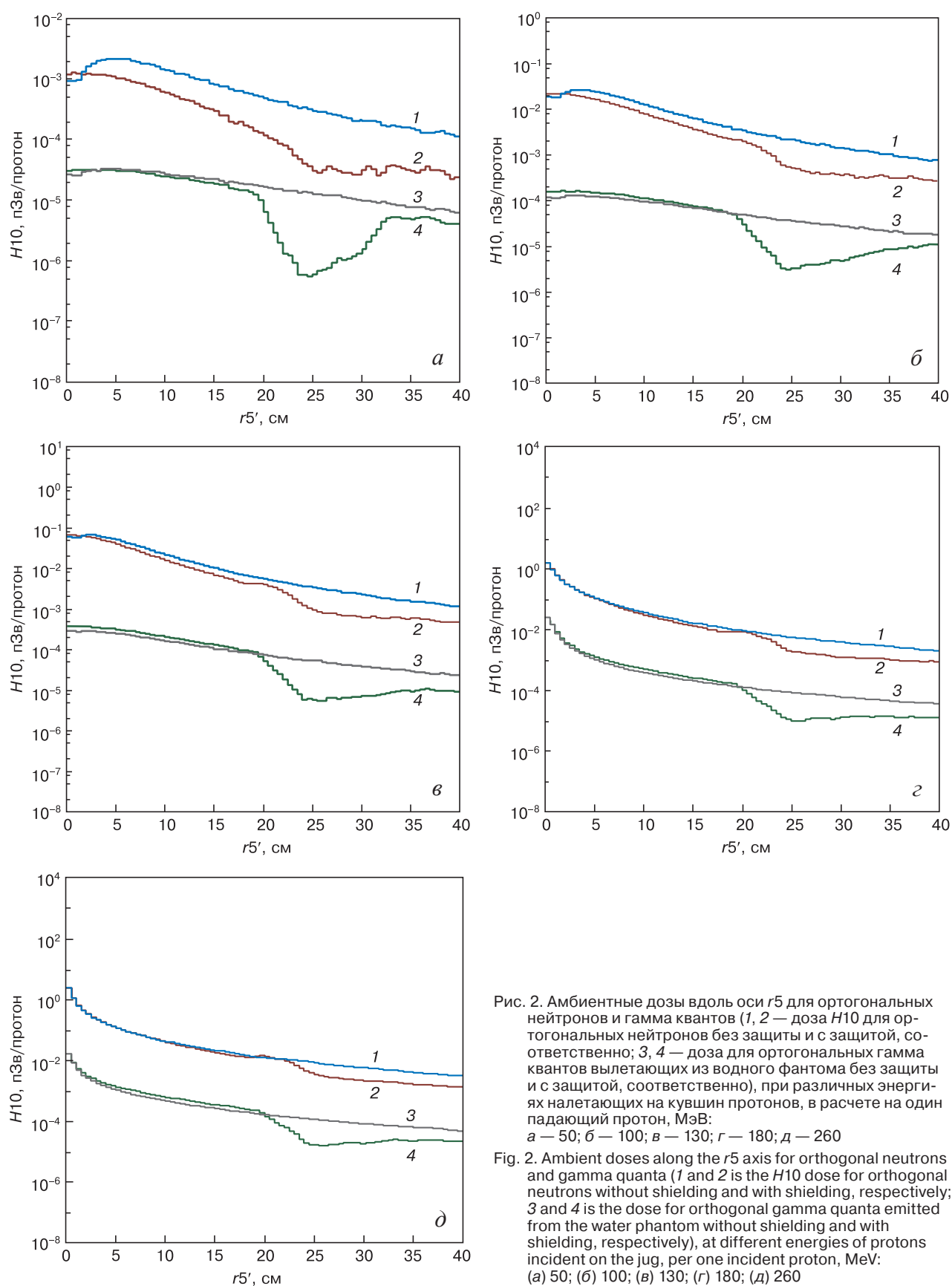


Рис. 1. Конструкция «кувшина» для расчета трехслойной защиты от нейтронов:

1 — стенки кувшина, внутри заполненного водой; 2 — дно кувшина; 3 — нижний слой воды; 4 — верхний слой воды заполняющий кувшин; 5 — материал тиваробор, с толщиной по пути нейтронов 60 мм; 6 — материал вольфрам, с толщиной по пути нейтронов 50 мм; 7 — детектор ЦДПИ находящийся за стенкой кувшина; 8 — ось r_5 , расположенная в плоскости xu под углом 25° к оси y

Fig. 1. The design of the "jug" for the calculation of three-layer protection against neutrons:

(1) walls of the jug, inside filled with water, (2) bottom of the jug, (3) lower layer of water, (4) top layer of water filling the jug, (5) material tivarobor, with a thickness along the neutron path of 60 mm, (6) material tungsten, with a thickness along the neutron path of 50 mm, (7) detector TsDPI located behind the wall of the jug, (8) axis r_5 , located in the xu plane at an angle of 25° to the y axis



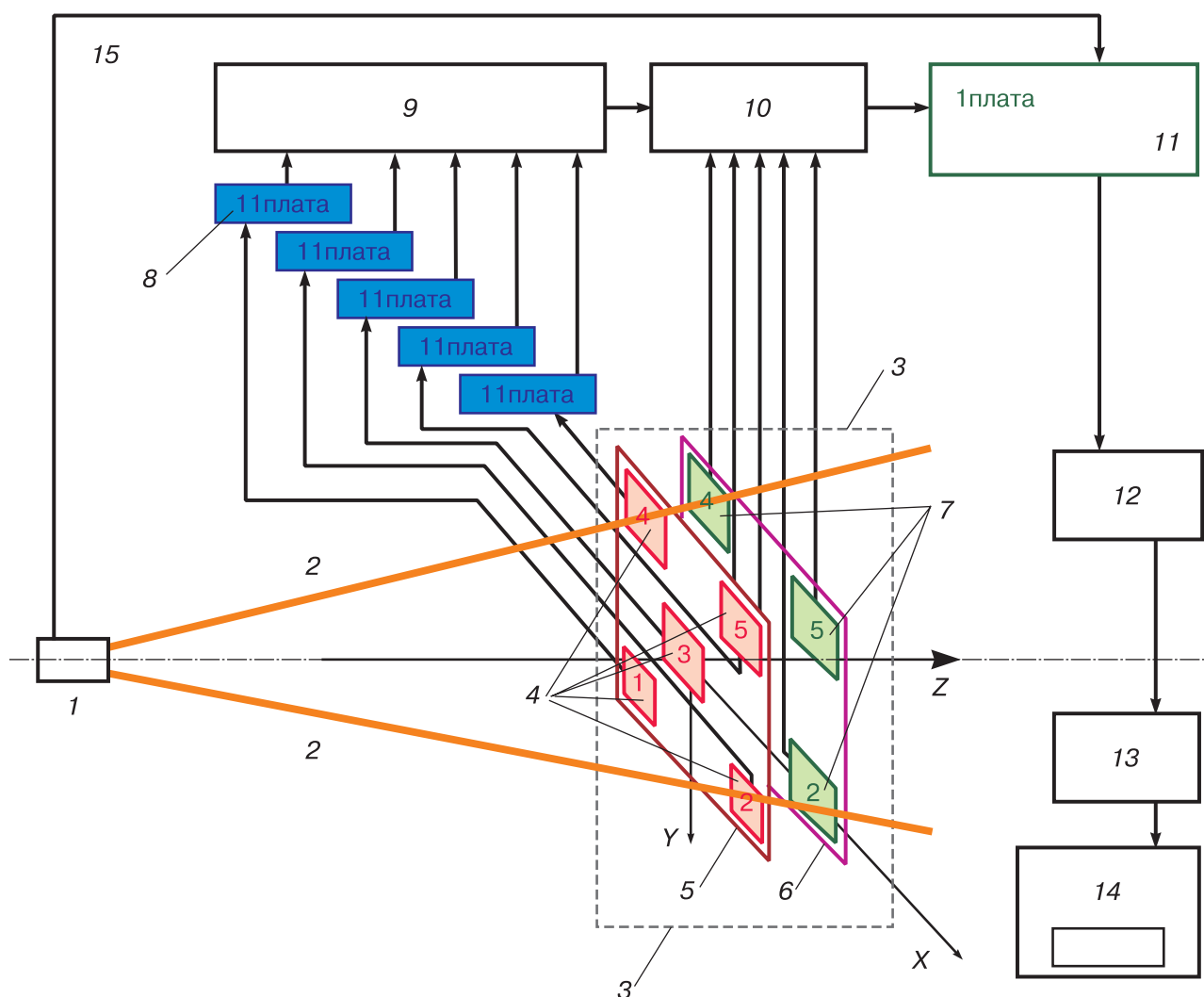


Рис. 3. Принцип работы камеры МИК:

1 — источник нейтронного пучка НГ; 2 — сканирующие споты нейтронного пучка профиль которых измеряет камера МИК; 3 — область камеры МИК; 4 — интегрирующий электрод; 5 — плоскость интегрирующих электродов; 6 — плоскость сенсорных ячеек; 7 — сенсорная ячейка; 8 — 11 плата собирающая заряд с интегрирующих электродов; 9 — анализатор определения номера сработавшего интегрирующего электрода; 10 — 16-канальный аналоговый мультиплексор собирающий сигналы с каждой сенсорной ячейки; 11 — электронная 16-канальная 1 плата собирающая сигналы с каждой сенсорной ячейки за каждый спот пучка; 12 — схема контроля обнаружения отклонений; 13 — программируемая матрица; 14 — компьютер; 15 — сигнал триггера запускающий считывающую электронику

Fig. 3. The principle of operation of the multifunctional ionization chamber (MIC):

(1) neutron beam source NG; (2) scanning spots of the neutron beam, the profile of which is measured by the MIC; (3) area of the MIC; (4) integrating electrode; (5) plane of integrating electrodes; (6) plane of sensory cells; (7) sensory cell; (8) 11 board collecting charge from integrating electrodes; (9) analyzer for determining the number of the triggered integrating electrode; (10) 16-channel analog multiplexer collecting signals from each sensor cell; (11) electronic 16-channel 1 board collecting signals from each sensor cell for each spot of the beam; (12) control circuit for detecting deviations; (13) programmable matrix; (14) computer; (15) trigger signal triggering the reading electronics

Принцип работы камеры МИК для применения на терапевтическом нейтронном канале с нейтронным генератором НГ-24

На рис. 3 рассмотрен принцип работы камеры МИК для регистрации нейтронного излучения получаемого на нейтронных генераторах. Камера МИК позволяет регистрировать высокоэнергетические нейтроны, которые имеют энергию в диапазоне 10—100 МэВ. Нейтронный генератор, средняя энергия которого равна 14 МэВ при интенсивности 10^{11} нейтронов на один сантиметр квадратный за

секунду, позволяет хорошо регистрировать нейтроны камерой МИК. Несмотря на то, что в отличие от узкого карандашного пучка протонов ускорителя «Прометеус», где под спотом пучка понималась его доля от всего выпуска пучка протонов, камера МИК, для применения на нейтронном пучке, сохранила все его основные принципы.

После выпуска импульса нейтронов из НГ направление пучка формируется специальной многослойной защитой, которая будет рассмотрена ниже. Угловые размеры пучка подбираются с учетом размеров камеры МИК. Камера состоит из двух плоскостей находящихся близко друг к дру-

гу — это плоскость интегрирующих электродов и плоскость сенсорных ячеек. Размеры интегрирующих электродов и сенсорных ячеек совпадают. Если за данный условный спот нейтронный пучок с каким то своим профилем прошел через сенсорную ячейку, например № 3, то весь этот спот пройдет, также и через интегрирующий электрод № 3. Сигнал с этого электрода № 3 будет проинтегрирован и измерен платой 11плата (11П), с выхода которой поступит на анализатор определения номера сработавшего за данный спот интегрирующего электрода. Данный номер будет передан на аналоговый мультиплексор, который считает импульсы от сенсорной ячейки. Далее эти 16 сигналов поступят на обработку на 16-канальный интегратор профиля пучка — 1плата (1П). Всего у нас в прототипе камеры МИК для нейтронного пучка применяется пять плат 11П.

Прототип камеры МИК-3 состоит из пяти интегрирующих электродов и пяти сенсорных ячеек, что видно из рис. 3. После обработки сигналов на 1П сигналы профиля пучка поступают на 12 — схему контроля обнаружения отклонений (СКОО), где профиль сравнивается с допустимыми значениями. Если профиль удовлетворяет допустимым значе-

ниям, он далее передается на программируемую матрицу (FPGA) 13, а затем поступает на компьютер 14. Триггер на запуск всей установки (15), — поступает в момент поступления импульса пучка от НГ. В работе [14] было подробно описано применение камеры МИК, состоящей из оптического датчика и многоканальной падовой камеры. В настоящей работе оптический датчик в камере МИК заменен на плоскость интегрирующих электродов, которые определяют номер сработавшей сенсорной ячейки. Совместное применение плоскости интегрирующих электродов и плоскости сенсорных ячеек падовой камеры МИК, позволит улучшить конформность нейтронной терапии за счет более точного измерения подводимой дозы нейтронов МАГАТЭ [15].

Принцип работы считывающей электроники камеры МИК

На рис. 4 приведена схема устройства 16-канального зарядовчувствительного усилителя обозначенного как 1П. Усилитель 1П, по заданному алгоритму, обслуживает сенсорные ячейки камеры МИК, которых в прототипе прибора (см. рис. 3) все-

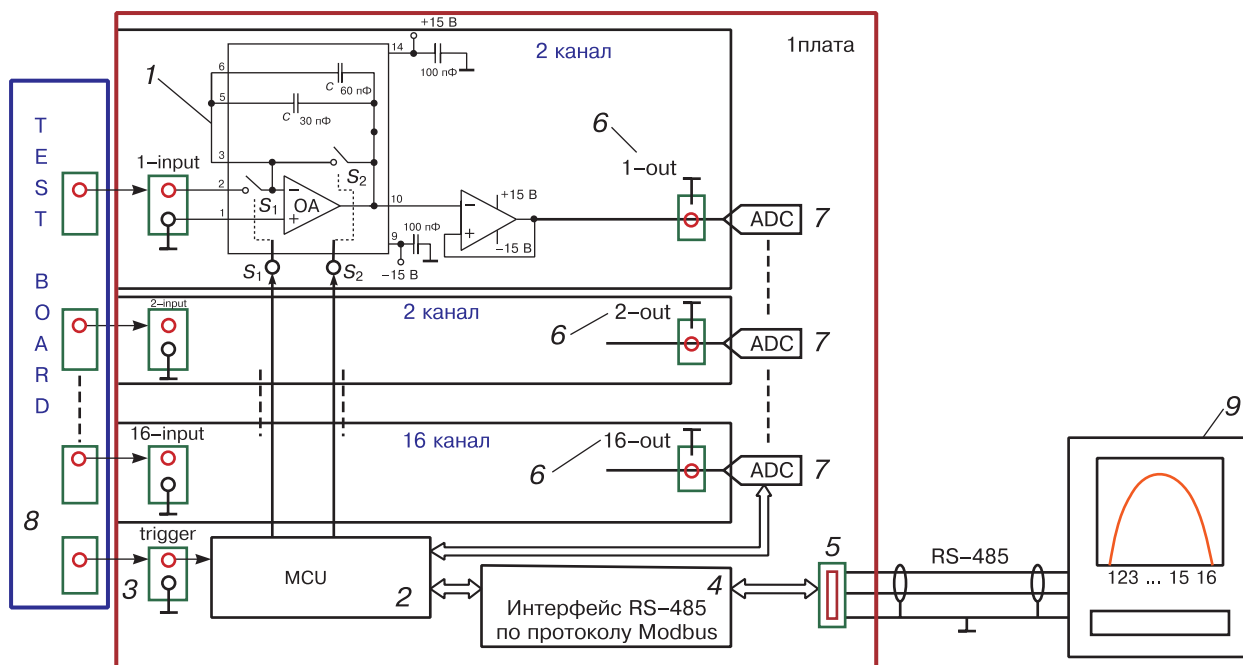


Рис. 4. Схема устройства платы 16-канального зарядовчувствительного усилителя:

1 — принципиальная схема одного канала; 2 — микроконтроллер задающий с помощью сигналов S_1 и S_2 время интегрирования поступающих на вход сигналов; 3 — триггер запускающий плату на интегрирование и считывание обработанной информации в компьютер; 4 — интерфейс для передачи сигналов с 1плата на компьютер; 5 — разъем RS-485 для передачи данных в компьютер; 6 — аналоговые выходы с каждого канала на плате; 7 — ADC-микросхемы на каждом канале оцифровывающие аналоговый сигнал с каждого канала и передающие информацию на компьютер; 8 — тестовая плата имитирующая работу электродов камеры МИК; 9 — компьютер

Fig. 4. Diagram of the device board of a 16-channel charge-sensitive amplifier:

(1) schematic diagram of one channel; (2) microcontroller that sets the integration time of the signals arriving at the input using the signals S_1 and S_2 ; (3) trigger launching the board for integrating and reading the processed information into the computer; (4) interface for transmitting signals from 1 board to a computer; (5) RS-485 connector for data transfer to a computer; (6) analog outputs from each channel on the board; (7) ADC microcircuits on each channel digitizing the analog signal from each channel and transmitting information to the computer; (8) test board simulating the operation of the electrodes of the MIC; (9) computer

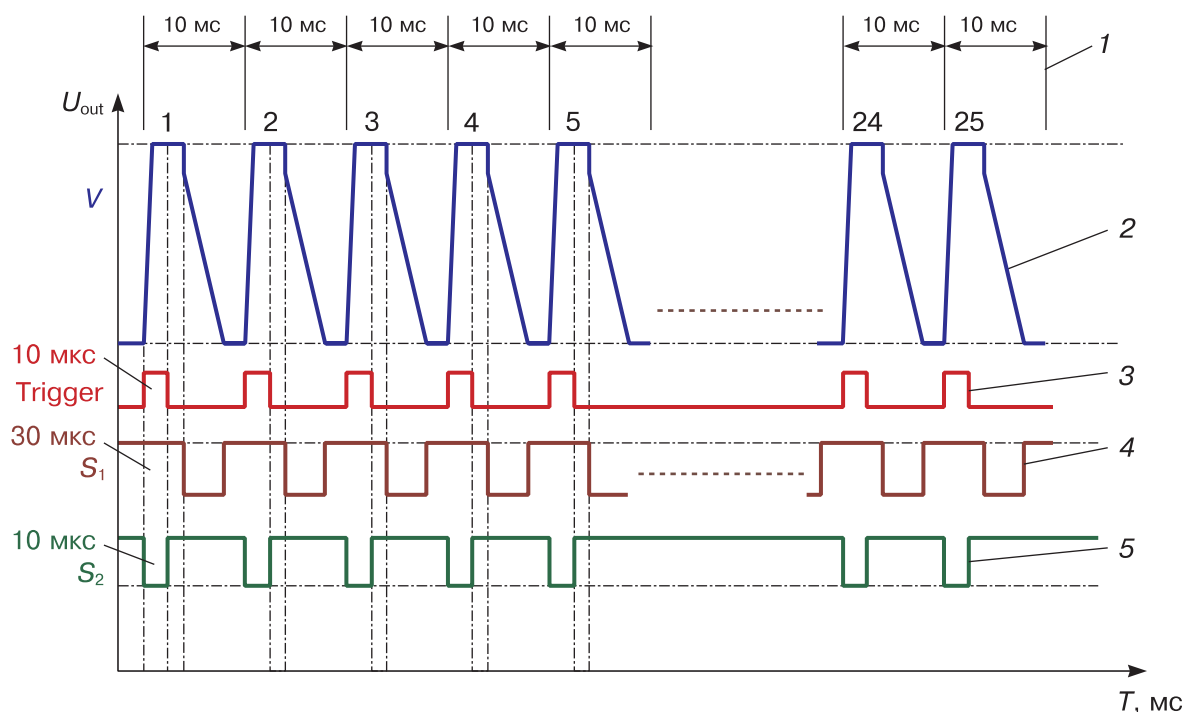


Рис. 5. Временная циклограмма работы 1плата для случая работы с камерой МИК:

1 — время интегрирования каждого канала 1плата составляла 10 мс; 2 — напряжение выходного аналогового сигнала во время интегрирования; 3 — триггерный сигнал длительностью 10 мкс и амплитудой +4 В; 4 — положительный сигнал S_1 длительностью 30 мкс подаваемый на интегрирующий операционный усилитель; 5 — отрицательный сигнал S_2 подаваемый на интегрирующий операционный усилитель

Fig. 5. Temporary cyclogram of work 1 board for the case of working with the MIC:

(1) integration time of each channel 1 board was 10 ms; (2) voltage of the output analog signal during integration; (3) trigger signal with a duration of 10 μ s and an amplitude of +4 V; (4) positive signal S_1 with a duration of 30 μ s applied to the integrating operational amplifier; (5) negative signal S_2 applied to the integrating operational amplifier

го 5 штук. Из рис. 4 видно, что в основе каждого канала лежит прецизионный зарядочувствительный усилитель с формирователем, динамический диапазон которого на входе составляет по току от 5 до 500 пА. Время интегрирования на 1П для всех каналов задается программой в микроконтроллере — MCU (2), и для работы со сканирующим пучком в прототипе камеры МИК составляет 10 мс.

Считывание с каждого канала профиля пучка происходит по протоколу Modbus по интерфейсу RS-485. На 1П применяются 12-разрядные ADC-преобразователи, преобразующие аналоговые сигналы поступающие с выхода каждого канала на схему ADC.

На рис. 5 приводится временная циклограмма поясняющая характеристики работы 1П для случая работы с камерой МИК (см. рис. 3).

Установка на рис. 5 работает со сканирующим пучком, при котором время сканирования одной сенсорной ячейки составляет 10 мс. Далее следует последовательный переход к облучению следующей сенсорной ячейки. Для случая работы нашей установки на рис. 5, мы проинтегрируем всего 5 импульсов 2 выходного напряжения изображенных на рис. 5. Каждый импульс напряжения 2 на рис. 5 это проинтегрированные сигналы с одного из интегрирующих электродов камеры МИК, за условный спот нейтронного пучка за время 10 мс.

На рис. 6 приведены результаты тестирования 1П, при которых со специальной тестовой платы подавались ослабленные сигналы на 16 входов 1П и измерялись аналоговые сигналы на выходе платы 1П. При этих испытаниях частота подачи триггерного сигнала и условия тестирования не совпадали параметрам работы установки на рис. 3 и параметрам циклограммы на рис. 5.

Применение камеры МИК с кольцевыми датчиками в нейтронной терапии на пучках быстрых нейтронов

Выше был представлен расчет, распределения дозы при прохождении высокоэнергетических нейтронов через трехслойную композиционную защиту на основе трех компонент — воды, титана и вольфрама. Данную защиту предполагается использовать при конструировании нейтронного канала на основе НГ-24. За аналог защиты взят патент [16] и работа [17].

Основной целью расчетов было максимальное возможное уменьшение габаритов расстояния источник—пациент (РИП). В процессе расчетов РИП получился равен 31 см. Для дистанционной терапии обычно используются нейтроны с энергией 10—30 МэВ. Интенсивность которых составляет около $(2-5) \cdot 10^{12}$ нейтрон/(см² · с).

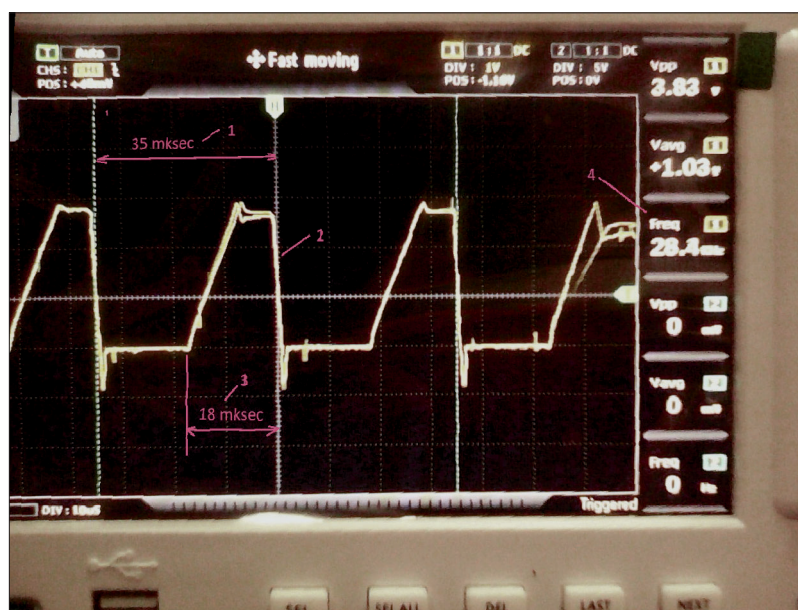


Рис. 6. Изображение выходного аналогового сигнала с одного из каналов 16-канальной 1плата:

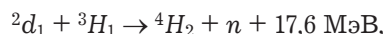
1 — цикл подачи триггерного сигнала на 1плата составлял около 35 мкс; 2 — форма аналогового выходного сигнала;

3 — длительность по основанию выходного сигнала; 4 — частота подачи триггерного сигнала на 1плата 28,4 кГц

Fig. 6. Image of the output analog signal from one of the channels of the 16-channel 1 board:

(1) cycle of applying a trigger signal to 1 board was about 35 μs; (2) form of the analog output signal; (3) duration on the basis of the output signal; (4) frequency of the trigger signal on 1 board 28.4 kHz

В D—T-генераторах в реакции:



получают поток моноэнергетических нейтронов с энергией 14—15 МэВ.

Глубинное распределение поглощенной дозы в ткани для этих энергий быстрых нейтронов аналогично высоковольтному рентгеновскому излучению, половинная доза расположена в диапазоне 8—15 см, при расстоянии от РИП 1—1,5 м. Использование таких источников позволяет лечить глубокозалегающие опухоли.

В ВНИИА им. Н.Л. Духова (Москва) был разработан портативный генератор НГ-24 — источник нейтронов с энергией 14,1 МэВ с использованием ядерной реакции $^3T(d,n)^4He$ интенсивностью $\sim 10^{11}$ нейтрон/с для лучевой терапии. Известные крупногабаритные (стационарные) источники нейтронов с энергией 14 МэВ имеют выход нейтронов из мишени больше, чем у генератора НГ-24 в 15 раз.

Для удовлетворения терапевтических требований с источником нейтронов НГ-24 к мощности дозы на объект 8 сГр/мин необходимо расстояние РИП максимально уменьшать. Это требование было выполнено за счет принятия нового технического решения по применению защиты описанной выше. Предлагается заменить дорогостоящие материалы, формирующие нейтронный канал — материалы А, Б и В из работы [16, 17], на наши материалы, — воду, тиваробор [2] и вольфрам. Для работы на узком сканирующем протонном пучке ускорителя «Прометеус» удобно применять пря-

моугольную систему координат и прямоугольные интегральные электроды и сенсорные ячейки (см. рис. 3). При переходе к формированию нейтронного канала (рис. 7), где пучок симметричен относительно оси z и достаточно широкий (чуть менее на полувисоте выходного отверстия канала — 4 см), удобно перейти к цилиндрической системе координат. Амбиентная доза H_{10} на выходе канала спадает симметрично с удалением от оси z. Кроме того предлагается конструкцию интегрирующих электродов и сенсорных ячеек выполнить в виде колец, симметричных относительно оси z.

Как видно из рис. 7 защита состоит из основной защиты 2 и дополнительной 3. Дополнительная защита состоит из тиваробора и вольфрама. Она служит для выравнивания (уменьшения) дозы в районе колец камеры МИК с номерами от 6 до 11. Чтобы уменьшить дозу в направлении здоровых органов в пациента, лучи исходящие от источника проходят через защиту перед выходом к мишени пациента или детектора ЦДПИ. Таким образом, происходит плавный переход от 100 % дозы в канале к области колец, где доза проходит через клиническое значение d_{80} и далее идет спад дозы до клинического значения 20 %.

Проведенные расчеты программой FLUKA [12, 13] показали хорошее ослабление для высокоэнергетических нейтронов и гамма-квантов в диапазоне энергий 14 МэВ. Расчеты показали, что при длине РИП равным 31 см канал на рис. 7 обеспечивает дозу в районе мишени равную 8 сГр/мин, при интенсивности от НГ-24 равным $1,5 \cdot 10^{11}$ нейтрон/с, что является удовлетвори-

ным согласно рекомендациям МАГАТЭ [15]. Новое техническое решение конструкции, где камера МИК располагается вплотную после дополнительной защитой в виде трех конусов из материалов 5 и 6 позволяет сформировать малогабаритный нейтронный канал от нейтронного генератора НГ-24.

Камера МИК для нейтронного канала выполнена в виде диска, диаметр которого перекрывает выход из канала и всю защиту на выходе из него. Внутренняя часть МИК совпадающая с выходным отверстием канала имеет на поверхности колец сенсорные ячейки выполненные в виде стрипов расположенных симметрично на кольцах. Пучок нейтронов проходящий через выходное отверстие канала диаметром 4 см ориентирован на пациента или детектор ЦДПИ [12]. Основная техническая сущность данной конструкции, это совместная работа канала и камеры МИК, в которую полностью уместается весь поток условных спотов нейтронного пучка. Камера МИК за весь так называемый условный выпуск (импульс из НГ-24) позволяет контролировать профиль пучка нейтронов падающий на мишень 10 (см. рис. 7). Для исследования распределения дозных полей может быть исполь-

зован детектор ЦДПИ с водным фантомом 10 размерами $30 \times 30 \times 30 \text{ см}^3$ [11]. Для защиты пациента от рассеянного излучения генератор сверху окружен борированным полиэтиленом 13. Камера МИК в предложенном варианте исполнения с сенсорными ячейками, заполняющими кольцевые электроды, может работать также на сканирующем «карандашном» пучке ускорителя «Прометеус».

Заключение

Проведены теоретические расчеты трехслойной защиты от вторичного ортогонального нейтронного излучения для защиты детектора ЦДПИ, в виде так называемого «кувшина».

Предложен вариант многослойной композиционной теневой защиты для терапевтического канала на нейтронном генераторе НГ-24, на основе варианта рассчитанного для детектора ЦДПИ.

Приведен вариант прототипа конструкции камеры МИК для дозиметрии на медицинских источниках нейтронного излучения.

Приведены результаты испытания электронного тракта камеры МИК. Интегральные электро-

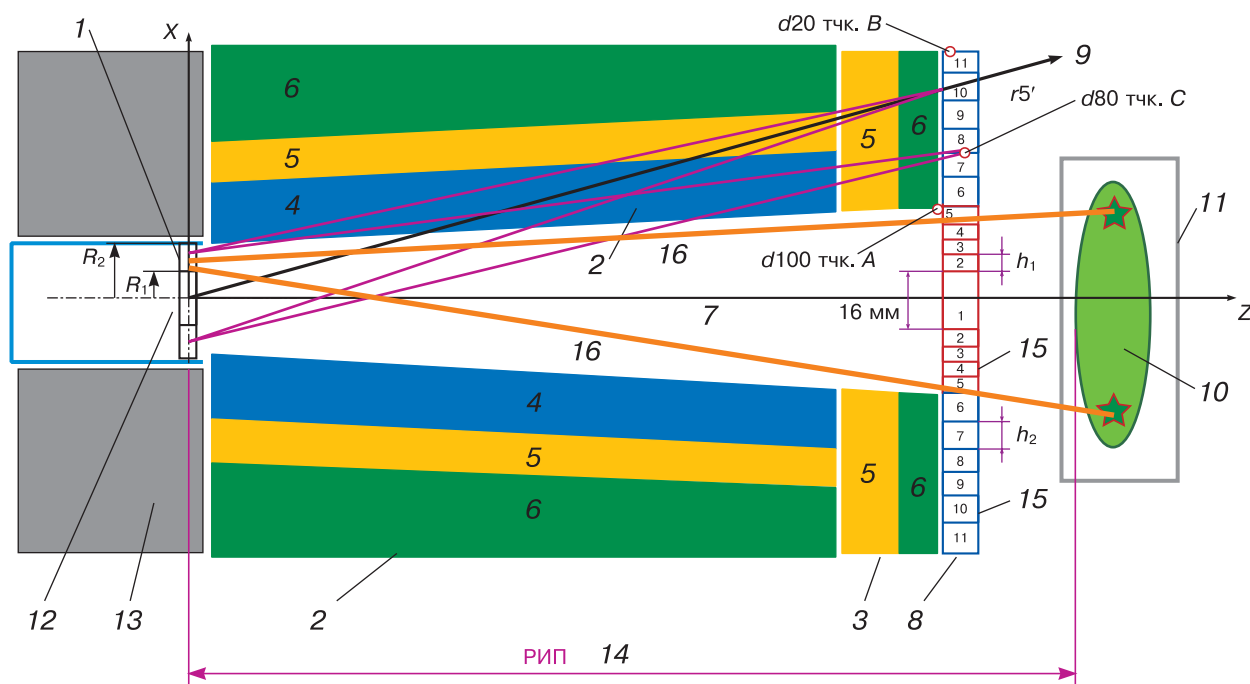


Рис. 7. Конструкция нейтронного канала для расчета трехслойной защиты от нейтронов:

1 — источник нейтронов НГ-24; 2 — основная защита из материалов 4, 5 и 6; 3 — дополнительная защита из материалов 5 и 6; 4 — вода; 5 — тиваробор; 6 — вольфрам; 7 — нейтронный канал; 8 — нейтронный детектор в применении камеры МИК с сенсорными ячейками в виде диска 1 и колец 2—5 с высотой кольца $h_1 = 4$ мм, кольца 6—11 имеют высоту $h_2 = 12$ мм; 9 — ось r_5' расположенная в плоскости xz , относительно которой проводился расчет программой FLUKA; 10 — облучаемая нейтронным пучком мишень (или водный фантом в детекторе ЦДПИ); 11 — детектор ЦДПИ; 12 — источник нейтронов с радиусом R_1 и R_2 ; 13 — борированный полиэтилен; 14 — расстояние источник пациент РИП; 15 — кольцевые электроды с сенсорными ячейками камеры МИК; 16 — условные споты нейтронного пучка направленные на мишень

Fig. 7. Design of the neutron channel for calculating three-layer neutron protection:

(1) source of neutrons NG-24; (2) main protection of material 4 (H_2O), 5 (tivarobor) and 6 (W); (3) additional protection of material 5 and 6; (7) neutron channel; (8) neutron the detector in the use of a MIC with sensor cells in the form of a disk 1 and rings 2—5 with a ring height $h_1 = 4$ mm, rings 6—11 have a height $h_2 = 12$ mm; (9) axis $r5'$ located in the xz plane, relative to which the FLUKA program was calculated; (10) target irradiated by a neutron beam (or a water phantom in CDPI detector); (11) CDPI detector; (12) neutron source with radius R_1 and R_2 ; (13) borinated polyethylene; (14) distance source patient RIP; (15) ring electrodes with sensor cells of the MIC; (16) conditional neutron beam spots aimed at the target

ды камеры МИК и ее сенсорные ячейки выполнены по новой технологии с конструкцией в виде дисков с расположенными на них сенсорными ячейками. Переход на эту цилиндрическую конструкцию существенно упростит конструкцию для съема информации с сенсорных ячеек, как для нейтронной, так и для протонной терапии.

Применение новой многослойной композиционной защиты от нейтронов и камеры МИК позволит

улучшить конформность контроля дозиметрической обстановки на медицинских источниках нейтронного излучения, за счет более точного измерения вторичного потока нейтронов и подводимой дозы к мишени во время сеанса нейтронной терапии с точностью рекомендуемой МАГАТЭ [15]. В случае превышения допустимой дозы пучка нейтронов во время сеанса нейтронной терапии, схема СКОО будет мгновенно отключать источник нейтронов.

Библиографический список

1. Ястребинская А.В., Черкашина Н.И., Матюхин П.В. Радиационно-защитные нанонаполненные полимеры для космических систем. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2015; (12-7): 1191—1194.
2. Малютин Е.В., Сиксин В.В., Щеголев И.Ю. Исследование полимерных материалов модифицированных с использованием карбида бора В₄С, для радиационной защиты. *Авиакосмическая и экологическая медицина*. 2022; 56(1): 86—92. <https://doi.org/10.21687/0233-528X-2022-56-1-86-92>
3. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Lunkova A.A., Musalitin A.M., Danilov V.D., Borisova Yu.V., Boykov A.A., Sudarchikov V.A. Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene and composite materials based on it. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 586(1): S443—S445. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.05.150>
4. Охлопова А.А., Петрова П.Н., Попов С.Н., Слепцова С.А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена. *Российский химический журнал*. 2008; 52(3): 147—152.
5. Патент (РФ) № 2561989С1. Калашкин С.Д., Горшенков М.В., Чердынцев В.В., Гульбин В.Н., Бойков А.А. Радиационно-защитный материал на полимерной основе с повышенными рентгенозащитными и нейтронозащитными свойствами. Заявл. 10.09.2015; опубл. 10.09.2015. <https://patents.google.com/patent/RU2561989C1/ru>
6. Патент (РФ) № 2563650С1. Калашкин С.Д., Горшенков М.В., Чердынцев В.В., Гульбин В.Н., Бойков А.А. Способ получения радиационно-защитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с повышенными радиационнозащитными свойствами. Заявл. 20.09.2015; опубл. 20.09.2015. <https://patents.google.com/patent/RU2563650C1/ru>
7. Wannasri S., Panina S.V., Ivanova L.R., Kornienko L.A., Piriyaon S. Increasing wear resistance of UHMWPE by mechanical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers. *Procedia Engineering*. 2009; 1(1): 67—70. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2009.06.018>
8. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011; 94(11): 3605—3628. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2011.04865.X>
9. Сиксин В.В. Особенности контроля пучка падающими камерами на «теплой жидкости» на ускорителе «Прометейс». *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2021; 48(1): 16—23.
10. Милинчук В.К. Радиационная химия. *Соросовский образовательный журнал*. 2000; (4): 24—29.
11. Siksins V.V., Ryabov V.A., Shemyakov A.E. Bragg peak recording in the target scanning mode by a low-intensity proton beam. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2021; 48(12): 16—21. <https://doi.org/10.3103/S106833562112006X>
12. The official site: FLUKA home. <http://www.fluka.org>
13. Fasso A., Ferrari A., Ranft J., Sala P.R. FLUKA: a multi-particle transport code. 12 October 2005. <https://doi.org/10.2172/877507>
14. Сиксин В.В. Оптический датчик для измерения профиля сканирующего пучка протонов на терапевтическом ускорителе «Прометейс». *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2022; 49(5): 10—21.
15. Определение поглощенной дозы при дистанционной лучевой терапии: Международные практические рекомендации по дозиметрии, основанные на эталонах единицы поглощенной дозы в воде. При поддержке IAEA, WHO, PAHO и ESTRO. МАГАТЭ. *Серия технических докладов № 398. Вена, июнь 2004*. https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/trs398r_web.pdf
16. Патент (РФ) № 2442620С2. Литяев В.М., Ульяненко С.Е., Горбушин Н.Г. Устройство для лучевой терапии быстрыми нейтронами. Заявл. 20.02.2012; опубл. 20.02.2012. <https://patents.google.com/patent/RU2442620C2/en>
17. Литяев В.М., Фёдоров В.В., Соловьёв А.Н., Ульяненко С.Е. Устройство для формирования терапевтических нейтронных полей на базе генератора НГ-24. *Медицинская физика*. 2016; 2(70): 94—100.

References

1. Yastrebinskaya A.V., Cherkashina N.I., Matiukhin P.V. The radiation and protective nanofilled polymers for space systems. *Mezhdunarodnyi Zhurnal Prikladnykh i Fundamental'nykh Issledovaniy*. 2015; (12-7): 1191—1194. (In Russ.)
2. Malyutin E.V., Siksins V.V., Schegolev I.Yu. Testing polymer materials modified with the use of boron carbide B₄C for radiation protection. *Aerospace and Environmental Medicine*. 2022; 56(1): 86—92. (In Russ.). <https://doi.org/10.21687/0233-528X-2022-56-1-86-92>
3. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Lunkova A.A., Musalitin A.M., Danilov V.D., Borisova Yu.V., Boykov A.A., Sudarchikov V.A. Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultrahigh molecular

weight polyethylene and composite materials based on it. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 586(1): S443—S445. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.05.150>

4. Okhlopko A.A., Petrova P.N., Popov S.N., Sleptsova S.A. Tribotechnical polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene. *Russian Chemistry Journal*. 2008; 52(3): 147—152. (In Russ.)

5. Patent (RU) No. 2561989C1. Kaloshkin S.D., Gorshenkov M.V., Cherdyntsev V.V., Gulbin V.N., Boikov A.A. Polymer-based radiation-proof material with high resistance to X-ray and neutron radiation. Appl. 10.09.2015; publ. 10.09.2015. (In Russ.). <https://patents.google.com/patent/RU2561989C1/ru>

6. Patent (RU) No. 2563650C1. Kaloshkin S.D., Gorshenkov M.V., Cherdyntsev V.V., Gulbin V.N., Boikov A.A. Method of producing radiation-protective material based on ultra-high-molecular-weight polyethylene with improved radiation-protective properties. Appl. 20.09.2015; publ. 20.09.2015. (In Russ.). <https://patents.google.com/patent/RU2563650C1/ru>

7. Wannasri S., Panina S.V., Ivanova L.R., Kornienko L.A., Piriayon S. Increasing wear resistance of UHMWPE by mechanical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers. *Procedia Engineering*. 2009; 1(1): 67—70. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2009.06.018>

8. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011; 94(11): 3605—3628. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2011.04865.X>

9. Siksin V.V. Features of beam monitoring by “warm-liquid” pad chambers at the “Prometheus” accelerator. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2021; 48(1): 16—23. (In Russ.)

10. Milinchuk V.K. Radiation chemistry. *International Soros Science Education Program*. 2000; (4): 24—29. (In Russ.)

11. Siksin V.V., Ryabov V.A., Shemyakov A.E. Bragg peak recording in the target scanning mode by a low-intensity proton beam. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2021; 48(12): 16—21. <https://doi.org/10.3103/S106833562112006X>

12. The official site: FLUKA home. <http://www.fluka.org> <http://www.fluka.org>

13. Fasso A., Ferrari A., Ranft J., Sala P.R. FLUKA: a multi-particle transport code. October 12, 2005. <https://doi.org/10.2172/877507>

14. Siksin V.V. Optical sensor for measuring the profile of a scanning proton beam at the “Prometheus” therapeutic accelerator. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2022; 49(5): 10—21. (In Russ.)

15. Absorbed dose determination in external beam therapy: international practice guidelines for dosimetry based on standards for the unit of absorbed dose in water. *Supported by IAEA, WHO, PAHO and ESTRO. IAEA. Technical paper series No. 398. Vienna, June 2004*. (In Russ.). <https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/trs398rweb.pdf>

16. Patent (RU) No. 2442620C2. Lityaev V.M., Ulyanenko S.E., Gorbushin N.G. Device for fast neutrons radiation cancer therapy. Appl. 20.02.2020; publ. 20.02.2020. (In Russ.). <https://patents.google.com/patent/RU2442620C2/en>

17. Lityaev V.M., Fedorov V.V., Solovyev A.N., Ulyanenko S.E. Beam shaper hardware for therapeutic facility based on NG-24 neutron generator. *Medical Physics*. 2016; 2(70): 94—100. (In Russ.)

Информация об авторе / Information about the author

Сиксин Виктор Валентинович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Российская Федерация; e-mail: 11vvp@lbp.salo@inbox.ru

Viktor V. Siksin — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 53 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation; e-mail: 11vvp@lbp.salo@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.09.2022; поступила после доработки 20.09.2022; принята к публикации 22.09.2022
Received 01 September 2022; Revised 20 September 2022; Accepted 22 September 2022

* * *

ПОЗДРАВЛЯЕМ
члена редакционной коллегии журнала
«Известия вузов. Материалы электронной техники»,
зав. лабораторией «Фианит», доктора техн. наук
ЕЛЕНУ ЕВГЕНЬЕВНУ ЛОМОНОВУ
с награждением Медалью Ордена
«За заслуги перед Отечеством» II степени!

Директор ИОФ РАН член-корреспондент РАН Сергей Владимирович Гарнов, заместитель директора по научной работе доктор физико-математических наук Владимир Витальевич Глушков и заведующая лабораторией «Фианит», доктор технических наук Елена Евгеньевна Ломонова Указом Президента Российской Федерации № 290 от 18.05.2022 за большой вклад в развитие науки и многолетнюю добросовестную работу награждены Медалью Ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени!

1 июня 2022 года в Министерстве науки и высшего образования РФ на торжественной церемонии вручения государственных наград и знаков отличия министр науки и высшего образования Валерий Фальков вручил члену-корреспонденту РАН **Сергею Владимировичу Гарнову**, доктору физико-математических наук **Владимиру Витальевичу Глушкову** и доктору технических наук **Елене Евгеньевне Ломоновой** высокие государственные награды.

*Сердечно поздравляем награжденных
с вручением медалей!*



URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/47838/page/1>

