ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

# материалы электронной 4/22 техники

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



#### Учредитель:

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

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 4(95).

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 14.01.2023. Формат 60×90/8. Печать офсетная. Заказ № 16477. 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 (ШИ № ФС 77–59522 от 23.10.2014), предыдущее свидетельство № 016108 от 15.05.1997 (Минпечати РФ).

Редактор М. И. Воронова Корректор А. В. Щемерова Верстка А. А. Космынина Главный редактор ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ, д–р физ.–мат. наук, проф. (АО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Москва, Россия)

Заместители главного редактора КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.–мат. наук, КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д–р физ.–мат. наук, проф. (НИТУ МИСИС, Москва, Россия)

> **Ответственный секретарь редакции** Космынина Арина Александровна

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия) Асеев А. Л., акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия) Барберо А., д-р биологии (Институт ядерных исследований, Мехико, Мексика) Бдикин И. К., д-р физ.-мат. наук (Университет Авейро, Авейро, Португалия) Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ МИСИС, Москва, Россия) Васкес Л., проф., д-р физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания) Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф. (ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия) Гуляев Ю.В., акад. РАН (ИРЭ РАН, Москва, Россия) **Двуреченский А. В.,** проф., член-корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия) Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ МИСИС, Москва, Россия) Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ МИСИС, Москва, Россия) Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. (НИТУ МИСИС, Москва, Россия) Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук (НИТУ МИСИС, Москва, Россия) Литовченко В. Г., акад. УК АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина) Ломонова Е. Е., д-р техн. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия) Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан) Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания) Пенг Х. Х., проф. (Чжэцзянский университет, Ханчжоу, Китай) Петров А. В., канд. физ.-мат. наук (НПЦ НАНБ по материаловедению», Минск, Беларусь) Сафаралиев Г.К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия) Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия) Солнышкин А. В., д-р физ.-мат. наук, проф. (ТГУ, Тверь, Россия) Табачкова Н. Ю., канд. физ.-мат. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия) Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия) Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь) Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания) Чаплыгин Ю. А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия) Шварцбург А. Б., д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия) Щербачев К. Д., канд. физ.-мат. наук (XRD Eigenmann GmbH, Шнайттах, Германия)

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

> © «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2022 © НИТУ МИСИС, 2022

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

# Materials of Vol. 25 Electronics 4/22 Engineering

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

> Deputy Editor-in-Chief Dmitry A. Kiselev, PhD, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISIS

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

Assistant Editor

Arina A. Kosmynina

#### EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,
- Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia
- A. L. Aseev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia
- I. K. Bdikin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Aveiro Institute of Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, Aveiro, Portugal
- V. T. Bublik, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia
- Yu. A. Chaplygin, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia
- A. V. Dvurechenskii, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk. Russia
- A. K. Fedotov, Prof., Belarusian State University, Department of Energy Physics, Minsk, Belarus
- Yu. V. Gulyaev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia
- A. Heredia–Barbero, PhD, Dr. (Biol.), Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, Mexico City, Mexico
- **B. Hernando,** Prof., Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain
- S. D. Kaloshkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia
- 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., *loffe Physico–*
- Technical Institute, Saint Petersburg, Russia

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

elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2022, vol. 25, no. 4

OF SCIENCE

AND TECHNOLOGY

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

Izvestiya vuzov. Materialy

National University of Science

and Technology «MISIS»

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

Founders:

«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



Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022, том 25, № 4

# СОДЕРЖАНИЕ

#### Н. П. Борознина, И. В. Запороцкова, П. А. Запороцков, Л. В. Кожитов, Д. Р. Ерофеев

#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

#### И. В. Матюшкин, О. А. Тельминов, А. Н. Михайлов

Учет тепловыделения в малых объемах вещества
на примере роста микростержней ZnO: поиск методики моделирования
П. А. Сеченых
Математическое моделирование метрических параметров ГПУ металлов
А. Ю. Морозов, К. К. Абгарян, Д. Л. Ревизников
Имитационное моделирование аналоговой импульсной нейронной сети
на основе мемристорного кроссбара с использованием параллельных
вычислительных технологий
А. А. Зацаринный, Ю. А. Степченков, Ю. Г. Дьяченко, Ю. В. Рождественский, Л. П. Плеханов
Отказоустойчивые самосинхронные схемы
М. О. Лисниченко, С. И. Протасов
Сжатие квантового контура для моделирования пространственной структуры белка
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
Л. В. Тарала, А. А. Кравцов, О. М. Чапура, В. А. Тарала, Д. С. Вакалов, Ф. Ф. Малявин, С. В. Кузнецов, В. А. Лапин, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова Влияние условий вакуумного спекания на свойства люминесцентной керамики Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : Се312
С. Н. Князев, А. В. Кудря, Н. Ю. Комаровский, Ю. Н. Пархоменко, Е. В. Молодцова, В. В. Ющук

#### Список статей, опубликованных в 2022 году ...... 337

# На обложке — Микрофотография Микрофотография керамического порошка $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ (предоставлено авторами статьи «Влияние условий вакуумного спекания на свойства люминесцентной

керамики Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Ce» (Л. В. Тарала, А. А. Кравцов, О. М. Чапура, В. А. Тарала, Д. С. Вакалов, Ф. Ф. Малявин, С. В. Кузнецов, В. А. Лапин, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова), С. 312—322)

### ISSN 1609-3577 (print), ISSN 2413-6387 (online) Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2022, vol. 25, no. 4

### CONTENTS

N. P. Boroznina, I. V. Zaporotskova, P. A. Zaporotskov, L. V. Kozhitov, D. B. Erofeev	
Studies of the interaction of modified nitro group boronitride nanotubes	
with gas-phase carbon-containing molecules to create sensor devices	70
MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS	
I. V. Matyushkin, O. A. Telminov, A. N. Mikhaylov Accounting for heat release in small volumes of matter on the example of the growth of ZnO micro-rods: search for a modeling technique	82
<b>P. A. Sechenykh</b> Mathematical modeling of the metrical parameters of hexagonal close–packed metalls	:87
<b>A. Yu. Morozov, K. K. Abgaryan, D. L. Reviznikov</b> Simulation modeling of an analog impulse neural network based on a memristor crossbar using parallel computing technologies	:97
A. A. Zatsarinny, Yu. A. Stepchenkov, Yu. G. Diachenko, Yu. V. Rogdestvenski, L. P. Plekhanov Fault-tolerant selt-timed circuits	04
	04
M. O. Lisnchenko, S. I. Protasov Protein folding quantum circuit quantum circuit for bio material modelling compression	11
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY	
L. V. Tarala, A. A. Kravtsov, O. M. Chapura, V. A. Tarala, D. S. Vakalov, F. F. Malyavin, S. V. Kuznetsov, V. A. Lapin, L. V. Kozhitov, A. V. Popkova Effect of vacuum sintering conditions on the properties of Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : Ce luminescent ceramics	22
S. N. Knyazev, A. V. Kudrya, N. Yu. Komarovskiy, Yu. N. Parkhomenko, E. V. Molodtsova, V. V. Yushchuk Methods of dislocation structure characterization	
in <i>A</i> <sup>III</sup> <i>B</i> <sup>V</sup> semiconductor single crystals	36
List of publications for 2022337—3	38

УДК 620.22

# Исследования взаимодействия модифицированных нитрогруппой боронитридных нанотрубок с газофазными углеродосодержащими молекулами для создания сенсорных устройств

© 2022 г. Н. П. Борознина<sup>1,</sup>,, И. В. Запороцкова<sup>1</sup>, П. А. Запороцков<sup>1</sup>, Л. В. Кожитов<sup>2</sup>, Д. Р. Ерофеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация

⊠Автор для переписки: natalya.boroznina@volsu.ru

**Аннотация.** В последнее время экологическая ситуация в мире повсеместно ухудшается и возникает необходимость поиска новых эффективных средств обнаружения вредных веществ в воздухе. С каждым годом растет содержание углекислого газа в воздухе, что в итоге может повлечь за собой ухудшение состояния здоровья людей. Для своевременной фиксации повышения уровня газа в настоящее время используют сенсорные устройства различного типа. В качестве активного материала такого сенсора могут быть использованы современные уникальные материалы — нанотрубки, которые, благодаря своим сорбционных свойствам, способны определять наличие вредных примесей в воздушном пространстве помещений. Также можно использовать подобные сенсоры в качестве детекторов некоторых заболеваний человека по анализу выдыхаемого воздуха, что делает возможным их применение в медицине. Представлены результаты теоретического исследования сорбционного взаимодействия модифицированных боронитридных нанотрубок с молекулами углекислого газа и ацетона, полученные с использованием квантово–химического метода DFT, которые доказывают возможность применения этого вида нанотрубок в качестве материала датчиков сенсорных устройств.

**Ключевые слова:** боронитридные нанотрубки, краевое модифицирование, функциональная нитрогруппа, сенсорная активность, сорбционные свойства, газофазные молекулы, углекислый газ, ацетон

**Для цитирования:** Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Запороцков П.А., Кожитов Л.В., Ерофеев Д.Р. Исследования взаимодействия модифицированных нитрогруппой боронитридных нанотрубок с газофазными углеродосодержащими молекулами для создания сенсорных устройств. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(4): 261—270. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-261-270

<sup>© 2022</sup> 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.

# Studies of the interaction of modified nitro group boronitride nanotubes with gas-phase carbon-containing molecules to create sensor devices

N. P. Boroznina<sup>1,</sup>,, I. V. Zaporotskova<sup>1</sup>, P. A. Zaporotskov<sup>1</sup>, L. V. Kozhitov<sup>2</sup>, D. R. Erofeev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation

<sup>2</sup> National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

Corresponding author: natalya.boroznina@volsu.ru

**Abstract.** Recently, the environmental situation in the world has been deteriorating everywhere and there is a need to find new effective means of detecting harmful substances in the air. Every year, the content of carbon dioxide in the air is growing, which in the end can lead to a deterioration in the health of people. Various types of sensor devices are currently used to timely fix the increase in the gas level. As the active material of such a sensor, modern unique materials can be used – nanotubes, which, due to their sorption properties, are able to detect the presence of harmful impurities in the air space of the premises. It is also possible to use such sensors as detectors of some human diseases by analyzing exhaled air, which makes their use in medicine possible. The results of a theoretical study of the sorption interaction of modified boronitride nanotubes with molecules of carbon dioxide and acetone, obtained using the quantum–chemical DFT method, are presented, which prove the possibility of using this type of nanotubes as a sensor material for sensor devices.

**Keywords:** boron–nitride nanotubes, edge modification, functional nitro group, sensor activity, sorption properties, gas–phase molecules, carbon dioxide, acetone

**For citation:** Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A., Kozhitov L.V., Erofeev D.R. Studies of the interaction of modified nitro group boronitride nanotubes with gas–phase carbon–containing molecules to create sensor devices. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(4): 261–270. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-261-270

#### Введение

В настоящее время применение нанотрубок в качестве элементов нанодатчиков сенсорных устройств быстро растет благодаря их уникальным сорбционным свойствам. Такие системы особенно востребованы в экологии, биологических и медицинских отраслях. Био- и наносенсоры используются для диагностики и лечения некоторых заболеваний, контроля состояния окружающей среды. Ученые, занимающиеся исследованиями в области био-и нанотехнологий, пытаются добиться новых успехов в области прогнозирования и лечения заболеваний, охраны окружающей среды. Авторы работы предложили ультразвуковые датчики для контроля технологических процессов и химического анализа. Микрокантилеверные датчики были изучены в работе [2], исследовалось влияние демпфирования, поверхностных напряжений и массового нагружения. Результаты механического резонансного исследования биологического детектора представлены в работе [3]. Авторы работы [3] показали, что иммуноспецифическим биологическим детектором является механический генератор с микроразмерным кантилевером из нитрида кремния. Исследовано влияние плотности атомов газа, размера нанотрубки и различных граничных условий на чувствительность однослойных углеродных нанотрубок.

В последнее время нанотехнологии активно изучают и используют нанотрубки на основе нитрида бора (боронитридные нанотрубки, **БННТ**) из-за ярко выраженных новых физических, химических, электрических и механических свойств, отличающих их от углеродных нанотрубок [4—11]. В работе [12] изучали БННТ в качестве инновационного наноустройства для решения проблем наномедицины. Авторы работы [13] исследовали колебательное поведение и нарушение симметрии БННТ. В другом исследовании [14] рассматривали изменение частотного сдвига в БННТ при возможном использовании их в бионаносенсорах. Также исследовали вибрацию при бионанозондировании различных бактерий и вирусов при использовании одностенных БННТ типов «кресло» и «зигзаг» [15—19]. В работе [20] было предложено всестороннее исследование одностенных БННТ как бионаносенсоров.

В современном мире особенно важно здоровье людей, а с каждым годом содержание углекислого газа в воздухе растет. Это влечет за собой многие негативные последствия для организма, такие как слабость, сонливость, головные боли, проблемы с концентрацией внимания и др. Остро стоит проблема определения наличия вредных газов в помещениях различного назначения. Для этого могут быть использованы высокотехнологичные датчики, способные реагировать даже на микроколичества вредных веществ (например, в палатах интенсивной терапии). Ухудшение экологии влияет и на развитие многих заболеваний человека. Анализ дыхания человека может потенциально обеспечить неинвазивное средство для оценки состояния здоровья. Ограниченное количество летучих органических соединений в выдыхаемом человеком воздухе коррелирует с наличием специфических заболеваний. Эти соединения могут фактически рассматриваться как маркеры заболеваний, поэтому и требуется их селективное обнаружение. Поскольку предлагаемая технология предполагает создание датчиков с высокой селективностью, то при анализе дыхания человека будет возможно выборочное определение выдыхаемых компонентов для точного установления наличия или отсутствия заболевания. И для этих целей также возможно использование нанотрубок с выдающимися сорбционными свойствами.

Использование боросодержащих нанотрубок позволит решить ещё одну проблему развития технологий. Это — проблема энергосбережения и энергоэффективности новых производств и используемого оборудования. В настоящее время для выполнения названных задач во всех областях используется довольно сложное энергозатратное оборудование (различные газоанализаторы, спектральные приборы и т. п.) [21-23]. Применение высокочувствительных и энергоэффективных сенсоров на основе нанотубулярных структур для обеспечения экологического мониторинга, определения источников промышленных выбросов и наличия соединений-маркеров заболеваний в физиологических средах человека и тому подобное является одним из способов улучшения качества жизни человека.

Таким образом, можно утверждать, что необходимы новые исследования боронитридных наноматериалов, которые могут быть использованы в качестве активных элементов для создания высокоэффективных энергосберегающих хеморезистивных сенсорных датчиков для анализа воздуха. Это чрезвычайно актуально как для развития персонализированной медицины, так и для нужд экологии в целом.

Как известно, модифицирование углеродных и бороуглеродных нанотрубок функциональными группами приводит к созданию эффективных сенсорных систем [24-26]. Поэтому можно предположить, что модифицирование границ боронитридных нанотрубок также приведет к улучшению сорбционных свойств последних. В работе теоретически исследована возможность граничного модифицирования одностенной боронитридной нанотрубки нитрогруппой, определены сорбционные и сенсорные особенности получившейся системы в отношении вредных для здоровья человека газов, таких как углекислый газ, а также в отношении ацетона для определения наличия заболевания человека на ранней стадии развития болезни. Данные исследования могут лечь в основу создания высокоточных сенсоров для определения заболеваний человека, а также для датчиков, проводящих контроль качества воздуха в помещениях бытового и промышленного назначения. Выбор нитрогруппы NO<sub>2</sub> обусловлен тем, что такая функциональная группа является сильным электроноакцептором, так как обладает отрицательным индуктивным и мезомерным эффектами («стягивает» на себя электронную плотность), что оказывает положительное влияние процессы присоединения молекул к общей системе БННТ—NO<sub>2</sub>. Эти исследования и связанные с ними возможные усовершенствования сенсорных устройств путем использования новых активных материалов помогут найти полезные и практические способы продвижения общих знаний о бионанодатчиках в медицинских приложениях и экологии.

#### Методология

Одним из наиболее апробированных и достоверных методов проведения модельных экспериментов и квантово-химических расчетов в настоящее время является теория функционала плотности (ТФП, или **DFT** — *Density Functional Theory*) [27]. В ее основе лежит уравнение Кона— Шэма. Кратко рассмотрим основные этапы его вывода. Первым этапом является определение вида функционала для средней энергии:

$$\begin{split} E[n] &= \langle \Psi[n] | (\widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V}_{ext}) | \Psi[n] \rangle = \\ &= T + U + V_{ext} = \\ &= T_S + V_H + V_{ext} + (T - T_S + U - V_H), \end{split}$$
(1)

где E[n] — полная энергия входящих в систему электронов;  $\Psi[n]$  — варьирование волновой функции  $\Psi$  по функционалу, имеющему зависимость от волновой функции; T — кинетическая энергия взаимодействующих частиц;  $T_S$  — кинетическая энергия свободных частиц;  $V_{\text{ext}}$  — внешний потенциал; U — энергия кулоновского взаимодействия;  $V_H$  — энергия Хартри.

Последний член в выражении (1) отвечает за вклад обменно-корреляционной энергии:

$$V_{XC} = (T - T_S + U - V_H).$$
(2)

В выражение (2) входят четыре члена, попарная разность которых в сумме дает указанное значение энергии. Первая разность — между кинетическими энергиями взаимодействующих и свободных частиц, а вторая — между энергиями кулоновского взаимодействия и Хартри.

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

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{XC}[n].$$
(3)

В уравнении (3)  $T_S[n]$  — соответствует кинетической энергии свободных электронов с плотностью n(r);  $V_H[n]$  — энергия Хартри свободных электронов с плотностью n(r);  $V_{\text{ext}}[n]$  — внешний потенциал свободных электронов с плотностью n(r);  $V_{XC}[n]$  — вклад обменно-корреляционной энергии свободных электронов с плотностью n(r).

Для проведения варьирования зададим соответствующие соотношения:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} + \left\{ \frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \right\} \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = 0 , \qquad (4)$$

$$\frac{\delta T_{S}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^{2} \Psi_{i\sigma}(r), \quad \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \Psi_{i\sigma}(r).$$
(5)

Введение множителя Лагранжа (ε<sub>і</sub>, задает условие нормировки. Учитывая все проведенные выше операции, можем записать уравнение Кона—Шэма:

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

где *v*<sub>*KS*</sub>(*r*) — энергия Кона—Шема для одной частицы.

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

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

$$v_{H}(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|},$$
$$v_{XC}(r) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)},$$
$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^{2}.$$

В данных выражениях  $v_H(r)$  — энергия Хартри для одной частицы;  $v_{XC}(r)$  — вклад обменно-корреляционной энергии для одной частицы; n(r) электронная плотность основного состояния.

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

#### Исследование сорбционного и сенсорного взаимодействия системы БННТ—NO<sub>2</sub> с молекулой углекислого газа

Было выполнено моделирование процесса модифицирования одной из границ однослойной БННТ типа zig-zag (6,0) нитрогруппой. Функциональная группа пошагово (с шагом 0,01 нм) приближалась к атому бора открытой границы кластера нанотрубки, содержащего 96 атомов бора и азота, взятых в равных количествах, ориентируясь атомом азота N. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Установлено, что нитрогруппа присоединилась к границе нанотрубки под углом 173,4°. Длина связи В—N между группой и БННТ составила 0,14 нм. Анализ зарядового распределения в системе установил, что электронная плотность сконцентрировалась на атоме азота нитрогруппы. Заряд на атоме N оказался равен -0,03, а на атоме бора нанотрубки +0,026.

Далее исследовалось сорбционное взаимодействие между получившейся наносистемой «БННТ — нитрогруппа» и молекулой углекислого газа CO<sub>2</sub> (рис. 1). Молекула пошагово приближалась к атому кислорода группы, ориентируя атомом О к нему.

В результате расчетов была построена зависимость энергии взаимодействия от расстояния между молекулой CO<sub>2</sub> и модифицированной нанотубулярной системой БННТ—NO<sub>2</sub> (рис. 2). Анализ кривой установил факт реализации сорбционного взаимодействия между боронитридной наносистемой и молекулой углекислого газа, причем первый минимум энергии находится на расстоянии 0,3 нм, соответствующая энергия сорбционного взаимодействия составляет -0,75 эВ. При дальнейшем приближении молекула может преодолеть не-



Рис. 1. Модель взаимодействия модифицированной нитрогруппой БННТ с молекулой углекислого газа Fig. 1. Model of the interaction of a boronitride nanotube modified with a nitro group with a carbon dioxide molecule



Рис. 2. График зависимости энергии сорбционного взаимодействия модифицированной боронитридной системы БННТ—NO<sub>2</sub> с молекулой углекислого газа от расстояния между молекулой CO<sub>2</sub> и атомом кислорода функциональной группы

Fig. 2. Dependence of the sorption interaction energy of the modified BNNT– $NO_2$  boronitride system with a carbon dioxide molecule on the distance between the  $CO_2$  molecule and the oxygen atom of the functional group

большой потенциальный барьер высотой 0,004 эВ и оказаться во втором минимуме на расстоянии 0,23 нм. Энергия взаимодействия для этого минимума составила –0,08 эВ. Судя по значениям расстояний, реализуется слабое вандерваальсовое взаимодействие. Далее было выполнено моделирование процесса сканирования виртуальной поверхности, содержащей молекулу углекислого газа CO<sub>2</sub>, для определения чувствительности модифицированной боронитридной наносистемы к присутствию данных молекул. Моделирование процесса сканирования заключалось в пошаговом перемещении молекулы углекислого газа вдоль прямой, проведенной па-



- Рис. 4. Зависимость энергии сенсорного взаимодействия от положения молекулы CO<sub>2</sub> относительно наносистемы БННТ—NO<sub>2</sub>
- Fig. 4. Dependence of the sensor interaction energy on the position of the CO<sub>2</sub> molecule relative to the BNNT–NO<sub>2</sub> nanosystem



Рис. 3. Модель процесса сканирования виртуальной поверхности, содержащей молекулу углекислого газа, системой БННТ—NO<sub>2</sub>.

Стрелка — направление движения молекулы

Fig. 3. Model of the process of scanning a virtual surface containing a carbon dioxide molecule using the BNNT–NO<sub>2</sub> system. The arrow shows the direction of motion of the molecule

#### Основные характеристики сорбционного и сенсорного взаимодействия модифицированной боронитридной нанотрубки с углеродосодержащими газофазными молекулами

Main characteristics of sorption and sensory interaction of a modified boronitride nanotube with carbon– containing gas–phase molecules

Молекула	Расстояние сорбционного взаимодействия, нм	Энергия сорбционного взаимодействия, эВ	Расстояние сенсорного взаимодействия, нм (для положения молекулы под каждым атомом кис- лорода)	Энергия сенсорного взаимодействия, эВ (для положения молекулы под каждым атомом кислорода)
CO <sub>2</sub>	0,21	-0,78	0,15 0,35	$-0,105 \\ -0,061$
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0,4	-0,41	0,58 0,36	-0,076 -0,053

раллельно границе нанотрубки и последовательно проходящей мимо атомов кислорода нитрогруппы, присоединенной к границе БННТ (рис. 3).

Результаты исследования показаны на рис. 4. Минимумы энергии, представленные на графике, соответствуют нахождению молекулы CO<sub>2</sub> под атомами кислорода нитрогруппы. Значения энергий и расстояний сенсорного взаимодействия молекулы углекислого газа и модифицированной нитрогруппой БННТ приведены в таблице.

#### Исследование сорбционного и сенсорного взаимодействия БННТ—NO<sub>2</sub> с молекулой ацетона

Проведенные далее исследования заключались в определении возможности сорбционного и сенсорного взаимодействия наносистемы БННТ-NO<sub>2</sub> с молекулой ацетона. Ацетон появляется в организме в результате процесса перекисного окисления жиров. Попадая в кровь, он разносится по всему телу, оседая в почках и легких. Из легких ацетон выходит вместе с выдыхаемым воздухом. Причины появления запаха ацетона изо рта кроются в патологии обмена веществ вследствие некоторых заболеваний, таких как заболевания щитовидной железы, почечные и печеночные заболевания, а также сахарный диабет. В случае повышения уровня глюкозы в крови до показателя в 16 ммоль на литр и выше у больных сахарным диабетом развивается состояние, которое называется диабетический кетоацидоз. Именно это состояние является самой частой причиной появления запаха ацетона изо рта. Именно поэтому создание сенсорного устройства, позволяющего определять наличие ацетона в выдыхаемом человеком воздухе, является актуальной, так как позволит определить наличие болезни на самой ранней стадии. И для подобного устройства необходимо подобрать высокочувствительный материал, способный идентифицировать сверхмалое количество ацетона в воздухе. Для этой цели мы предлагаем использовать модифицированные боронитридные нанотрубки.

Взаимодействие наносистемы на основе модифицированной нитрогруппой БННТ с молекулой ацетона реализовывалось аналогично описанному моделированию взаимодействия этой же системы с углекислым газом. Молекула С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub>О приближалась к атому кислорода функциональной группы, модифицирующей границу БННТ, ориентируясь атомом О. В результате был построен график взаимодействия, позволивший определить расстояние взаимодействия молекулы ацетона и системы БННТ—NO<sub>2</sub> (рис. 5), которое составило 0,4 нм. Соответствующая энергия сорбционного взаимодействия составила -0,41 эВ. Несмотря на имеющийся второй минимум на расстоянии 0,34 нм и энергией -0,03 эВ, в дальнейшем мы будем использовать значения расстояния именно 0,4 нм, так как соответствующая энергия (-0,41 эВ) характеризует большую стабильность полученного комплекса.

Далее моделировался процесс сканирования произвольной виртуальной поверхности, содержащей молекулу ацетона, модифицированной системой БННТ—NO<sub>2</sub>. Молекула двигалась вдоль



- Рис. 5. График зависимости энергии сорбционного взаимодействия модифицированной боронитридной системы БННТ—NO<sub>2</sub> с молекулой ацетона от расстояния между нею и молекулой C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O
- Fig. 5. Dependence of the sorption interaction energy of the modified BNNT–NO<sub>2</sub> boronitride system with an acetone molecule on the distance between it and the  $C_3H_6O$  molecule



Рис. 6. Модель процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей молекулу ацетона, системой БННТ—NO<sub>2</sub>. Стрелка — направление движения молекулы

Fig. 6. Model of the process of scanning an arbitrary surface containing an acetone molecule by the BNNT–NO<sub>2</sub> system. The arrow shows the direction of motion of the molecule

воображаемой прямой, параллельной границе нанотрубки и проведенной на расстоянии 0,4 нм от атомов кислорода функциональной группы (расстоянии сорбционного взаимодействия). Направление движения молекулы ацетона изображено стрелкой на рис. 6. В результате был построен график зависимости энергии сенсорного взаимодействия молекулы с модифицированной боронитридной системой (рис. 7). На графике четко прослеживаются два минимума, находящиеся под атомами кислорода группы NO<sub>2</sub>, что свидетельствует о возможности использования модифицированной БННТ в качестве чувствительного элемента датчика сенсорного устройства, позволяющего обнаруживать наличие сверхмалого количества ацетона в воздухе.

В сводной таблице приведены основные характеристики сорбционного и сенсорного взаимодействия БННТ, модифицированной нитрогруппой, с углеродосодержащими молекулами углекислого газа и ацетона.

#### Заключение

На основе проведенных модельных исследований доказано наличие сорбционного и сенсорного взаимодействия между гранично-модифицированной нитрогруппой БННТ с молекулами углекислого газа и ацетона. Полученные значения энергий взаимодействия позволяют говорить о селективности системы и, следовательно, о способности сенсорного устройства идентифицировать различные соединения и вещества, например, определять в воздухе вредные соединения, а по выдоху человека диагностировать заболевание на ранней его стадии. Так как характер взаимодействия представляет собой слабое вандерваальсовое, т. е. носит физический характер, то эти активные элементы сенсоров могут быть использованы многократно без разрушения и химического загрязнения.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно разработать рекомендации по технологии создания новых высокоэффективных устройств, в том числе, сенсорных датчиков, биоме-



Рис. 7. Зависимость энергии сенсорного взаимодействия от положения молекулы ацетона относительно наносистемы БННТ—NO<sub>2</sub>. Пунктир — положение молекулы ацетона под атомами кислорода функциональной группы

Fig. 7. Dependence of the sensor interaction energy on the position of the acetone molecule relative to the BNNT–NO<sub>2</sub> nanosystem. The dotted line is the position of the acetone molecule under the oxygen atoms of the functional group

дицинских, нано- и микроэлектронных устройств, фильтров и т. д., на основе тубулярных боронитридных наноматериалов. Принцип работы таких сенсоров будет основан на изменении вольтамперных характеристик нанотрубки в результате взаимодействия с молекулами определенного сорта на ее модифицированной границе.

Использование приборов на основе модифицированных нанотубулярных систем позволит решить одну из современных проблем развития технологий. Это проблема энергосбережения и энергоэффективности новых производств и используемого оборудования. Применение высокочувствительных и энергоэффективных сенсоров на основе нанотубулярных структур для обеспечения экологического мониторинга, для контроля загрязненности воды и воздуха, определение источников промышленных выбросов, для определения наличия соединений — маркеров заболеваний в физиологических средах человека и тому подобное является одним из способов улучшения качества жизни человека.

#### Библиографический список

1. Hauptmann P., Puttmer A., Henning B. Ultrasonic sensors for process monitoring and chemical analysis: state-of-the-art and trends. *Sensors and Actuators Aphysical.* 1998; 67(1-3): 32—48. https://doi.org/10.1016/ S0924-4247(97)01725-1

2. Thundat T, Oden P.I, Warmack R.J. Microcantilever sensors. *Microscale Thermophysical Engineering*. 1997; 1(3): 185—199.

3. Ilic B., Czaplewski D., Craighead H.G., Neuzil P., Campagnolo C., Batt C. Mechanical resonant immunospecific biological detector. *Applied Physics Letters*. 2000; 77: 450—452. https://doi.org/10.1063/1.127006

4. Chopra N.G., Zettl A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. *Solid State Communications*. 1998; 105(5): 297—300. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)10125-9

5. Ghorbanpour A.A, Roudbari M.A., Amir S. Nonlocal vibration of SWBNNT embedded in bundle of CNTs under a moving nanoparticle. *Physica B: Condensed Matter.* 2012; 407(17): 3646—3653. https://doi.org/10.1016/j. physb.2012.05.043

6. Ghorbanpour A.A., Roudbari M.A. Nonlocal piezoelastic surface effect on the vibration of visco–Pasternak coupled boron nitride nanotube system under a moving nanoparticle. *Thin Solid Films*. 2013; 542: 232—241. https:// doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.025

7. Ghorbanpour A.A., Hafizi B.A., Ravandi K.A., Roudbari M.A., Amir S., Azizkhani M.B. Induced nonlocal electric wave propagation of boron nitride nanotubes. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2013; 27: 3063—3071. https://doi.org/10.1007/s12206-013-0705-7

8. Ghorbanpour A.A., Roudbari M.A. Surface stress, initial stress and Knudsen-dependent flow velocity effects on the electro-thermo nonlocal wave propagation of SWBNNTs. *Physica B: Condensed Matter.* 2014; 452: 159— 165. https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.017

9. Ghorbanpour A.A., Jalilvand A., Ghaffari M., Talebi M.M., Kolahchi R, Roudbari M.A., Amir S. Nonlinear pullin instability of boron nitride nano-switches considering electrostatic and Casimir forces. *Scientia Iranica*. 2014; 21(3): 1183—1196.

10. Ghorbanpour A.A., Karamali R.A., Roudbari M.A., Azizkhani M.B., Bidgoli A. Axial and transverse vibration of SWBNNT system coupled Pasternak foundation under a moving nanoparticle using Timoshenko beam theory. *Journal of Solid Mechanics*. 2015; 7(3): 239—254.

11. Ansari R., Rouhi S., Mirnezhad M., Aryayi M. Stability characteristics of single–walled boron nitride nanotubes. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2015; 15: 162–170. https://doi.org/10.1016/J.ACME.2014.01.008

12. Ciofani G., Danti S., D'Alessandro D., Moscato S., Menciassi A. Assessing cytotoxicity of boron nitride nanotubes: interference with the MTT assay. *Biochemical* and *Biophysical Research Communications*. 2010; 394(2): 405—411. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2010.03.035

13. Chowdhury R., Wang C.Y., Adhikari S., Scarpa F. Vibration and symmetry–breaking of boron nitride nanotubes. *Nanotechnology*. 2010; 21(36): 365702—365703 https:// doi.org/10.1088/0957–4484/21/36/365702

14. Chowdhury R., Adhikari S. Boron–nitride nanotubes as zeptogram–scale bionanosensors: theoretical investigations. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 2011; 10(4): 659—667. https://doi.org/10.1109/TNANO.2010.2060492 15. Panchal M.B., Upadhyay S.H., Harsha S.P. Mass detection using single walled boron nitride nanotube as a nanomechanical resonator. *Nano Brief Reports and Reviews*. 2012; 7(4): 1250029—1250030. https://doi.org/10.1142/S1793292012500294

16. Panchal M.B., Upadhyay S.H., Harsha S.P. Vibrational analysis of boron nitride nanotube based nanoresonators. Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine. 2012; 3(3): 031004—031009. https://doi. org/10.1115/1.4007696

17. Panchal M.B., Upadhyay S.H. Cantilevered single walled boron nitride nanotube based nanomechanical resonators of zigzag and armchair forms. *Physica E Lowdimensional Systems and Nanostructures*. 2013; 50: 73—82. https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.02.018

18. Panchal M.B., Upadhyay S.H. Boron nitride nanotube-based biosensing of various bacterium/viruses: Continuum modelling-based simulation approach. *IET Nanobiotechnology*. 2014; 8(3): 143—148. https://doi.org/10.1049/ iet-nbt.2013.0020

19. Panchal M.B., Upadhyay S.H. Boron nitride nanotube-based mass sensing of zeptogram scale. *Spectroscopy Letters*. 2014; 47(5): 17—21. https://doi.org/10.1080/0038701 0.2013.850437

20. Adhikari S. Boron nitride nanotubes in nanomedicine. In: *A volume in micro and nano technologies*. NY: Elsevier Inc; 2016. P. 149—164.

21. Борознин С.В. Исследование роли примесных атомов бора в металлизации углеродных нанотрубок. Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022; 12(1): 159—173. https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-159-173

22. Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Boroznin S.V. Nanotechnology: contribution to inclusive growth in Russia. In: Inshakova E.I., Inshakova A.O., eds. Smart Innovation, Systems and Technologies. Singapore: Springer; 2022. P. 137—149. https://doi.org/10.1007/978-981-16-9804-0 12

23. Boroznin S.V. Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physicochemical properties and potential applications. *Modern Electronic Materials*. 2022; 8(1): 23—42. https://doi.org/10.3897/j.moem.8.1.84317; https://elibrary.ru/wawpmy

24. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Boroznina N.P., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Surface-modified boron-carbon BC<sub>5</sub> nanotube with amine group as a sensor device element: Theoretical research. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 644—648. https://doi.org/10.1134/S1063739721080096

25. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A. Comparative analysis of the effectiveness of the sensory properties of carbon nanotubes when modifying their surface with boron atoms. In: Popkova E.G., Sergi B.S., eds. «Smart technologies» for society, state and economy. ISC 2020. Lecture Notes in Networks and Systems. Springer, Cham.; 2021. Vol. 155. P. 28—296. https://doi. org/10.1007/978-3-030-59126-7\_32

26. Boroznina N., Zaporotskova I., Boroznin S., Dryuchkov E.S. Sensors based on amino group surface-modified CNTs. *Chemosensors*. 2019; 7(1): 11—19. https://doi. org/10.3390/CHEMOSENSORS7010011

27. Koch W.A., Holthausen M. Chemist's guide to density functional theory. Weinheim: Wiley–VCH; 2002. P. 19—28.

#### References

1. Hauptmann P., Puttmer A., Henning B. Ultrasonic sensors for process monitoring and chemical analysis: state-of-the-art and trends. *Sensors and Actuators A-physical.* 1998; 67(1-3): 32—48. https://doi.org/10.1016/S0924-4247(97)01725-1

2. Thundat T, Oden P.I, Warmack R.J. Microcantilever sensors. *Microscale Thermophysical Engineering*. 1997; 1(3): 185—199.

3. Ilic B., Czaplewski D., Craighead H.G., Neuzil P., Campagnolo C., Batt C. Mechanical resonant immunospecific biological detector. *Applied Physics Letters*. 2000; 77: 450—452. https://doi.org/10.1063/1.127006

4. Chopra N.G., Zettl A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. *Solid State Communications*. 1998; 105(5): 297—300. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)10125-9

5. Ghorbanpour A.A, Roudbari M.A., Amir S. Nonlocal vibration of SWBNNT embedded in bundle of CNTs under a moving nanoparticle. *Physica B: Condensed Matter.* 2012; 407(17): 3646—3653. https://doi.org/10.1016/j. physb.2012.05.043

6. Ghorbanpour A.A., Roudbari M.A. Nonlocal piezoelastic surface effect on the vibration of visco–Pasternak coupled boron nitride nanotube system under a moving nanoparticle. *Thin Solid Films*. 2013; 542: 232—241. https:// doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.025

7. Ghorbanpour A.A., Hafizi B.A., Ravandi K.A., Roudbari M.A., Amir S., Azizkhani M.B. Induced nonlocal electric wave propagation of boron nitride nanotubes. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2013; 27: 3063—3071. https://doi.org/10.1007/s12206-013-0705-7

8. Ghorbanpour A.A., Roudbari M.A. Surface stress, initial stress and Knudsen-dependent flow velocity effects on the electro-thermo nonlocal wave propagation of SWBNNTs. *Physica B: Condensed Matter.* 2014; 452: 159— 165. https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.017

9. Ghorbanpour A.A., Jalilvand A., Ghaffari M., Talebi M.M., Kolahchi R, Roudbari M.A., Amir S. Nonlinear pullin instability of boron nitride nano-switches considering electrostatic and Casimir forces. *Scientia Iranica*. 2014; 21(3): 1183—1196.

10. Ghorbanpour A.A., Karamali R.A., Roudbari M.A., Azizkhani M.B., Bidgoli A. Axial and transverse vibration of SWBNNT system coupled Pasternak foundation under a moving nanoparticle using Timoshenko beam theory. *Journal of Solid Mechanics*. 2015; 7(3): 239—254.

11. Ansari R., Rouhi S., Mirnezhad M., Aryayi M. Stability characteristics of single–walled boron nitride nanotubes. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2015; 15: 162–170. https://doi.org/10.1016/J.ACME.2014.01.008

12. Ciofani G., Danti S., D'Alessandro D., Moscato S., Menciassi A. Assessing cytotoxicity of boron nitride nanotubes: interference with the MTT assay. *Biochemical* and *Biophysical Research Communications*. 2010; 394(2): 405—411. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2010.03.035

13. Chowdhury R., Wang C.Y., Adhikari S., Scarpa F. Vibration and symmetry–breaking of boron nitride nanotubes. *Nanotechnology*. 2010; 21(36): 365702—365703 https:// doi.org/10.1088/0957-4484/21/36/365702

14. Chowdhury R., Adhikari S. Boron–nitride nanotubes as zeptogram–scale bionanosensors: theoretical investigations. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 2011; 10(4): 659—667. https://doi.org/10.1109/TNANO.2010.2060492 15. Panchal M.B., Upadhyay S.H., Harsha S.P. Mass detection using single walled boron nitride nanotube as a nanomechanical resonator. *Nano Brief Reports and Reviews*. 2012; 7(4): 1250029—1250030. https://doi.org/10.1142/S1793292012500294

16. Panchal M.B., Upadhyay S.H., Harsha S.P. Vibrational analysis of boron nitride nanotube based nanoresonators. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*. 2012; 3(3): 031004—031009. https://doi. org/10.1115/1.4007696

17. Panchal M.B., Upadhyay S.H. Cantilevered single walled boron nitride nanotube based nanomechanical resonators of zigzag and armchair forms. *Physica E Lowdimensional Systems and Nanostructures*. 2013; 50: 73—82. https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.02.018

18. Panchal M.B., Upadhyay S.H. Boron nitride nanotube-based biosensing of various bacterium/viruses: Continuum modelling-based simulation approach. *IET Nanobiotechnology*. 2014; 8(3): 143—148. https://doi.org/10.1049/ iet-nbt.2013.0020

19. Panchal M.B., Upadhyay S.H. Boron nitride nanotube-based mass sensing of zeptogram scale. *Spectroscopy Letters*. 2014; 47(5): 17—21. https://doi.org/10.1080/0038701 0.2013.850437

20. Adhikari S. Boron nitride nanotubes in nanomedicine. In: *A volume in micro and nano technologies*. NY: Elsevier Inc; 2016. P. 149—164.

21. Boroznin S.V. Investigation of the role of impurity boron atoms in the metallization of carbon nanotubes. *Proceedings of South–West State University. Series Technics and Technologies.* 2022; 12(1): 159—173. (In Russ.). https:// doi.org/10.21869/2223–1528–2022–12–1–159–173

22. Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Boroznin S.V. Nanotechnology: contribution to inclusive growth in Russia. In: Inshakova E.I., Inshakova A.O., eds. Smart Innovation, Systems and Technologies. Singapore: Springer; 2022. P. 137—149. https://doi.org/10.1007/978-981-16-9804-0 12

23. Boroznin S.V. Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physicochemical properties and potential applications. *Modern Electronic Materials*. 2022; 8(1): 23–42. https://doi.org/10.3897/j.moem.8.1.84317; https://elibrary.ru/wawpmy

24. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Boroznina N.P., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Surface–modified boron–carbon BC<sub>5</sub> nanotube with amine group as a sensor device element: Theoretical research. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 644—648. https://doi.org/10.1134/S1063739721080096

25. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A. Comparative analysis of the effectiveness of the sensory properties of carbon nanotubes when modifying their surface with boron atoms. In: *Popkova E.G., Sergi B.S., eds. «Smart technologies» for society, state and economy. ISC 2020. Lecture Notes in Networks and Systems.* Springer, Cham.; 2021. Vol. 155. P. 28—296. https://doi. org/10.1007/978-3-030-59126-7\_32

26. Boroznina N., Zaporotskova I., Boroznin S., Dryuchkov E.S. Sensors based on amino group surface-modified CNTs. *Chemosensors*. 2019; 7(1): 11—19. https://doi. org/10.3390/CHEMOSENSORS7010011

27. Koch W.A., Holthausen M. Chemist's guide to density functional theory. Weinheim: Wiley–VCH; 2002. P. 19—28.

#### Информация об авторах / Information about the authors

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

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

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

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов электроники; 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

Ерофеев Данил Романович — студент; Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; e-mail: NMTb-191\_127925@volsu.ru

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

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

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

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Professor of the Department of Technology of Materials of Electronics; 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

**Danil R. Erofeev** — Student; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; e-mail: NMTb-191\_127925@volsu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022; поступила после доработки 08.12.2022; принята к публикации 12.12.2022 Received 30 November 2022; Revised 8 December 2022; Accepted 12 December 2022

\* \* \*

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

#### MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 4. С. 271—282. DOI: 10.17073/1609-3577-2022-4-271-282

УДК 621.315.592

# Учет тепловыделения в малых объемах вещества на примере роста микростержней ZnO: поиск методики моделирования

© 2022 г. И. В. Матюшкин<sup>1,</sup>, О. А. Тельминов<sup>2</sup>, А. Н. Михайлов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация

<sup>2</sup> АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Зеленоград, Москва, 124460, Российская Федерация

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, д. 23, Нижний Новгород, 603022, Российская Федерация

⊠Автор для переписки: imatyushkin@niime.ru

Аннотация. На примерах экзотермической химической реакции и саморазогрева области проводящего филамента мемристора обсуждены стимулированные теплотой фазовые переходы, недостатки применения в наномасштабах классического подхода Фурье и преимущества метода молекулярной механики при моделировании температурного фактора. Предложена коррекция к закону Аррениуса, учитывающая, что температура становится случайной величиной. На основе вводимых понятий (элементарный акт тепловыделения, радиус и регион теплового воздействия) предложена методика учета теплового фактора.

Корректирующая поправка основана на расщеплении всего ансамбля частиц на несколько потоков, каждый из которых соответствует фиксированному значению температуры, взятому из некоторого диапазона. Приведены непрерывный и дискретный варианты коррекции, показано, что дискретный вариант более предпочтителен. Это связано с тем, что методика делает акцент на применении методов молекулярной механики, причем намеренно в самом примитивном

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на VI-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 24–26 октября 2022 г.

<sup>© 2022</sup> 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.

варианте. Отмечена роль аморфизации как примера структурной перестройки вещества в нанообъемах. Показано, что сами фононные спектры, определяющие теплоперенос, зависят от температуры. Методика согласуется с идеологией многомасштабного моделирования. Интегральное повышение температуры рассчитано вне региона теплового воздействия, где значимы неравновесные эффекты путем решения стандартного уравнения теплопроводности.

**Ключевые слова**: мемристор, экзотермическая реакция, молекулярная механика, температура, закон Аррениуса

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, тема АААА–А20–120110990073–7. Моделирование физических явлений в мемристивных структурах выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект «Искусственный интеллект и большие данные в технических, промышленных, природных и социальных системах»).

**Для цитирования:** Матюшкин И.В., Тельминов О.А., Михайлов А.Н. Учет тепловыделения в малых объемах вещества на примере роста микростержней ZnO: поиск методики моделирования. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(4): 271—282. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-271-282

# Accounting for heat release in small volumes of matter on the example of the growth of ZnO micro-rods: search for a modeling technique

I. V. Matyushkin<sup>1,,,,</sup>, O. A. Telminov<sup>2</sup>, A. N. Mikhaylov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> National Research University of Electronic Technology, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation

<sup>2</sup> Molecular Electronics Research Institute, JSC,
 6–1 Acad. Valieva Str., Zelenograd, Moscow 124460, Russian Federation

<sup>3</sup> National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 Gagarin Ave., Nizhny Novgorod 603022, Russian Federation

<sup>™</sup>*Corresponding author: imatyushkin@niime.ru* 

**Abstract**. Using examples of an exothermic chemical reaction and self–heating of the region of a conducting filament of a memristor, heat–induced phase transitions, disadvantages of applying the classical Fourier approach on the nanoscale, and advantages of the molecular mechanics method at modeling the temperature factor are discussed. The correction for Arrhenius relationship, taking into account that the temperature becomes a random variable is proposed. Based on the introduced concepts (elementary act of heat release, distance and region of thermal impact) method for taking into account the thermal factor, is proposed.

The correction is based on splitting the entire pool of particles into several, each of which corresponds to a fixed temperature value taken from a certain range. Although continuous and discrete correction options are given both, but the discrete option is more preferable. This is due to the fact that the methodology focuses on the application of methods of molecular mechanics, and, intentionally, in the most primitive version. The role of amorphization is noted as an example of the structural restructuring of matter in nano–volumes. It is indicated that the phonon spectra themselves, which determine heat transfer, depend on temperature. The technique is consistent with the ideology of multiscale modeling. The integral temperature increase is calculated outside the region of thermal exposure, where nonequilibrium effects are significant, by solving the standard equation of thermal conductivity.

Key words: memristor, exothermic reaction, molecular mechanics, temperature, Arrhenius relationship

**Acknowledgments.** The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, topic AAAA–A20–120110990073–7. The modeling of physical phenomena in memristive structures was carried out within the framework of the scientific program of the National Center for Physics and Mathematics (project "Artificial intelligence and big data in technical, industrial, natural and social systems").

**For citation:** Matyushkin I.V., Telminov O.A., Mikhaylov A.N. Accounting for heat release in small volumes of matter on the example of the growth of ZnO micro–rods: search for a modeling technique. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2022; 25(4): 271–282. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-271-282

#### Введение

Потребность в моделировании тепловыделения и теплопередачи возникает во многих областях нанотехнологии. Актуальность такой проблемы связана с разработкой цифрового двойника интегральной схемы, где тепловыделение локализовано в наноразмерных областях. Идея использования клеточного автомата (КА), имитирующего мультифизику процессов, в качестве основы цифрового двойника принадлежит академику А.Л. Стемпковскому. Когда авторы работы [1] столкнулись с препятствиями в реализации этой идеи (даже для простейшей приборной структуры не удалось корректно рассчитать наноразмерный теплоперенос на уровне взаимодействия между ячейками КА), глубина проблемы еще не была ими осознана.

Ярким примером этого является запутанный вопрос о температуре области филамента при протекании тока в мемристивном элементе [2-4]. Ниже на примере роста микростержней ZnO [5—7] с переходами V  $\rightarrow$  S (Vapor  $\rightarrow$  Solid) или V  $\rightarrow$  L  $\rightarrow$  S  $(Vapor \rightarrow Liquid \rightarrow Solid)$  рассмотрим возникающие противоречия при лобовом применении для малых объемов вещества классических методов: закона Фурье и уравнения теплопроводности. Другая альтернатива состоит в использовании методов квантовой химии [8—13], атомистического моделирования, что целесообразно для нанообъемов, но является ресурсоемким и избыточным для решаемой практической задачи. Методическая цель работы — разработка прежде всего концептуального базиса для учета тепловыделения — актуальна в контексте многомасштабного моделирования [14, 15].

#### Описание физической ситуации роста микростержней. Нахождение противоречия

Экзотермическая химическая реакция происходит при недостатке кислорода, а лимитирующими стадиями являются адсорбция с последующей абсорбцией и поверхностная диффузия с переходом VS. Наша рабочая гипотеза изначально состояла в том, что поскольку начальная температура стержня на 20—50 К ниже температуры плавления ZnO, то на его вершине образуется расплавленная капля [7] субоксидного цинка и имеет место переход **VLS** (*Vapor*  $\rightarrow$  *Liquid*  $\rightarrow$  *Solid*), а также абсорбция и объемная реакция. Каплю удобно считать однородным объектом с характерным размером *R*, порядка диаметра стержня *d*, описываемым общей температурой *T* и вязкостью. Аналогичная ситуация (рис. 1) рассмотрена в работе [5], где в ходе реакции Ga + N  $\rightarrow$  GaN выделяется меньшая теплота, чем в реакции Zn + 1/2O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ZnO + *Q*, 2*Q* = 350,6 кДж/моль.

Авторы работы [5] учли не только прерывистость потока прекурсоров в потоках парогазовой смеси реактора и справедливо ввели задержку между абсорбцией и адсорбцией, которую они



- Рис. 1. Ориентированный рост микростержня с каплей наверху (показана серым цветом), причем учитывается поток адсорбированных атомов со стороны подложки, направленный к капле по кристаллографическим граням [5]
- Fig. 1. Oriented growth of a microrod with a drop at the top (shown in gray), taking into account the flow of adsorbed atoms from the side of the substrate, directed towards the drop along the crystallographic faces [5]

назвали временем инкубации, но и в явном виде попытались учесть кристаллографию стержня и угол смачивания его вязкой каплей, однако, проигнорировали тепловые эффекты.

Примем для нашего предварительного расчета следующие параметры: скорость роста V = L/Time(отношение общих высоты стержня и длительности роста) = 10 мкм/1,0 ч = 2,78 нм/с, сторона квадрата сечения стержня d = 100 нм, квант времени  $\tau = 1$  с (в численном расчете приемлемо компромиссное значение  $\tau = 0,1$  с, достаточное для образования одного моноатомного слоя ZnO).

В балансовом расчете можно пренебречь объемным характером реакции и считать рост послойным на границе фаз LS. Для методических целей надо помнить, что на границе происходит только кристаллизация, при которой тепловыделение заметно меньше теплоты Q, а сама реакция происходит в объеме капли, и неясно в каком виде и по какому механизму частицы ZnO диффундируют к фронту кристаллизации, причем сама диффузия термически стимулирована.

Таким образом, за 1 с в сечении стержня нарастает масса  $m = \rho_{ZnO}Vd^2 = 1,5 \cdot 10^{-19}$  кг кг (где  $\rho_{ZnO}$  плотность ZnO; V — объем стержня) или молей вещества  $\upsilon = 1,92 \cdot 10^{-18}$  моль. При этом в химической реакции выделится энергия  $Qt = 6,72 \cdot 10^{-13}$  Дж. Если бы теплоотвода не было (его доминирующий механизм — теплопередача через границу LS, а не испарение или конвекция через границу VL), то эта масса нагрелась бы на  $\Delta T = Qt/mC_p = 8730$  К. Это большая теплота, по-видимому, ушедшая в самонагрев только этой массы. Последнее значение подтверждает рабочую гипотезу о капле. Однако насколько та может быть разогрета, очевидно не на тысячи градусов? Большая часть теплоты уходит с теплопередачей.

Рассмотрим баланс с потоком теплоты в соответствии с законом Фурье. Важно корректно подставить градиент температуры. Макроскопический коэффициент теплопроводности

$$\begin{split} \lambda &= 15 \left[ \frac{J/s}{Km} \right]. \text{ Итак, } \Delta T = 3,36 \cdot 10^{-7} \text{ K,} \\ Qt &= \lambda \tau dd \frac{\Delta T}{Rd/2} \cong 2\lambda d\Delta T \Longrightarrow \Delta T = \frac{Qt}{2\lambda d}. \end{split}$$

Отметим, что в обычной макроскопической ситуации при 10 К на 1 см градиент составляет  $10^3$  К/м и падал бы на порядок за 100-300 с с экспоненциальным снижением и общим теплоотводом, зависящим от разницы температур и времени по экспоненте, а не линейно  $Qt \sim \tau$ .

Образно говоря, есть две идеализации: ошибочная — «костер-на-колонне», и бессмысленная для классики — «вода-в-решете», но близкая к истине. Процесс теплопередачи, помимо поверхностной диффузии, объединяет каплю, а точнее аморфизированный микрообъем субоксидного цинка, и микростержень в одну систему. Для стержня время релаксации теплоты связано, а точнее превышает на 2—3 порядка, с характерной частотой фононных колебаний  $\omega$  и их спектром (рис. 2), а для капли — с колебаниями ковалентных и металлических связей. Это время релаксации можно оценить как 10<sup>-10</sup> с.

Главное последствие экзотермичности реакции — это не повышение температуры, а аморфизация.

Если продолжать настаивать на применении понятия температуры к капле, то очень завышенная оценка сверху дает не 8000 К, а 80 К, но она зависит от значения кванта времени т. Такая компромиссная оценка базируется на предположении о равномерном распределении теплоты по объему капли, что согласуется с решающей ролью именно абсорбированного кислорода и релевантностью нахождения периода инкубации [5], однако, не учитывает уход теплоты через стержень, хотя бы по области, сравнимой с объемом капли.

#### Учет температуры в области растущего проводящего филамента в мемристивной структуре

Сразу скажем, что в эксперименте наблюдается интенсивный разогрев, вплоть до плавле-



Рис. 2. Пример фононного спектра наноматериала для моноатомного слоя 2D–ZrO<sub>2</sub> для гексагональной упаковки [13]. Выделяются несколько ветвей в терагерцовой области, что для постоянной времени фононных колебаний дает завышенный результат по сравнению с 3D

Fig. 2. An example of the phonon spectrum of a nanomaterial for a 2D–ZrO<sub>2</sub> monoatomic layer for hexagonal packing [13]. Several branches are distinguished in the terahertz region, which for the time constant of phonon oscillations gives an overestimated result compared to 3D



Рис. 3. Эволюция области филамента в структуре Au/YSZ/TiN [2]. *L*<sub>filam</sub> — длина сформированного филамента; *U*<sub>f</sub> — напряжение, приложенное к структуре; *t* — время от начала процесса формовки (линейный поперечный размер филамента ~4 нм). Красные точки — свободные от электронов вакансии; синие — вакансии с захваченными электронами

Fig. 3. Evolution of the filament region in the Au/YSZ/TiN structure [2]. L<sub>filam</sub> is the length of the formed filament; U<sub>1</sub> is the voltage applied to the structure; t is the time from the beginning of the molding process (linear transverse size of the filament ~4 nm). Red dots are electron–free vacancies; blue is vacancies with trapped electrons

ния, прилегающих контактов (площадь до 100— 1000 мкм<sup>2</sup>). Экспериментаторы, наблюдая этот мезоскопический эффект, рассуждают обычно так: если такой разогрев дает 100—200 К, то, наверное, область филамента (рис. 3) разогрета на 800 К,



что нужно учитывать во всех моделях генерации, диффузии и дрейфа кислородных вакансий. Это вариант идеализации «костра-на-колонне».

Авторы работы [2] попытались также рассчитать методом Монте—Карло температуру филамента и учли только акустическую ветвь фононного спектра. Однако они верно акцентировали внимание на том, что выявляются значительные флуктуации температуры с амплитудой ~100 К и длительностью ~10 пс, что среднее время одного прыжка вакансии при температуре 800 К будет составлять ~10<sup>-10</sup> с, а время всего процесса электроформовки — порядка 1 мс. Размер же филамента 10 нм много меньше длины свободного пробега фононов.

В работе [3] на примере межслойного SrTiO<sub>3</sub>, легированного Nb (рис. 4), продемонстрирован классический подход. Для целевых величин предполагается или степенной (для подвижности электронов ~ $T \sim K^{-\beta}$ ,  $\beta = 2,23$ ), или Аррениусовский закон (для подвижности вакансий ~ $(T/K)^{-1}\exp(-E_A/kT)$ ), хотя дополнительно выпи-

Рис. 4. Распространение теплового поля на ~200—300 нм вдоль радиуса цилиндрического эконтакта [3] при подаче на мемристор импульса напряжения длительностью 10 нс — 10 мкс. Направление филамента сверхувниз в центральном слое диэлектрика толщиной 50 нм

Fig. 4. Propagation of a thermal field by ~200–300 nm along the radius of a cylindrical econtact [3] when a voltage pulse with a duration of 10 ns–10  $\mu$ s is applied to the memristor. The direction of the filament from top to bottom in the central layer of the dielectric with a thickness of 50 nm

сана температурная зависимость предэкспонента. Подвижность влияет на удельное сопротивление 1/σ, а через него — на диссипацию джоулева тепла.

Классическая связка уравнений (обозначения стандартны для электротехники) имеет вид

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla (\lambda \nabla T) = \frac{J^2}{\sigma}, \quad \nabla J = \nabla (-\sigma \nabla \phi)$$

Авторы работы [4], рассматривая эволюцию филамента, условно разделяют его объем на диски и выделяют зерна, на границе которых происходит скачок проводимости. Как и в работе [2] моделируется генерация и дрейф вакансий, но, как и в работе [3], этот процесс рассматривается как Аррениусовский. Описываются структурные превращения материала, когда при достижении пороговой концентрации вакансий локально происходит металлизация материала, смена фазы его проводимости.

#### Методы расчета температурного поля

Температура — это макропараметр, характеризующий термодинамическую систему, находящуюся в равновесии, когда усреднение по объему дает тот же самый результат, что и усреднение по времени. Для малых объемов линейного размера (>>10 нм и <0,1 мкм), где количество вещества еще статистически значимо, усреднение представляется малоинформативным, например, из-за флуктуаций структуры вещества, но в ситуации тепловыделения значим фактор времени и флуктуаций самого тепловыделения, и исчисления только средних величин явно недостаточно. Поэтому понятие температуры перестает работать, и нужны иные концепции, чтобы лучше описать феномены. Например, для ситуации адсорбции на переходе VLS привычное использование модели Ленгмюра, пусть даже с учетом кривизны поверхности капли, игнорирует два важных вторичных эффекта: 1) облако выбитых за счет активации теплотой атомов в прилегающем слое пара; 2) динамика числа активных центров абсорбции за счет активной аморфизации капли. Для развития филамента рост числа кислородных вакансий вызывает металлизацию материала, и эта взаимосвязь, найденная в работе [4], по-видимому, не единственная. Так, выделение теплоты может влиять на локально-эпизодический заброс электронов в зону проводимости, маловероятный при использовании статистики Ферми—Дирака (*E*<sub>g</sub> ~ *kT*), что усиливает эффект металлизации. При тепловыделении структура вещества рандомизируется, а значит, возникает легкая некорректность самого использования привычных в физике твердого тела понятий вакансии и фонона, предполагающих порядок кристаллической решетки вещества.

Уместно вспомнить классическое соотношение (1) из химической термодинамики, означающее, что теплота идет на повышение внутренней энергии (температуры) и изменение энтропии (структурную перестройку):

$$0 > \Delta G = \Delta (U + pV - TS) \simeq$$
  
$$\simeq C_p \Delta T - T\Delta S = C_p \Delta T - T \|\Delta S\| = Q.$$
(1)

Хотя напрямую применять это соотношение нельзя, общий его смысл, остается верным.

Чтобы учесть эффекты неравновесности тепловыделения, мы предлагаем внести коррекцию в Аррениусовский закон, поскольку все остальные средства более радикальны, например апелляция к кинетическому уравнению Больцмана или к фундаментальным результатам статистической физики (теорема Лиувилля). Разделим общий статистический ансамбль каких-то частиц на несколько по времени и пространству и представим, что на каждый из них действует своя температура. В обычной ситуации, допустим для генерации вакансий, мы имели бы  $A = A_0 \exp(-B/kT)$ , где A целевая величина (например, число вакансий) как динамическое равновесие прямого и обратного процесса, т. е. генерации и рекомбинации; А<sub>0</sub> — предэкспонент (предэкспоненциальный множитель), величина экстенсивная; В — энергия активации. Для нескольких ансамблей частиц тогда имеем

$$A = \frac{A_0}{I} \sum_{i \ge 1}^{I} m_i \exp\left(-B / kT_i\right);$$
$$\sum (m_i > 0) = 1 \quad T_i \in \left[T_{\infty}; T_{\infty} + \frac{n}{k} \vee Q\right], \quad T_i < T_{i+1}. \quad (2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана; Q — теплота; v — доля теплоты, пошедшая на разогрев; I — число частиц;  $m_i$  — весовые коэффициенты, отражающие распределение энергии по флуктуациям (рис. 5). Параметр n учитывает превышение случайного выброса над ожидаемым средним,  $n \sim 2$ . За  $T_{\infty}$  можно принять температуру внешней среды, причем эта температура самосогласованно берется с учетом интегрального мезоскопического нагрева среды.

Рассмотрим возможность применения метода молекулярной механики (**MM**) для решения нашей задачи (рис. 6). Первые приложения MM описаны западногерманским ученым У. Буркертом и американцем Н. Эллинджером в работе [12], уже ставшей раритетом, в начале 1980-х гг. Являясь удобным компромиссом между квантовой химией, требующей больших вычислительных ресурсов, и относительной простотой целей моделирования MM прочно вошла в практику многих биохимических лабораторий. Авторы работы [12] суммировали материал по геометрическим конфигурациям раз-



- Рис. 5. Расчет по формуле (2), влияние шага дискретизации при разделении ансамбля частиц: *а* — равномерное распределение; *б* — гауссово распределение *kT* = 1/40 эВ. *Q* соответствует 100 К, *n* = 2, центр распределения отвечает *kT* + *Q*. В дано в эВ. Сумма нормирована стандартной ситуацией, когда весь ансамбль частиц находится в точке *kT* + *Q*. На графике ощущается эффект дискретизации, зависимость от числа ансамблей частиц
- Fig. 5. Calculation by formula (2), the influence of the discretization step when separating the ensemble of particles: (a) uniform distribution; ( $\delta$ ) Gaussian distribution kT = 1/40 eV. Q corresponds to 100 K, n = 2, distribution center corresponds to kT + Q. B is given in eV. The sum is normalized by the standard situation, when the entire ensemble of particles is at the point kT + Q. The discretization effect is felt on the graph, the dependence on the number of ensembles of particles

личных молекул, термохимии, кинетике химических реакций и строению кристаллов.

Набор параметров, состоящий из равновесных значений длин связей, валентных углов, величин парциальных зарядов, силовых констант и ван– дер–ваальсовых параметров, называется в ММ силовым полем (*force-field*), в котором находится каждый атом. Это формально сближает ММ с молекулярной динамикой, что, к сожалению, скрывает красоту исходной идеи ММ. Так, ММ сосредоточена на потенциальной энергии, минимум которой дает геометрию конформации макромолекулы,



- Рис. 6. Идея метода молекулярной механики, предложенного в 1960–х годах советскими физиками И.Е. Таммом и А.И. Китайгородским
- Fig. 6. The idea of the molecular mechanics method proposed in the 1960s by Soviet physicists I.E. Tamm and A.I. Kitaygorodsky

т.е. равновесных положений атомов, но метод MM игнорирует колебания атомов, кинетическую энергию т. е. нужно обращать внимание на локальные минимумы вблизи глобального в целевой энергии учитывать вклад кинетической энергии<sup>1</sup>.

Однако для целей расчета температурного поля правильно ограничиться «наивной» ММ: идеей грузиков на пружинках. Причем параметры жесткости пружинок, постоянные ангармонизма можно брать из первопринципных расчетов, что согласуется с идеологией многомасштабного моделирования [15]. Полезен расчет цепочек Нозе—Гувера (*Nosé—Hoover chains*), которые были одной из новаций статистической физики с 1984 г.

В ИК-спектроскопии, а также при анализе спектров комбинационного рассеяния (КРС) используется понятие характеристических частот, причем в отличие от простейших двухатомных молекул, в многоатомных молекулах, например органических, колебания не относятся лишь к одной связи или группе атомов. Валентные колебания С—Н-связи для простых метиловых эфиров ( $\tilde{v} = 2850$ —2815 см<sup>-1</sup>, т. е. в единицах энергии ~ 25 ккал/моль), при этом различают колебания в плоскости молекулы и вне плоскости, а также прочие типы, например деформационные веерные [8], когда искажаются углы.

КРС-спектры позволяют выделять не только общие значения частот, например, для колебаний атомов связей Ge—Ge (~290 см<sup>-1</sup>), связей Ge—Si (400 см<sup>-1</sup>) и Si—Si (510 см<sup>-1</sup>), но позволяют также получать более детальную информацию о твердом теле.

Открытым вопросом для аморфного тела, хотя обычно считают ( $E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}$ ,  $E_{\text{эл}} >> E_{\text{кол}} >> E_{\text{вращ}}$ ), является учет или неучет вращательной энергии группы атомов. В этот вид энергии может уходить часть теплоты. Экспери-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Современная версия ММ представлена в ПО https:// www.charmm.org [11] группы из Гарвардского университета (Martin Karplus).

ментально найденные частоты в модели гармонического осциллятора и, следовательно, закона Гука помогают параметризовать модель, построенную в рамках ММ. Амплитуда колебаний может быть значительной, что нарушает гармонический закон, т. е. надо использовать постоянные ангармонизма.

Если распространение теплоты происходит в кристалле, то необходимо применять формализм фононов: фононный спектр (см. рис. 2), возможный ангармонизм, фонон-фононное рассеяние и электрон-фононное взаимодействие.

Например, в работе [9] для ZnO и Zn<sub>0,1</sub>Mg<sub>0,9</sub>O установлено влияние изменений характеристик локальной структуры, в частности координационного числа и длины связи, на параметры ангармонического потенциала  $U(x) = ax^2/2 + bx^3 + cx^4$ . Здесь x — отклонение межатомных расстояний от их равновесных значений, параметр a выражает «наивный» закон Гука. Параметры потенциала оксида цинка использованы для расчета линейного коэффициента теплового расширения и характеристической температуры Дебая  $\theta_{\rm D}$ .

Молярную теплоемкость можно рассчитать по формуле (3). Обратим внимание, что через последнюю величину в формуле (3) теплоемкость связана с параметрами ангармонизма, но теплоемкость, в свою очередь, определяет по формуле (1) приращение температуры

$$C_{V}(T) = 18R \left(\frac{T}{\theta_{\rm D}}\right)^{3} \int_{0}^{\theta_{\rm D}/T} \frac{e^{\xi}\xi^{4}}{\left(e^{\xi}-1\right)^{2}} \mathrm{d}\xi,$$
  
$$\theta_{\rm D} = 1,27\theta_{\rm E} = \frac{\hbar}{k} \sqrt{\frac{a}{M_{1-2}}}.$$
(3)

Здесь R — универсальная газовая постоянная;  $\theta_{\rm D}$ ,  $\theta_{\rm E}$  — температура Дебая и Эйнштейна соответственно; a — постоянная жесткости в потенциале для связи между атомами 1—2;  $M_{1-2}$  — приведенная масса этих атомов.

Для ZnO температура Дебая  $\theta_D = 871$  K [9] и может преодолеваться при температурных флуктуациях.

В структуре вюрцита ZnO возможны [10] два вида межузельных атомов цинка и кислорода, причем одни находятся в тетраэдрическом окружении, а другие — в октаэдрическом. Помимо межузельного атома цинка могут образовываться и вакансии кислорода. Если рассматривать нано– или микрообъем кристалла, то надо учитывать рассеяние фононов на точечных дефектах. Обычно же коллективные возбуждения представляют как набор плоских невзаимодействующих гармонических волн (фононов)  $dn \int D(\omega) d\omega$ .

$$D(\omega) \cong \frac{1}{\sqrt{\omega_{r\max}^2 - \omega^2}},$$

который обычно разделяют на несколько интервалов спектра, полагая иногда для спектральной плотности фононов закон обратного корня. Здесь введена максимальная частота для *r*-го интервала. Для продольной и поперечных ветвей суммарный спектр, например, для алюминия имеет резкие перегибы и острые пики (критические точки, сингулярности Ван Хова), причем этим значениям частот соответствуют нулевые групповые скорости. Время жизни фонона, помимо дисперсионного закона  $\omega(\mathbf{k})$ , связывающего частоту с поляризацией, — это его важная характеристика. При помощи фононного спектра можно выразить свободную энергию гармонического кристалла (постоянная Маделунга). Укажем еще на одну трудность: фононы являются Бозе-частицами, но какую температуру подставлять в статистику Бозе—Эйнштейна? Описывая взаимодействие фононов, различают их слияние и распад, вводят энергию деформации и процедуру квантования. Описывают также переброс импульса.

Согласно работе К.К. Абгарян [15], многомасштабное моделирование формализуется через базовую модель-композицию, предусматривающую восемь уровней иерархии, от атомарного (уровень 0) до дискретно-континуального (уровень 7). Учет температурного фактора, т. е. не только расчет температурного поля, требует применение моделей уровней 1—2—3 и, в некоторых случаях, уровня 4. В работе [15] приведена многомасштабная композиция для расчета эффективного коэффициента теплопроводности наногетероструктуры. На уровне 3 этим же автором [14] предложено использование модели модального подавления, с учетом угла между осью теплопереноса и групповой скоростью фононов некоторой моды.

Хочется отметить важность перехода «атомный кластер — статика» → «атомный кластер динамика» на уровне 2. Хотелось бы предостеречь, что использование мощных средств расчета, как в случае рассмотренного в работе [14] кинетического уравнения Больцмана (даже трех-фононных столкновений) и нейросетевого счета, оправдано целями демонстрации и некоторой изящностью, «тонкостью» результатов, но не оправдано прагматикой задачи.

Важность краевых условий на границе области рассмотрения, хотя это замечание тривиально, иллюстрируется спецификацией термостатирования ансамбля фононов, если такой формализм выбран, и закреплением, или откреплением части концевых атомов при наивном расчете MM.

Идеология многомасштабности отражена в формуле (2), поскольку в ее дискретном прочтении коэффициенты  $m_i \Rightarrow \mu(T)$  легко трансформируются в плотность распределения случайной величины, которой становится температура. Они могут быть взяты из ММ–симуляций затухания колебаний атомов («грузиков») для некоторой сети. Хотя дискретный вариант уравнения (2) больше соответствует ММ–расчету региона теплового воздействия, рассмотрим и непрерывный вариант (4):

$$A = A_0 \int_0^1 \mu(t) \exp\left(\frac{-B}{kT + n\nu Qt}\right) dt, \quad \int_0^1 \mu(t) dt = 1. \quad (4)$$

Интересно взглянуть на ММ-симуляцию как на динамику [16] коннекционистской системы (К-системы), где роль сигнала принадлежит фононам, а состояние элемента определяется электронной энергией, а также деформацией углов, т. е. мы имеем ситуацию, когда энергия Хартри—Фока для атома на небольшую величину отличается от минимальной, т. е. вблизи экстремума.

#### Методика расчета теплового фактора в 1D–2D материалах

Методика расчета [17] состоит в последовательном исполнении пяти пунктов, четыре из которых связаны с вводимыми понятиями.

1. Ведем понятие «элементарный акт тепловыделения» (ЕАТ), которое моделируется тройкой  $\langle \tau_{EAT}, v_{EAT}, q_{EAT} \rangle$  величин с характерными длительностью, объемом и тепловым эффектом.

Выявление EAT может быть нетривиально. Для реакции окисления цинка — это переход энергии электронных орбиталей (из атомных в молекулярные) через активированный комплекс в кинетическую энергию ядер по отдельности и молекулы в целом. Для теплового расчета [18—20] значима общая длительность всей оцепи пере-



ходов (1 пс?). В случае проводящего филамента обычное указание на джоулево тепло недостаточно. Свой вклад могут вносить безызлучательные переходы электронов, например, между зоной проводимости и ловушечным уровнем в запрещенной зоне. Привычный макроскопический закон Джоуля, наверняка, скрывает в себе тонкие детали взаимосвязи группового движения электронов зоны проводимости с генерацией фононов.

279

2. Область и распределение EAT по пространству, которое моделируется [21—24] многообразием  $G \in \Re^3$ , дискретным, но возможно и непрерывным, облаком точек, центров EAT. Надо помнить, что EAT распределены и во времени; наверняка, присутствуют флуктуации во времени.

3. Радиус ЕАТ-воздействия р<sub>ЕАТ</sub>. Для кристаллического материала — это длина свободного пробега фонона [25], а в формализме колебаний атомных связей — это характерная длина затухания (корректнее рассматривать избыточную энергию колебаний и затухание до величины

 $\simeq \frac{1}{10} \max \{ kT_{\infty}, q_{\text{EAT}} \}$ . Можно учесть анизотропию

 $\rho_{EAT},$  сведя тензор к скаляру. С этим связано время теплового воздействия, которое ранее оценивалось нами в виде времени релаксации  $\tau_{relax}\simeq 300\frac{1}{\omega},~$ что

вытекает из оценки р<sub>ЕАТ</sub>.

4. Регион теплового воздействия (**РТВ**). На его границах можно задавать краевые условия для решения классического уравнения теплопроводности, баланса тепловых потоков, сравнения  $T_{\infty} > T_{\rm ex}$ , выявления степени перегретости РТВ (раз-



Рис. 7. Применение методики для роста микростержней и мемристора. «×» — центры тепловыделения; пунктир — граница зоны теплового воздействия; сплошная линия — условная граница зоны тепловыделения

Fig. 7. Application of the technique for the growth of microrods and memristor. "x" is centers of heat release; the dotted line is the boundary of the heat–affected zone; solid line is conditional boundary of the heat release zone

ность температур его границы и внешней среды). При этом естественные границы системы могут лежать внутри границ РТВ. Для примера с ростом леса стержней ZnO разогреваемая ими подложка лежит все-таки вне РТВ, РТВ предположительно ограничен верхней частью микростержня (его высота 10 мкм). На рис. 7 визуализированы предлагаемые понятия для двух конкретных ситуаций. Вне РТВ отсутствуют неравновесные эффекты, а перегрев присутствует, что легко подтвердить опытным путем.

5. Характеризация ключевых электрофизических процессов, для которых будет рассматриваться температурный фактор. Вначале проводится оценка характерных длительностей процессов, а затем коррекция классических соотношений, как, например, нами сделано для закона Аррениуса (см. рис. 5).

#### Заключение

Показана актуальность выработки модельных представлений и новых понятий (ЕАТ, РТВ), которые потом можно формализовать, для решения конкретно-расчетных задач в области тепловыделения, теплопередачи, воздействия теплоты для наноструктурированных 1D—2D материалов [18—20]. Две конкретные задачи, рассмотренные авторами, послужили только для осознания и постановки проблемы. Апробация же методики на будущих задачах предполагает ее уточнение и адаптацию самими исследователями под прагматику физико-технической ситуации. Традиционное понимание проблемы тепловыделения в наноэлектронике сосредоточено на макро- и мезоскопических эффектах избыточного нагрева и теплоотвода в керамике и других наноматериалах с измененными значениями коэффициентов теплопроводности. Принципиальная неравновесность наномасштабных эффектов до сих пор остается без внимания. Предложена методика, которая на последнем шаге решения классических уравнений вне РТВ позволяет сосредоточить внимание на мезоэффектах.

#### Библиографический список

1. Stempkovsky A.L., Gavrilov S.V., Matyushkin I.V., Teplov G.S. On the issue of application of cellular automata and neural networks methods in VLSI design. *Optical Memory and Neural Networks*. 2016; 25(2): 72–78. https:// doi.org/10.3103/S1060992X16020065; https://www.elibrary. ru/wvvldl

2. Сидоренко К.В., Горшков О.Н., Касаткин А.П. Применение метода кинетического Монте-Карло для расчета ВАХ и теплопереноса в мемристивных структурах на основе стабилизированного диоксида циркония. *Труды XXI Междунар. симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника».* 13–16 марта 2017 г., Нижний Новгород. В 2 т. Нижний Новгород: Издательство Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского; 2017. Т. 2. С. 716—717.

3. Menzel S., Waters M., Marchewka A., Böttger U., Dittmann R., Waser R. Origin of the ultra–nonlinear switching kinetics in oxide–based resistive switches. *Advanced Functional Materials*. 2011; 21(23): 4487—4492. https://doi. org/10.1002/adfm.201101117

4. Guseinov D.V., Korolev D.S., Belov A.I., Okulich E.V., Okulich V.I., Tetelbaum D.I., Mikhaylov A.N. Flexible Monte–Carlo approach to simulate electroforming and resistive switching in filamentary metal–oxide memristive devices. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2020; 28(1): 015007—015023. https://doi. org/10.1088/1361-651X/ab580e

5. Zhang X., Yang Sh., Tu Ch.-G., Kiang Y.-W., Yang C.C. Growth model of a GaN nanorod with the pulsed-growth technique of metalorganic chemical vapor deposition. *Crystal Growth & Design.* 2018; 18(7): 3767— 3773. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01605

6. Шарапов А.А., Матюшкин И.В. Моделирование процесса роста массива одномерных монокристаллических структур ZnO. В сб.: *Математическое* моделирование в материаловедении электронных компонентов. Материалы III Междунар. конф. МММЭК-2021.25-27 октября 2021 г., Москва. М.: МАКС Пресс; 2021. С. 150—151. https://doi.org/10.29003/m2497. MMMSEC-2021/150-151; https://www.elibrary.ru/tgzahm

7. Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Грузинцев А.Н. Упорядоченные массивы наностержней оксида цинка на кремниевых подложках. *Физика и техника полупроводников.* 2013; 47(2): 216—222. https://journals.ioffe. ru/articles/viewPDF/4898; https://www.elibrary.ru/rcqwit

8. Носенко Т.Н., Ситникова В.Е., Стрельникова И.Е., Фокина М.И. Практикум по колебательной спектроскопии. СПб.: Университет ИТМО; 2021. 173 с.

 Недосейкина Т.И., Шуваев А.Т., Власенко В.Г. Исследование ангармонического парного потенциала связей Zn–O в ZnO и Zn<sub>0,1</sub>Mg<sub>0,9</sub>O. Исследовано в России.1999; 2: 1—9.

10. Воробьева Н.А. Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов. Дисс. ... канд. хим. наук. М.; 2015. 180 с.

11. Lu X., Fang D., Ito S., Okamoto Y., Ovchinnikov V., Cui Q. QM/MM free energy simulations: recent progress and challenges. *Molecular Simulation*. 2016; 42(13): 1052— 1078. https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1132317

12. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика; пер. с англ. М.: Мир; 1986. 364 с.

13. Zhang Y., Chen H.X., Duan L., Fan J.–B. The electronic structures, elastic constants, dielectric permittivity, phonon spectra, thermal properties and optical response of monolayer zirconium dioxide: A first–principles study. *Thin Solid Films*. 2021; 721: 138549—138556. https://doi. org/10.1016/j.tsf.2021.138549; https://www.elibrary.ru/ rimzwe

14. Abgaryan K.K., Kolbin I.S. Ab initio calculation of the effective thermal conductivity coefficient of a superlattice using the Boltzmann transport equation. *Russian Mi*- croelectronics. 2020; 49(8): 594—599. https://doi.org/10.1134/ S1063739720080028; https://www.elibrary.ru/powoad

15. Абгарян К.К. Многомасштабное моделирование в задачах структурного материаловедения. М.: МАКС Пресс; 2017. 280 с. https://www.elibrary.ru/xuntmd

16. Матюшкин И.В., Тельминов О.А. Формальнофилософские вопросы коннекционизма и актуальные проблемы разработки нейроморфных систем. Электронная техника. Серия 3. Микроэлек троника. 2022; (2(186)): 49—59. https://doi.org/10.7868/S2410993222020099

17. Матюшкин И.В., Тельминов О.А., Михайлов А.Н. Учет тепловыделения в малых объемах вещества на примере роста микростержней ZnO: поиск методики моделирования. В сб.: Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов МММЭК-2022. Материалы IV Междунар. конф. Москва, 24-26 октября 2022 г. М.: Макс Пресс; 2022. С. 68—71. https://doi.org/10.29003/m3070.MMMSEC-2022/68-71

18. Hu Y., Chen Ch., Wen Y., Xue Zh., Zhou X., Shi D., Hu G., Xie X. Novel micro-nano epoxy composites for electronic packaging application: Balance of thermal conductivity and processability. *Composites Science and Technology.* 2021; 209(4): 108760. https://doi.org/10.1016/j. compscitech.2021.108760

19. Manavendra P. Singh, Ryntathiang S., Krishnan S., Nayak P. Study of thermal conductivity in two-dimensional Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> from micro-Raman spectroscopy. *Current Chinese Science*. 2021; 1(4): 453—459. https://doi.org/10.2174/22102 98101666210412101104 20. Wang X., An M., Ma W., Zhang X. Tunable Anisotropic lattice thermal conductivity in one-dimensional superlattices from molecular dynamics simulations. *Journal of Thermal Science*. 2022; 31(1): 1068—1075. https://doi. org/10.1007/s11630-022-1661-2

21. Fernandes H., Cerqueira N., Sousa S., Melo A. A molecular mechanics energy partitioning software for biomolecular systems. *Molecules*. 2022; 27(17): 5524. https://doi. org/10.3390/molecules27175524

22. Костюков В.В. Молекулярная механика биополимеров. М.: ИНФРА-М; 2020. 140 с. https://doi. org/10.12737/1010677

23. Wang Yu., Fass J., Kaminow B., Herr J., Rufa D., Zhang I., Pulido I., Henry M., Macdonald H., Takaba K., Chodera J. End-to-end differentiable construction of molecular mechanics force fields. *Chemical Science*. 2022; 13: 12016—12033. https://doi.org/1010.1039/D2SC02739A

24. Pei Zh., Mao Y., Shao Y., Liang W. Analytic highorder energy derivatives for metal nanoparticle-mediated infrared and Raman scattering spectra within the framework of quantum mechanics / molecular mechanics model with induced charges and dipoles. *The Journal* of *Chemical Physics*. 2022; 157(16): 164110. https://doi. org/10.1063/5.0118205

25. Yang X., Feng T., Li J., Ruan X. Evidence of fifthand higher-order phonon scattering entropy of zone-center optical phonons. *Physical Review B*. 2022; 105(11): 115205— 115206. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.115205

#### References

1. Stempkovsky A.L., Gavrilov S.V., Matyushkin I.V., Teplov G.S. On the issue of application of cellular automata and neural networks methods in VLSI design. *Optical Memory and Neural Networks*. 2016; 25(2): 72—78. https:// doi.org/10.3103/S1060992X16020065; https://www.elibrary. ru/wvvldl

2. Sidorenko K.V., Gorshkov O.N., Kasatkin A.P. Application of the kinetic Monte Carlo method for calculating the CVC and heat transfer in memristive structures based on stabilized zirconia. Proc. of the XXI Inter. symposium "Nanophysics and Nanoelectronics". March 13–16, 2017, Nizhny Novgorod. In 2 vol. Nizhny Novgorod: Nizhni Novgorod University Press (NNUP); 2017. Vol. 2. P. 716—717. (In Russ.)

3. Menzel S., Waters M., Marchewka A., Böttger U., Dittmann R., Waser R. Origin of the ultra–nonlinear switching kinetics in oxide–based resistive switches. *Advanced Functional Materials*. 2011; 21(23): 4487—4492. https://doi. org/10.1002/adfm.201101117

4. Guseinov D.V., Korolev D.S., Belov A.I., Okulich E.V., Okulich V.I., Tetelbaum D.I., Mikhaylov A.N. Flexible Monte–Carlo approach to simulate electroforming and resistive switching in filamentary metal–oxide memristive devices. *Modelling and Simulation in Materials Science* and Engineering. 2020; 28(1): 015007—015023. https://doi. org/10.1088/1361-651X/ab580e

5. Zhang X., Yang Sh., Tu Ch.-G., Kiang Y.-W., Yang C.C. Growth model of a GaN nanorod with the pulsed-growth technique of metalorganic chemical vapor deposition. *Crystal Growth & Design.* 2018; 18(7): 3767— 3773. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01605

6. Sharapov A.A., Matyushkin I.V. Simulation of the growth process of an array of one-dimensional ZnO singlecrystal structures. In: *Mathematical modeling in materials*  science of electronic component. Proc. of the Inter. conf. IC-M3SEC-2021. October 25-27, 2021, Moscow. Moscow: Maks Press; 2021. P. 150—151. (In Russ.). https://doi.org/10.29003/ m2497.MMMSEC-2021/150-151; https://www.elibrary.ru/ tgzahm

7. Redkin A.N., Ryzhova M.V., Yakimov E.E., Gruzintsev A.N. Aligned arrays of zinc oxide nanorods on silicon substrates. *Semiconductors*. 2013; 47(2): 252—258. (In Russ.). https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/4898; https:// www.elibrary.ru/rcqwit

8. Nosenko T.N., Sitnikova V.E., Strel'nikova I.E., Fokina M.I. Workshop on vibrational spectroscopy. St. Petersburg: Universitet ITMO; 2021. 173 p. (In Russ.)

9. Nedoseikina T.I., Shuvaev A.T., Vlasenko V.G. Investigation of the anharmonic pair potential of Zn–O bonds in ZnO and Zn<sub>0,1</sub>Mg<sub>0,9</sub>O. *Issledovano v Rossii*. 1999; 2: 1—9. (In Russ.)

10. Vorob'eva N.A. Nanocrystalline ZnO(M) (M = Ga, In) for gas sensors and transparent electrodes. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Moscow; 2015. 180 p. (In Russ.)

11. Lu X., Fang D., Ito S., Okamoto Y., Ovchinnikov V., Cui Q. QM/MM free energy simulations: recent progress and challenges. *Molecular Simulation*. 2016; 42(13): 1052— 1078. https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1132317

12. Burkert U., Allinger N.L. Molecular mechanics. Washington, D.C.: American Chemical Society; 1982. 339 p. (Russ. Transl.: Burkert U., Allinger N.L. Molekulyarnaya mekhanika. Moscow: Mir; 1986. 364 p.)

13. Zhang Y., Chen H.X., Duan L., Fan J.–B. The electronic structures, elastic constants, dielectric permittivity, phonon spectra, thermal properties and optical response of monolayer zirconium dioxide: A first–principles study. *Thin Solid Films*. 2021; 721: 138549—138556. https://doi.

org/10.1016/j.tsf.2021.138549; https://www.elibrary.ru/rimzwe

14. Abgaryan K.K., Kolbin I.S. Ab initio Calculation of the effective thermal conductivity coefficient of a superlattice using the Boltzmann transport equation. *Russian Microelectronics*. 2020; 49(8): 594—599. https://doi.org/10.1134/ S1063739720080028; https://www.elibrary.ru/powoad

15. Abgaryan K.K. Multiscale modeling in problems of structural materials science. Moscow: MAKS Press; 2017. 280 p. (In Russ.). https://www.elibrary.ru/xuntmd

16. Matushkin I.V., Telminov O.A. Formal and philosophical issues of connectionism and actual problems of neuromorphic systems design. *Electronic Engineering. Series 3. Microelectronics.* 2022; (2(186)): 49—59. (In Russ.). https:// doi.org/10.7868/S2410993222020099

17. Matyushkin I.V., Tel'minov O.A., Mikhailov A.N. Accounting for heat release in small volumes of matter on the example of the growth of ZnO microrods: search for a modeling technique. In: *Mathematical modeling in materials science of electronic components ICM3SEC-2022. Proc. of the International conference. October 24-26, 2022, Moscow.* Moscow: Maks Press 2022. P. 68—71. https://doi.org/10.29003/m3070.MMMSEC-2022/68-71

18. Hu Y., Chen Ch., Wen Y., Xue Zh., Zhou X., Shi D., Hu G., Xie X. Novel micro-nano epoxy composites for electronic packaging application: Balance of thermal conductivity and processability. *Composites Science and Technology.* 2021; 209(4): 108760. https://doi.org/10.1016/j. compscitech.2021.108760

19. Manavendra P. Singh, Ryntathiang S., Krishnan S., Nayak P. Study of thermal conductivity in two–dimensional Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> from micro–Raman spectroscopy. *Current Chinese Science*. 2021; 1(4): 453—459. https://doi.org/10.2174/22102 98101666210412101104

20. Wang X., An M., Ma W., Zhang X. Tunable Anisotropic lattice thermal conductivity in one-dimensional superlattices from molecular dynamics simulations. *Journal of Thermal Science*. 2022; 31(1): 1068—1075. https://doi. org/10.1007/s11630-022-1661-2

21. Fernandes H., Cerqueira N., Sousa S., Melo A. A molecular mechanics energy partitioning software for biomolecular systems. *Molecules*. 2022; 27(17): 5524. https://doi.org/10.3390/molecules27175524

22. Kostyukov V. Molecular mechanics of biopolymers. Moscow: INFRA–M; 2020. 140 p. (In Russ.). https://doi.org 10.12737/1010677

23. Wang Yu., Fass J., Kaminow B., Herr J., Rufa D., Zhang I., Pulido I., Henry M., Macdonald H., Takaba K., Chodera J. End-to-end differentiable construction of molecular mechanics force fields. *Chemical Science*. 2022; 13: 12016—12033. https://doi.org/1010.1039/D2SC02739A

24. Pei Zh., Mao Y., Shao Y., Liang W. Analytic highorder energy derivatives for metal nanoparticle-mediated infrared and Raman scattering spectra within the framework of quantum mechanics / molecular mechanics model with induced charges and dipoles. *The Journal* of *Chemical Physics*. 2022; 157(16): 164110. https://doi. org/10.1063/5.0118205

25. Yang X., Feng T., Li J., Ruan X. Evidence of fifthand higher-order phonon scattering entropy of zone-center optical phonons. *Physical Review B*. 2022; 105(11): 115205— 115206. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.115205

#### Информация об авторах / Information about the authors

Матюшкин Игорь Валерьевич — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры проектирования и конструирования интегральных микросхем, Национальный исследовательский университет «МИЭТ», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-2988-8803; e-mail: mivmiv@yandex.ru

Тельминов Олег Александрович — канд. техн. наук, начальник лаборатории нейроморфных систем, АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Зеленоград, Москва, 124460, Российская Федерация; https:// orcid.org/0000-0002-2358-3689; e-mail: otelminov@niime.ru

Михайлов Алексей Николаевич — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, д. 23, Нижний Новгород, 603022, Российская Федерация; https://orcid.org/0000-0001-5505-7352; e-mail: mian@nifti.unn.ru **Igor V. Matyushkin** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Department of Design and Construction of Integrated Circuits, National Research University of Electronic Technology, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498 Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2988-8803; e-mail: mivmiv@yandex.ru

Oleg A. Telminov — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Neuromorphic Systems, Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Zelenograd, Moscow 124460, Russian Federation; https://orcid.org/0000-0002-2358-3689; e-mail: otelminov@niime.ru

Alexey N. Mikhaylov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory, National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 Gagarin Ave., Nizhny Novgorod 603022, Russian Federation; https://orcid.org/0000-0001-5505-7352; e-mail: mian@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 22.11.2022; поступила после доработки 02.12.2022; принята к публикации 19.12.2022 Received 22 November 2022; Revised 2 December 2022; Accepted 19 December 2022 Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 4. С. 283—287. DOI: 10.17073/1609-3577-2022-4-283-287

УДК 621.315:004.94

# Математическое моделирование метрических параметров ГПУ металлов

#### © 2022 г. П. А. Сеченых<sup>1,2,</sup>⊠

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация

<sup>2</sup> Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация

⊠Автор для переписки: p-sechenyh@mail.ru

Аннотация. Электронные, магнитные, механические и другие свойства кристаллических веществ обусловлены особенностью их строения — периодичностью и симметрией решетки, поэтому определение структуры является важным этапом исследования таких материалов. В работе рассмотрен ряд металлов, имеющих кристаллическую решетку структурного типа ГПУ (гексагональная плотная упаковка) — бериллий, церий, кобальт, диспрозий, эрбий, гадолиний, гафний, гольмий, лантан, лютеций, магний, неодим, осмий, празеодим, рений, рутений, скандий, тербий, титан, таллий, тулий, иттрий, цирконий. Показано применение алгоритма имитации отжига для нахождения метрических параметров рассматриваемых материалов с использованием модели плотной упаковки, широко применяемой в кристаллографических расчетах. Представленная в работе собственная программная реализация алгоритма имитации отжига позволяет по заданным химической формуле и пространственной группе симметрии определить координаты атомов, входящих в элементарную ячейку кристаллической решетки, вычислить постоянные решетки и плотность упаковки атомов в ячейке кристалла структурного типа ГПУ. Перечисленные структурные характеристики могут быть использованы в качестве входных параметров при моделировании электронных, магнитных и других свойств рассмотренных соединений. В статье приведено сравнение значений постоянных кристаллической решетки, полученных в результате численного моделирования, с опубликованными данными.

Ключевые слова: алгоритм имитации отжига, гексагональная плотная упаковка, ГПУ

Благодарности: Работа выполнена при поддержке проекта № 075–15–2020–799 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

**Для цитирования:** Сеченых П.А. Математическое моделирование метрических параметров ГПУ металлов. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(4): 283—287. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-283-287

Краткое сообщение подготовлено по материалам доклада, представленного на VI–й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 24–26 октября 2022 г.

<sup>© 2022</sup> 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.

## Mathematical modeling of the metrical parameters of hexagonal close-packed metalls

P. A. Sechenykh<sup>1,2,</sup>

<sup>1</sup> Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation

<sup>2</sup> Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation

<sup>™</sup>*Corresponding author: p-sechenyh@mail.ru* 

Abstract. The electronic, magnetic, mechanical and other properties of crystalline substances are due to the feature of their structure — the periodicity and symmetry of the lattice, therefore, the determination of the metrical parameters is an important stage in the study of the characteristics of such materials. The paper considers a number of metals having a crystal lattice of the hcp structural type (hexagonal close packing) - beryllium, cerium, cobalt, dysprosium, erbium, gadolinium, hafnium, holmium, lanthanum, lutetium, magnesium, neodymium, osmium, praseodymium, rhenium, ruthenium, scandium, terbium, titanium, thallium, thulium, yttrium, zirconium. The paper shows the application of the annealing simulation algorithm to find the metric parameters of the materials under consideration using the dense packing model, which is widely used in crystallographic calculations. The own software implementation of the annealing simulation algorithm presented in the paper makes it possible to determine the coordinates of the atoms included in the unit cell of the crystal lattice, to calculate the lattice constants and the packing density of atoms in the cell of the crystal of the hcp structural type, using the given chemical formula and space symmetry group. These structural characteristics can be used as input parameters in modeling the electronic, magnetic, and other properties of the considered materials. The paper compares the values of the crystal lattice constants obtained as a result of numerical simulation with published data.

Keywords: annealing simulation algorithm, hexagonal close-packed, HCP

**Acknowledgments.** The work was supported by project No. 075–15–2020–799 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

**For citation:** Sechenykh P.A. Mathematical modeling of the metrical parameters of hexagonal close– packed metalls. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(4): 283–287. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-283-287

#### Введение

Металлы (в том числе, редкоземельные) широко применяются в различных отраслях электронной промышленности, что обуславливает актуальность исследования их свойств.

Информация о структуре и свойствах материалов особенно важна при работе с объектами микро– и наноразмеров из–за высокой сложности проведения натурного эксперимента с ними. Это делает актуальным применение математического моделирования и аналитических исследований для прогнозирования материалов с требуемыми характеристиками. Данная статья посвящена численному моделированию метрических параметров кристаллических материалов — постоянных кристаллической решетки (*a*, *b*, *c*) и плотности упаковки атомов в элементарной ячейке. Рассмотрен ряд металлов, реализуемых в структурном типе ГПУ (гексагональная плотная упаковка).

#### Расчет метрических параметров

Для расчета метрических параметров была использована модель плотной упаковки, широко распространенная для моделирования кристаллических материалов. Согласно данной модели, атомы заменяют твердыми несжимаемыми шарами определенного радиуса [1]. Под плотностью упаковки понимают отношение суммарного объема атомов, входящих в элементарную ячейку, к объему ячейки [2—4], т. е.:

$$\rho = \frac{V_a}{V}$$

где V<sub>а</sub> — суммарный объем атомов, входящих в ячейку; V — объем элементарной ячейки кристаллической решетки. Требуется найти такую конфигурацию атомов элементарной ячейки, которая соответствует минимальному значению объема ячейки, и, следовательно, максимальному значению плотности упаковки. Система атомов считается устойчивой в рамках рассматриваемой модели, если значение  $\rho \in [0,47, 0,74]$ . В работах [5-6] показано использование этого подхода для расчета метрических параметров соединений различных классов (оксиды металлов [5], перовскит, двойной перовскит [6]) с кристаллической решеткой кубического типа симметрии (*a* = *b* = *c*, углы ячейки  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). В данной работе он применяется для кристаллов с гексагональной решеткой  $(a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ},$ рис. 1). Были рас-



Рис. 1. Гексагональная кристаллическая решетка Fig. 1. Hexagonal crystal lattice

смотрены металлы, кристаллическая решетка которых реализуется в структурном типе ГПУ (гексагональная плотная упаковка, рис. 2). Такая структура описывается пространственной группой симметрии *P*6<sub>3</sub>/*mmc* (№ 194 [7]), позиция Уайкова 2*с*. Кроме того, гексагональная кристаллическая решетка характеризуется величиной *с/а*. В идеальных плотно упакованных металлах с гексагональной кристаллической решеткой отношение *с/а* = 1,633 [2].

#### Программная реализация

Для решения поставленной задачи применялась собственная программная реализация алгоритма имитации отжига [8] на языке программирования С# [9], входными данными для которой являются химическая формула, радиусы атомов, входящих в соединение, а также пространственная группа симметрии и справочная кристаллографическая информация (в частности, операции симметрии и позиции Уайкова [7], входящие в выбранную пользователем группу).

Справочная информация, необходимая для расчетов, хранится в ранее разработанной базе данных. Для работы была выбрана реляционная система управления базами данных (СУБД) MS SQL Server [10], которая позволяет обеспечить логическую целостность спроектированной схемы и возможность доступа к информации посредством SQL-запросов. Доступ к данным осуществляется с использованием библиотеки Entity Framework 6.1.3 для взаимодействия с СУБД и обработки данных [11, 12].

Выходными данными, получаемыми в результате работы расчетного модуля, являются:

– постоянные кристаллической решетки (a, b, c);

плотность упаковки;

координаты входящих в элементарную ячейку атомов.

Результаты расчетов и набор входных параметров также сохраняются в соответствующей подсхеме базы данных и могут быть использованы для дальнейших исследований.

Радиусы атомов химических элементов для проведения расчетов были взяты из [13].

#### Результаты моделирования

Основные результаты вычислений приведены в табл. 1.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что результаты моделирования структурных ха-



Рис. 2. Структура ГПУ Fig. 2. Structure of a hexagonal close packing

#### Таблица 1

	Параметры кристаллической решетки								
Химический	вычисленные			табличные [14]		погрешность			
элемент	а, нм	с, нм	c/a	а, нм	с, нм	Δα	Δc		
Бериллий (Ве)	0,2269	0,3615	1,593	0,229	0,358	0,009	0,010		
Церий (Се)	0,3559	0,5590	1,571	0,365	0,596	0,025	0,062		
Кобальт (α–Со)	0,2419	0,3810	1,575	0,251	0,407	0,036	0,064		
Диспрозий (Dy)	0,3599	0,5754	1,599	0,359	0,565	0,003	0,018		
Эрбий (Er)	0,3567	0,5772	1,618	0,356	0,559	0,002	0,033		
Гадолиний (Gd)	0,3644	0,5822	1,598	0,364	0,578	0,001	0,007		
Гафний (Hf)	0,3246	0,5254	1,619	0,320	0,506	0,014	0,038		
Гольмий (Но)	0,3575	0,5721	1,600	0,358	0,562	0,001	0,018		
Лантан (La)	0,3810	0,6240	1,638	0,375	0,607	0,016	0,028		
Лютеций (Lu)	0,3501	0,5576	1,593	0,350	0,555	0,000	0,005		
Maгний (Mg)	0,3217	0,5177	1,609	0,321	0,521	0,002	0,006		
Неодим (Nd)	0,3707	0,6019	1,624	0,366	0,590	0,013	0,020		
Осмий (Os)	0,2728	0,4473	1,640	0,274	0,432	0,004	0,035		
Празеодим (Pr)	0,3732	0,6098	1,634	0,367	0,592	0,017	0,030		
Рений (Re)	0,2780	0,4537	1,632	0,276	0,446	0,007	0,017		
Рутений (Ru)	0,2700	0,4303	1,594	0,270	0,428	0,000	0,005		
Скандий (Sc)	0,3227	0,5078	1,574	0,331	0,527	0,025	0,036		
Тербий (Tb)	0,3620	0,5784	1,598	0,360	0,569	0,006	0,017		
Титан (Ti)	0,2959	0,4670	1,578	0,295	0,469	0,003	0,004		
Таллий (Tl)	0,3145	0,4938	1,570	0,346	0,553	0,091	0,107		
Тулий (Tm)	0,3531	0,5653	1,601	0,354	0,555	0,003	0,019		
Иттрий (Ү)	0,3557	0,5592	1,572	0,365	0,573	0,025	0,024		
Цирконий (Zr)	0,3258	0,5339	1,639	0,323	0,515	0,009	0,037		

#### Метрические параметры [Metric parameters]

рактеристик рассмотренных соединений согласуются с опубликованными значениями [14].

#### Заключение

В работе выполнено моделирование металлов с кристаллической структурой типа ГПУ. Полученные значения метрических параметров согласуются с табличными данными.

Полученные результаты могут быть использованы при проведении квантовомеханических расчетов на базе теории функционала электронной плотности [15, 16], с помощью которых можно уточнить координаты системы атомов, а также рассчитать электронные, магнитные и другие свойства соединений.

#### Библиографический список

1. Абгарян К.К. Многомасштабное моделирование в задачах структурного материаловедения. М.:МАКС Пресс; 2017. 284 с. 2. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. шк.; 1976. 391 с.

3. Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров-Тисменко Ю.К. Геометрическая кристаллография. 2-е изд. М.: Издательский дом (Типография) МГУ; 1986. 165 с.

4. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд–ва Акад. наук СССР; 1947. 237 с.

5. Сеченых П.А., Абгарян К.К. Математическое моделирование кристаллической структуры оксидов металлов. Матер. I Междунар. конф. «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2019). 21-23 октября 2019 г., Москва. М.: МАКС Пресс; 2019. С. 74—76. https://doi. org/10.29003/m682.MMMSEC-2019

6. Сеченых П.А. Математическое моделирование кристаллической структуры перовскитоподобных соединений. Матер. III Междунар. конф. «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2021). 25-27 октября 2021 г. М.: МАКС Пресс; 2021. С. 86—88. https://doi.org/10.29003/ m2479.MMMSEC-2021/86-88

7. Volume A. Space-group symmetry-2005. In: *International tables for crystallography*. Hahn T., ed. 5<sup>th</sup> ed. Springer; 2005. 911 p. https://www.lpl.arizona.edu/  $\label{eq:pmrg} \begin{array}{l} PMRG/sites/lpl.arizona.edu.PMRG/files/ITC-Vol.A\%20\\ \% 282005\% 29\% 28ISBN\% 200792365909\% 29.pdf \end{array}$ 

8. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method. Journal of the American Statistical Association. 1949; 44(247): 335—341. https://doi.org/10.1080/01621459.1949.1 0483310

9. Документация по С#. Начало работы, руководства, справочные материалы. https://learn.microsoft.com/ ru-ru/dotnet/csharp/ (дата обращения: 02.11.2019).

10. Техническая документация по SQL Server. SQL Server. Microsoft Learn. https://learn.microsoft.com/ruru/sql/sql-server/?view=sql-server-ver15 (дата обращения: 01.11.2021).

11. Документация по Entity Framework 6.1.3. https:// learn.microsoft.com/ru-ru/ef/ef6/what-is-new/pastreleases#ef-613 (дата обращения: 01.11.2021). 12. Сеченых П.А. Математическое моделирование перспективных структур оксидов металлов. Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019; 22(4): 268—271. https://doi. org/10.17073/1609-3577-2019-4-268-271

287

13. The periodic table of the elements by WebElements. https://www.webelements.com/index.html (дата обращения 20.09.2022).

14. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. NY, USA: Saunders College Publishing; 1976. 848 p.

15. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*. 1964; 136(3B): 864—871. https://doi. org/10.1103/PhysRev.136.B864

16. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*. 1965; 140(4A): 1133—1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

#### References

1. Abgaryan K.K. Multiscale modeling in problems of structural materials science. Moscow: MAKS Press; 2017. 284 p. (In Russ.)

2. Shaskol'skaya M.P. Crystallography. Moscow: Vysshaya shkola; 1976. 391 p. (In Russ.)

3. Zagal'skaya Yu.G., Litvinskaya G.P., Egorov–Tismenko Yu.K. Geometric crystallography. 2<sup>nd</sup> ed. Moscow: Moscow University press; 1986. 165 p. (In Russ.)

4. Belov N.V. Structure of ionic crystals and metallic phases. Moscow: Izd–va Akad. nauk SSSR; 1947. 237 p. (In Russ.)

5. Sechenykh P.A., Abgaryan K.K. Mathematical modeling of the crystal structure of metal oxides. In: *Proceed.* of the inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic components" (MMMSEC–2019). October 21–23, 2019. Moscow: MAKS Press; 2019. P. 74—76. (In Russ.). https://doi.org/10.29003/m682.MMMSEC-2019

6. Sechenykh P.A. Mathematical modeling of the crystal structure of perovskite-like materials. In: Proceed. of the III international conference "Mathematical modeling in materials science of electronic components" (MMMSEC-2021). October 25-27, 2021, Moscow. Moscow: MAKS Press; 2021. P. 86—88. (In Russ.). https://doi.org/10.29003/m2479. MMMSEC-2021/86-88

7. Hahn T., ed. Volume A. Space-group symmetry-2005. In: *International tables for crystallography*. 5<sup>th</sup> ed. Springer; 2005. 911 p. https://www.lpl.arizona.edu/ PMRG/sites/lpl.arizona.edu.PMRG/files/ITC-Vol.A%20 %282005%29%28ISBN%200792365909%29.pdf 8. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method. Journal of the American Statistical Association. 1949; 44(247): 335—341. https://doi.org/10.1080/01621459.1949.1 0483310

9. Documentation on C#. Getting started, guides, reference materials. (In Russ.). https://learn.microsoft.com/ ru-ru/dotnet/csharp/ (accessed on 02.11.2019).

10. Technical documentation for SQL Server. SQL Server. Microsoft Learn. (In Russ.). https://learn.microsoft. com/ru-ru/sql/sql-server/?view=sql-server-ver15 (accessed on 01.11.2021).

11. Documentation for Entity Framework 6.1.3. (In Russ.). https://learn.microsoft.com/ru-ru/ef/ef6/what-is-new/past-releases#ef-613 (accessed on 01.11.2021).

12. Sechenykh P.A. Mathematical modeling of perspective structures of metal oxides. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*. *Materialy Elektronnoi Tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2019; 22(4): 268—271. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-4-268-271

13. The periodic table of the elements by WebElements. https://www.webelements.com (accessed on 20.09.2022).

14. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. NY, USA: Saunders College Publishing; 1976. 848 p.

15. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*. 1964; 136(3B): 864—871. https://doi. org/10.1103/PhysRev.136.B864

16. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*. 1965; 140(4A): 1133—1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

#### Информация об авторе / Information about the author

Сеченых Полина Алексеевна — младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; старший преподаватель, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация; e-mail: p-sechenyh@mail.ru **Polina A. Sechenykh** — Junior Researcher, Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; Senior Lecturer, Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; e-mail: p-sechenyh@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022; поступила после доработки 13.12.2022; принята к публикации 19.12.2022 Received 29 November 2022; Revised 13 December 2022; Accepted 19 December 2022 Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 4. С. 288—297. DOI: 10.17073/1609-3577-2022-4-288-297

УДК 621.315:004.3:004.93

# Имитационное моделирование аналоговой импульсной нейронной сети на основе мемристорного кроссбара с использованием параллельных вычислительных технологий

© 2022 г. А. Ю. Морозов<sup>1</sup>, К. К. Абгарян<sup>1,</sup>,, Д. Л. Ревизников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация

⊠Автор для переписки: kristal83@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена вопросам имитационного моделирования аналоговой импульсной нейронной сети на основе мемристивных элементов в рамках задачи распознавания образов. Имитационное моделирование позволяет выполнить настройку сети на уровне математической модели, и впоследствии использовать полученные параметры непосредственно в процессе функционирования. Модель сети задается в виде динамической системы, которая может состоять из десятков и сотен тысяч обыкновенных дифференциальных уравнений. Естественным образом возникает потребность в эффективной и параллельной реализации соответствующей имитационной модели. В качестве технологии для распараллеливания вычислений используется OpenMP (Open Multi–Processing), так как она позволяет достаточно легко создавать многопоточные приложения на различных языках программирования. Эффективность распараллеливания оценивается на задаче моделирования процесса обучения сети распознаванию набора из пяти изображений размера 128 на 128 пикселей, которая приводит к решению порядка 80 тысяч дифференциальных уравнений. На данной задаче получено более чем шестикратное ускорение вычислений.

Согласно экспериментальным данным, характер функционирования мемристоров является стохастическим, о чем свидетельствует разброс в вольт–амперных характеристиках в процессе переключения между высокоомным и низкоомным состояниями. Для учета этой особенности применяется модель мемристора с интервальными параметрами, которая дает ограничения сверху и снизу на интересующие величины, и заключает экспериментальные кривые в коридоры. При моделировании работы всей аналоговой самообучающейся импульсной нейронной сети, каждую эпоху обучения параметры мемристоров задаются случайным образом из подобранных интервалов. Такой подход позволяет обойтись без применения стохастического математического аппарата, тем самым дополнительно уменьшив вычислительные затраты.

Ключевые слова: импульсная нейронная сеть, STDP, распознавание, мемристор, HfO<sub>2</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, интервальная модель, BAX, параллельные вычисления, OpenMP

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

**Для цитирования:** Морозов А.Ю., Абгарян К.К., Ревизников Д.Л. Имитационное моделирование аналоговой импульсной нейронной сети на основе мемристорного кроссбара с использованием параллельных вычислительных технологий. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(4): 288—297. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-288-297

# Simulation modeling of an analog impulse neural network based on a memristor crossbar using parallel computing technologies

A. Yu. Morozov<sup>1</sup>, K. K. Abgaryan<sup>1,,,,</sup> D. L. Reviznikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation

<sup>™</sup>*Corresponding author: kristal83@mail.ru* 

Abstract. The work is devoted to the issues of simulation modeling of an analog impulse neural network based on memristive elements within the framework of the problem of pattern recognition. Simulation modeling allows you to configure the network at the level of a mathematical model, and subsequently use the obtained parameters directly in the process of operation. The network model is given as a dynamic system, which can consist of tens and hundreds of thousands of ordinary differential equations. Naturally, there is a need for an efficient and parallel implementation of an appropriate simulation model. OpenMP (Open Multi–Processing) is used as a technology for parallelizing calculations, since it allows you to easily create multi-threaded applications in various programming languages. The efficiency of parallelization is evaluated on the problem of modeling the process of learning the network to recognize a set of five images of size 128 by 128 pixels, which leads to the solution of about 80 thousand differential equations. On this problem, more than a sixfold acceleration of calculations was obtained. According to experimental data, the character of memristor operation is stochastic, as evidenced by the spread in the current-voltage characteristics during switching between high-resistance and lowresistance states. To take this feature into account, a memristor model with interval parameters is used, which gives upper and lower limits on the quantities of interest, and encloses the experimental curves in corridors. When modeling the operation of the entire analog self-learning impulse neural network, each epoch of training, the parameters of the memristors are set randomly from the selected intervals. This approach makes it possible to do without the use of a stochastic mathematical apparatus, thereby further reducing computational costs.

**Keywords:** impulse neural network, STDP, recognition, memristor, HfO<sub>2</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, interval model, CVC, parallel computing, OpenMP

Acknowledgments: This work was supported by RFBR grant no. 19-29-03051 mk.

**For citation:** Morozov A.Yu., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Simulation modeling of an analog impulse neural network based on a memristor crossbar using parallel computing technologies. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(4): 288–297. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-288-297

#### Введение

Искусственные нейронные сети используются во многих областях современной жизни и позволяют решать актуальные и практически значимые задачи, которые зачастую не поддаются решению с помощью классических подходов. Для ускорения работы нейросетевых алгоритмов ведутся разработки специальных процессоров, основанных на принципах действия человеческого мозга и представляющих собой аппаратную реализацию импульсных (спайковых) нейронных сетей [1].

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на VI-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 24–26 октября 2022 г.

<sup>© 2022</sup> 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.

Настоящая работа посвящена вопросам имитационного моделирования аналоговой импульсной нейронной сети на основе мемристивных элементов [2—4] в рамках задачи распознавания образов. Имитационное моделирование позволяет выполнить настройку сети на уровне математической модели, и впоследствии использовать полученные параметры непосредственно в процессе функционирования.

Ранее авторами настоящей работы была разработана математическая модель аналоговой импульсной нейронной сети основанной на мемристивных элементах [5, 6] с методом самообучения *Spike Timing Dependent Plasticity* (STDP) [7—9]. Каждый синапс представляет собой мемристор, который описывается с помощью дифференциального уравнения относительно переменной состояния, характеризующей уровень проводимости элемента.

Модель сети задается в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений, которая может состоять из десятков и сотен тысяч уравнений. Естественным образом возникает потребность в эффективной и параллельной реализации соответствующей имитационной модели. В качестве технологии для распараллеливания вычислений в работе предлагается использовать OpenMP (Open Multi-Processing) [10], так как она позволяет достаточно легко создавать многопоточные приложения на различных языках программирования. OpenMP — это набор директив компилятора, библиотечных процедур и переменных окружения, которые предназначены для программирования многопоточных приложений на многопроцессорных системах с общей памятью [11]. Эффективность распараллеливания оценивается на задаче моделирования процесса обучения сети распознаванию набора из пяти изображений размера 128 на 128 пикселей, которая приводит к решению порядка 80 тысяч дифференциальных уравнений.

Согласно экспериментальным данным, характер функционирования мемристоров является стохастическим, о чем свидетельствует разброс в вольт-амперных характеристиках в процессе переключения между высокоомным и низкоомным состояниями [12, 13]. Для учета разброса характеристик элементов в работах [14—16] рассмотрен подход, заключающийся в замене детерминированного дифференциального уравнения состояния мемристора на стохастическое дифференциальное уравнение путем введения слагаемого, моделирующего аддитивный (гауссовский) шум. В работе [17] предложен другой подход, в основе которого лежит интервальный математический аппарат: предлагается модель мемристора с интервальными параметрами, которая дает ограничения сверху и снизу на интересующие величины, и заключает экспериментальные кривые в коридоры. Для получения такой интервальной модели в [18] был разработан аппарат для интервальной параметрической идентификации динамических систем. При моделировании работы всей аналоговой самообучающейся импульсной нейронной сети, каждую эпоху обучения параметры мемристоров задаются случайным образом из подобранных интервалов. Результаты имитационного моделирования работы сети, полученные с использованием данных двух подходов к учету особенностей мемристоров, согласуются друг с другом, однако интервальный подход позволяет обойтись без применения стохастического математического аппарата (без численного интегрирования стохастических дифференциальных уравнений), тем самым дополнительно уменьшая вычислительные затраты.

Во втором разделе приводятся две модели мемристоров с интервальными параметрами соответствующие элементам на основе HfO<sub>2</sub> и LiNbO<sub>3</sub>. В третьем разделе представлена математическая модель аналоговой импульсной нейронной сети, основанной на мемристивных элементах с методом самообучения STDP, и описаны основные моменты параллельной её реализации. В четвертом разделе решается задача моделирования процесса обучения сети распознаванию набора из пяти изображений и приводится оценка полученного ускорения от распараллеливания. В заключении формулируются основные результаты работы.

#### Интервальные математические модели мемристоров

Характер функционирования мемристоров является стохастическим, что проявляется в виде разброса в вольт–амперных характеристиках в процессе переключения между высокоомным и низкоомным состояниями. Для учета этой осо-



Рис. 1. Исходная зависимость напряжения от времени в эксперименте

Fig. 1. Initial dependence of voltage on time in the experiment

бенности применяются модели с интервальными параметрами, которые дают ограничения сверху и снизу на интересующие величины, и заключает экспериментальные кривые в коридоры.

Сначала рассматривается модификация модели мемристора, представленной в [19]:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} &= aV(t)^{s} \begin{cases} 1 - (1 - x(t))^{p}, \quad V(t) \leq -V_{\mathrm{thr}} \\ 0, \quad -V_{\mathrm{thr}} < V(t) \leq V_{\mathrm{thr}}, \\ 1 - x(t)^{p}, \quad V > V_{\mathrm{thr}}, \end{cases} \\ p &= 2\mathrm{round} \left[ b(|V(t) + c|^{-1} ], \right] \\ I(t) &= x(t)^{n} \beta \sinh(\alpha_{M} V(t)) + \\ &+ \chi \Big[ \exp\left(\gamma V(t)\right) - 1 \Big] + \delta, \end{cases} \\ R(t) &= \frac{V(t)}{I(t)}, \end{aligned}$$

где x — переменная состояния;  $a \in [1,000, 1,119]$  В<sup>-5</sup> — постоянная, определяемая свойствами матери-



Рис. 2. Экспериментальная и модельная вольтамперные характеристики





Рис. 3. Экспериментальная и модельная зависимости тока от времени



ала; s = 5 — нечетное целое число; I(t), V(t), R(t) текущие значения тока, напряжения и сопротивления; V<sub>thr</sub> = 0,4 В — пороговое значение напряжения активации; n = 9,  $\beta = 9 \cdot 10^{-5}$  B,  $\chi = 1.5 \cdot 10^{-4}$  B,  $a_M \in [1,674, 2,114] \text{ B}^{-1}, \gamma \in [-0.019, 0.415] \text{ B}^{-1},$ δ ∈ [-0,011, 1,464] мкА — подгоночные параметры в выражении для тока; round — функция получения целочисленного результата; b = 15 B, *с* = 2 В — подгоночные коэффициенты основного уравнения. Данные значения параметров получены с помощью подхода описанного в работе [18] для наилучшего воспроизведения экспериментальных данных по мемристору на основе оксида гафния [19]. На рис. 1 показана зависимость напряжения от времени V(t), на рис. 2 черной кривой представлена экспериментальная вольтамперная характеристика (ВАХ) и на рис. 3 восстановленная по V(t) и ВАХ зависимость тока от времени. Серым цветом показаны полученные модельные интервальные оценки.

291

Далее приведем модель, полученную в работе [17] для мемристора на основе LiNbO<sub>3</sub>.

Переменно-резисторная модель тонкопленочного мемристора, основанная на экспоненциальной модели дрейфа легирующей примеси [20] с ограничением по максимальному току описывается следующими уравнениями:

$$\begin{split} \frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} &= \begin{cases} \mu_v \frac{V_p}{D^2} \exp\left(\frac{R_{\mathrm{on}}}{V_p}I(t)\right), \ V(t) \geq V_p, \\ \mu_v \frac{V_n}{D^2} \exp\left(\frac{R_{\mathrm{on}}}{V_n}I(t)\right), \ V(t) \leq V_n, \\ \mu_v \frac{R_{\mathrm{on}}}{D^2}I(t), \ V_n < V(t) < V_p, \end{cases} \\ R(t) &= R_{\mathrm{on}}x(t) + R_{\mathrm{off}}(1-x(t)), \\ I(t) &= \min\left\{I_{\mathrm{max}}, \max\left[-I_{\mathrm{max}}, \frac{V(t)}{R_{\mathrm{on}}x(t) + R_{\mathrm{off}}\left(1-x(t)\right)} + \left(1 + \frac{V(t)}{10}\right)\delta\right]\right\}, \end{split}$$

где x — переменная состояния; I(t), V(t), R(t) — значения тока, напряжения и сопротивления в момент времени t;  $R_{on}$ ,  $R_{off}$  — минимальное и максимальное сопротивление мемристора;  $V_n$ ,  $V_p$  — значения напряжений, при которых происходит переключение состояния;  $\mu_v$  — коэффициент легирующей подвижности; D — толщина полупроводниковой пленки;  $I_{max}$  — максимальное значение тока;  $\delta$  параметр в виде слагаемого с весовым коэффициентом, зависящим от напряжения, вводимый в уравнение тока для расширения обобщающих способностей модели.

На рис. 4 показана экспериментальная зависимость тока от времени при определенной форме



Рис. 4. Зависимости тока (*a*) и напряжения ( $\sigma$ ) от времени в эксперименте Fig. 4. Dependences of current (*a*) and voltage ( $\sigma$ ) on time in the experiment

напряжения для мемристора на основе LiNbO<sub>3</sub> [21, 22]. Еще раз отметим, что типична ситуация, когда экспериментальные данные представляют



Рис. 5. Сравнение интервальной оценки зависимости тока от времени с экспериментальной кривой

Fig. 5. Comparison of the interval estimate of the dependence of the current on time with the experimental curve



Рис. 6. Сравнение интервальной ВАХ с экспериментальной кривой



собой пучок траекторий, который соответствует разным циклам переключения мемристора.

При значениях параметров  $I_{\text{max}} = 100$  мА,  $D = 4 \cdot 10^{-7}$  м,  $R_{\text{on}} \in [14,46, 29,46]$  Ом,  $R_{\text{off}} \in [209,6, 210,8]$  Ом,  $V_n \in [-5,2, 4,66]$  В,  $V_p \in [2,88, 3,04]$  В,  $\mu_v \in [3,77 \cdot 10^{-14}, 5,03 \cdot 10^{-14}]$ ,  $\delta \in [-0,01, 0,012]$  усредненная экспериментальная кривая полностью содержится в модельных интервальных оценках. На рис. 5 показана интервальная оценка зависимости тока от времени, а на рис. 6 — интервальная ВАХ.

Обе приведенные модели с интервальными параметрами дают интервальные оценки, которые полностью содержат в себе экспериментальные данные, что дополнительно подтверждает эффективность подхода к интервальной параметрической идентификации динамических систем, представленного в работе [18].

При дальнейшем моделировании работы нейронной сети, каждую эпоху обучения параметры мемристоров задаются случайным образом из соответствующих интервалов.

#### Математическая модель нейронной сети и особенности распараллеливания

Математическая модель аналоговой импульсной нейронной сети для распознавания *n* изображений размером *w* × *h* пикселей задается следующими соотношениями в соответствии с работой [5]:

$$\begin{split} \frac{\mathrm{d}x_{i,j}}{\mathrm{d}t} = & \begin{cases} F_X \left( x_{i,j}, \ V_{\mathrm{te}}^j - V_{\mathrm{int}}^j \right), \ V_g^i(t) > 0, \\ 0, \ V_g^i(t) = 0, \end{cases} \\ & \frac{\mathrm{d}\tau_j}{\mathrm{d}t} = 1 - \delta(V_{\mathrm{int}}^j - V_{\mathrm{th}})\tau_j, \\ & \frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{int}}^j}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{C_{\mathrm{int}}} \left[ \sum_{\substack{i=1\\V_g^i(t) > 0}}^n \frac{\hat{V}_{\mathrm{te}}^j - V_{\mathrm{int}}^j}{R_{i,j}} - \frac{V_{\mathrm{int}}^j}{R_{\mathrm{int}}} \right] - \end{split}$$
$$\begin{split} - \max_{i=\overline{1},m} \Big[ \theta \Big( V_{\text{int}}^{i} - V_{\text{th}} \Big) \widehat{\alpha}_{i,j} \Big] \delta \Big( \prod_{i=1}^{m} \Big( V_{\text{int}}^{i} - V_{\text{th}} \Big) \Big) V_{\text{int}}^{j}, \\ V_{\text{te}}^{j} = \begin{cases} V_{\text{te}}^{+}, \ \tau_{j} \leq \tau_{s}, \\ V_{\text{te}}^{-}, \ \frac{\tau_{r}}{2} < \tau_{j} \leq \frac{\tau_{r}}{2} + \tau_{s}, \\ V_{\text{te}}^{0}, \ \tau_{r} < \tau_{j}, \\ 0, \ \tau_{s} < \tau_{j} \leq \frac{\tau_{r}}{2} \lor \frac{\tau_{r}}{2} + \tau_{s} < \tau_{j} \leq \tau_{r}, \end{cases} \\ V_{\text{out}}^{j} = \begin{cases} V_{\text{out}}^{+}, \ \tau_{j} \leq \tau_{\text{out}}, \\ 0, \ \tau_{\text{out}} < \tau_{j}, \\ \widehat{\alpha}_{i,j} = 1 - \alpha \Big( 1 - \delta_{ij} \Big), \\ \widehat{V}_{\text{te}}^{j} = \max \Big[ 0, \min \Big( V_{\text{te}}^{j}, V_{\text{te}}^{0} \Big) \Big], \\ x_{i,j}(0) = \text{random } [0, 1], \ V_{\text{int}}^{j}(0) = 0, \end{cases} \\ \tau_{j}(0) > \max(\tau_{r}, \tau_{\text{out}}), \ i = 1, ..., m \times h, j = 1, ..., n, \end{split}$$

где V<sup>*i*</sup><sub>g</sub> — текущее значение напряжения на *i*-м входе нейронной сети; V<sub>te</sub> — текущее значение напряжения в обратной связи j-го нейрона;  $V_{out}^{j}$ — текущее значение напряжения на выходе *j*-го нейрона; t<sub>i</sub> — время, прошедшее после последней активации *j*-го нейрона; V<sup>j</sup><sub>int</sub> — напряжение на конденсаторе *j*-го нейрона; *R*<sub>int</sub>, *C*<sub>int</sub> — значение сопротивления и емкости у нейронов;  $V_{te}^+$ ,  $V_{te}^0$  значения амплитуды импульсов обратной связи и значение напряжения по умолчанию; V<sub>out</sub> амплитуда выходного импульса; V<sub>th</sub> — уровень напряжения активации нейрона; *R<sub>i,i</sub>* — значение сопротивления мемристора *i*-го синапса *j*-го нейрона; *x<sub>i,j</sub>* — состояние мемристора *i*-го синапса *j*-го нейрона; т<sub>r</sub> — длительность сигнала в обратной связи после активации нейрона; т<sub>s</sub> — длительность одного импульса в сигнале обратной связи,  $2\tau_s < \tau_r$ ; τ<sub>out</sub> — длительность одного импульса на выходе сети; α — коэффициент подавления; δ<sub>ij</sub> — символ Кронекера;  $\delta(x)$  — дельта-функция;  $\theta(x)$  — функция Хэвисайда; зависимости F<sub>X</sub> и R<sub>i,j</sub> определяются в соответствии с моделью мемристора.

Количество обыкновенных дифференциальных уравнений в приведенной выше системе составляет *nwh* + 2*n*. При размерах распознаваемых изображений, отвечающим современным практическим задачам, количество уравнений будет исчисляться десятками и сотнями тысяч. Естественным образом возникает потребность в эффективной и параллельной реализации соответствующей имитационной модели.

293

Технология (или стандарт) OpenMP — представляет собой набор директив компилятора, библиотечных методов, а также переменных окружения, предназначенных для программирования многопоточных приложений на многопроцессорных системах с общей памятью (SMP-системах).

Технология OpenMP начинает свою историю с 1997 г. и за прошедшее время зарекомендовала себя как очень удобная технология для создания легко переносимых многопоточных приложений.

Как правило, для высоконагруженных программ справедливо утверждение, что 90 % времени работы приходится на 10 % программного кода, и эти 10 % являются циклами. В самом простом случае чтобы распараллелить цикл, итерации которого независимые, достаточно перед циклом написать всего одну строчку: #pragma omp parallel for, и после этого итерации будут выполняться на разных вычислительных ядрах. А если, например, в цикле еще происходит суммирование каких-то значений в общую переменную sum, то необходимо добавить директиву reduction(+:sum). Это демонстрирует простоту и удобство данной технологии.

В процессе имитационного моделирования выполняется численное решение системы ОДУ, заключающееся в многократном вычислении правой части системы, что является наиболее трудозатратой операцией. Так как в рамках одного вычисления правой части уравнения являются независимыми, то здесь удобно применить технологию OpenMP для распараллеливания циклов, соответствующих индексам *i* и *j* в описании модели.

#### Результаты и их обсуждение

Рассматривается задача распознавания пяти изображений размером 128 на 128 пикселей, представленных на рис. 7 [23]. Общее количество диф-



Рис. 7. Распознаваемые изображения Fig. 7. Recognizable images



Рис. 8. Изменение состояний мемристоров в процессе обучения Fig. 8. Changing the states of memristors during the learning process

ференциальных уравнений в модели составляет 81930 (128 × 128 × 5 + 2 × 5). Вычисления производились на процессоре Intel(R) Xeon(R) CPU E5–2620. В качестве модели мемристора использовалась модель, соответствующая LiNbO<sub>3.</sub>

В процессе имитационного моделирования подобраны следующие значения параметров модели:  $R_{\rm int} = 10,9$  Ом,  $C_{\rm int} = 4,1$  мФ,  $V_{\rm te}^+ = 1,55$  В,  $V_{\rm te}^- =$ = -1,6 В,  $V_{\rm te}^0 = 10$  мВ,  $V_{\rm out}^+ = 2$  В,  $V_{\rm th} = 2,5$  мВ,  $\tau_r = 15$  мс,  $\tau_s = 1$  мс,  $\tau_{\rm out} = 1$  мс, a = 0,1.

На рис. 8 показан процесс адаптации синаптических весов к распознаваемым образцам. Цвет соответствует значению переменной состояния соответствующего мемристора: чем темнее, тем проводимость больше; чем светлее, тем меньше.

Соответствие переменных состояний распознаваемым образцам говорит о том, что сеть успешно обучилась и запомнила заданные изображения.

На рис. 9 показана зависимость ускорения от количества вычислительных потоков ( $S = T_1/T_p$ , где  $T_1$  — время работы последовательной версии реализации;  $T_p$  — время работы параллельной



Рис. 9. Зависимость ускорения от количества вычислительных потоков

Fig. 9. Dependence of acceleration on the number of computational threads версии реализации с использованием *P* вычислительных потоков). За счет распараллеливания удалось получить шестикратное ускорение вычислений.

#### Заключение

В работе рассмотрены вопросы эффективной параллельной реализации имитационной модели аналоговой импульсной нейронной сети на основе мемристивных элементов. Модель сети задается в виде динамической системы, которая может включать в себя десятки и сотни тысяч дифференциальных уравнений. Для эффективного учета стохастических особенностей функционирования мемристоров использовались модели с интервальными параметрами. Распараллеливание выполняется с помощью технологии OpenMP на уровне вычисления правой части системы ОДУ в процессе численного интегрирования. Эффективность распараллеливания вычислений продемонстрирована на задаче моделирования процесса обучения сети распознаванию набора из пяти изображений размера 128 на 128 пикселей, которая приводит к решению порядка 80 тысяч дифференциальных уравнений. В результате получено более чем шестикратное ускорение вычислений.

#### Библиографический список

1. Merolla P.A., Arthur J.V., Alvarez-Icaza R., Cassidy A.S., Sawada J., Akopyan F., Jackson B.L., Imam N., Guo Ch., Nakamura Y., Brezzo B., Vo I., Esser S.K., Appuswamy R., Taba B., Amir A., Flickner M.D., Risk W.P., Manohar R., Modha Dh.S. Artificial brains. A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface. *Science*. 2014; 345(6197): 668—673. https://doi.org/10.1126/science.1254642

2. Wong H.–S.P., Lee H.–Y., Yu Sh., Chen Y.–Sh., Wu Y., Chen P.–Sh., Lee B., Chen F.T., Tsai M.–J. Metal–oxide RRAM. *Proceedings of the IEEE*. 2012; 100(6): 1951—1970. https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190369

3. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. Memristive devices for computing. *Nature Nanotechnology*. 2013; 8(1): 13—24. https://doi.org/10.1038/nnano.2012.240

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

5. Morozov A.Yu., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Mathematical model of a neuromorphic network based on memristive elements. *Chaos, Solitons & Fractals*. 2021; 143: 110548. https://doi.org/10.1016/j.chaos.2020.110548

6. Морозов А.Ю., Абгарян К.К., Ревизников Д.Л. Математическое моделирование самообучающейся нейроморфной сети, основанной на наноразмерных мемристивных элементах с 1T1R-кроссбар-архитектурой. Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020; 23(3): 186—195. https://doi. org/10.17073/1609-3577-2020-3-186-195

7. Diehl P., Cook M. Unsupervised learning of digit recognition using spike-timing-dependent plasticity. *Frontiers in Computational Neuroscience*. 2015; 9: 99. https://doi. org/10.3389/fncom.2015.00099

8. Ambrogio S., Balatti S., Milo V., Carboni R., Wang Zh., Calderoni A., Ramaswamy N., Ielmini D. Neuromorphic learning and recognition with one-transistorone-resistor synapses and bistable metal oxide RRAM. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 2016; 63(4): 1508—1515. https://doi.org/10.1109/TED.2016.2526647

9. Guo Y., Wu H., Gao B., Qian H. Unsupervised learning on resistive memory array based spiking neural networks. *Frontiers in Neuroscience*. 2019; 13: 812. https://doi. org/10.3389/fnins.2019.00812 10. OpenMP. https://www.openmp.org/ (дата обращения: 02.04.2021).

11. PVS–Studio is a static analyzer on guard of code quality, security (SAST), and code safety. URL: https:// pvs-studio.com/ru/a/0057/ (дата обращения 02.04.2021).

12. Rodriguez–Fernandez A., Cagli C., Perniola L., Miranda E., Suñé J. Characterization of HfO<sub>2</sub>–based devices with indication of second order memristor effects. *Microelectronic Engineering*. 2018; 195: 101–106. https:// doi.org/10.1016/j.mee.2018.04.006

13. Теплов Г.С., Горнев Е.С. Модель на языке Verilog-A многоуровневого биполярного мемристора с учетом девиаций параметров переключения. *Микро*электроника. 2019; 48(3): 163—175. https://doi.org/10.1134/ S0544126919030104

14. Васильев А., Чернов П.С. Математическое моделирование мемристора в присутствии шума. *Математическое моделирование*. 2014; 26(1): 122—132.

15. Morozov A.Yu., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Simulation of the neuromorphic network operation taking into account stochastic effects. In: Short paper proceed. of the VI Inter. conf. on information technologies and high-performance computing (ITHPC 2021). Khabarovsk, 14–16 September 2021. CEUR Workshop Proceedings; 2021. P. 84–91.

16. Морозов А.Ю., Абгарян К.К., Ревизников Д.Л. Математическое моделирование аналоговой самообучающейся нейронной сети на основе мемристивных элементов с учетом стохастической динамики переключения. *Российские нанотехнологии*. 2021; 16(6): 76—86. https:// doi.org/10.1134/S1992722321060157

17. Morozov A.Yu., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Interval model of a memristor crossbar network. *Physica Status Solidi* (B). 2022; 259(11): 2200150. https://doi.org/10.1002/ pssb.202200150

18. Морозов А.Ю., Ревизников Д.Л. Интервальный подход к решению задач параметрической идентификации динамических систем. Дифференциальные уравнения. 2022; 58(7): 962—976. https://doi.org/10.31857/ S0374064122070081

19. Mladenov V. Analysis of memory matrices with HfO<sub>2</sub> memristors in a PSpice environment. *Electronics*. 2019; 8(4): 383. https://doi.org/10.3390/electronics8040383

20. Zheng G., Mohanty S.P., Kougianos E., Okobiah O. Polynomial metamodel integrated Verilog–AMS for memristor–based mixed–signal system design. *Proceed. IEEE*  56th Inter. midwest symposium on circuits and systems (MWSCAS). Columbus, OH, 04 August 2013. Demand Purchase at Partner; 2013. P. 916—919. https://doi.org/10.1109/ MWSCAS.2013.6674799

21. Martyshov M.N., Emelyanov A.V., Demin V.A., Nikiruy K.E., Minnekhanov A.A., Nikolaev S.N., Taldenkov A.N., Ovcharov A.V., Presnyakov M.Yu., Sitnikov A.V., Vasiliev A.L., Forsh P.A., Granovsky A.B., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V., Rylkov V.V. Multifilamentary character of anticorrelated capacitive and resistive switching in memristive structures based on  $(Co-Fe-B)_x(LiNbO_3)_{100-x}$  nanocomposite. *Physical Review Applied*. 2020; 14(3): 034016. https:// doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.034016 22. Rylkov V., Nikolaev S., Demin V., Emelyanov A.V., Nikiruy K.E., Levanov V.A., Presnyakov M.Y., Taldenkov A.N., Vasiliev A.L., Chernoglazov K.Y., Tugushev V.V., Sitnikov A.V., Kalinin Y.E., Bugaev A.S., Granovsky A.B., Vedeneev A.S. Transport, magnetic, and memristive properties of a nanogranular (CoFeB)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>y</sub>)<sub>100-x</sub> composite material. *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* 2018; 126(3): 353—367. https://doi.org/10.1134/ S1063776118020152

23. Фотохостинг Pinterest. https://ru.pinterest.com/ pin/351912463120005/ (дата обращения: 02.09.2022).

#### References

1. Merolla P.A., Arthur J.V., Alvarez–Icaza R., Cassidy A.S., Sawada J., Akopyan F., Jackson B.L., Imam N., Guo Ch., Nakamura Y., Brezzo B., Vo I., Esser S.K., Appuswamy R., Taba B., Amir A., Flickner M.D., Risk W.P., Manohar R., Modha Dh.S. Artificial brains. A million spiking–neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface. *Science*. 2014; 345(6197): 668—673. https://doi.org/10.1126/science.1254642

2. Wong H.–S.P., Lee H.–Y., Yu Sh., Chen Y.–Sh., Wu Y., Chen P.–Sh., Lee B., Chen F.T., Tsai M.–J. Metal–oxide RRAM. *Proceedings of the IEEE*. 2012; 100(6): 1951–1970. https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190369

3. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. Memristive devices for computing. *Nature Nanotechnology*. 2013; 8(1): 13—24. https://doi.org/10.1038/nnano.2012.240

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

5. Morozov A.Yu., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Mathematical model of a neuromorphic network based on memristive elements. *Chaos, Solitons & Fractals*. 2021; 143: 110548. https://doi.org/10.1016/j.chaos.2020.110548

6. Morozov A.Yu., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Mathematical modeling of a self-learning neuromorphic network based on nanosized memristive elements with 1T1R crossbar architecture. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2020; 23(3): 186—195. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-3-186-195

7. Diehl P., Cook M. Unsupervised learning of digit recognition using spike-timing-dependent plasticity. *Frontiers in Computational Neuroscience*. 2015; 9: 99. https://doi. org/10.3389/fncom.2015.00099

8. Ambrogio S., Balatti S., Milo V., Carboni R., Wang Zh., Calderoni A., Ramaswamy N., Ielmini D. Neuromorphic learning and recognition with one-transistorone-resistor synapses and bistable metal oxide RRAM. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2016; 63(4): 1508—1515. https://doi.org/10.1109/TED.2016.2526647

9. Guo Y., Wu H., Gao B., Qian H. Unsupervised learning on resistive memory array based spiking neural networks. *Frontiers in Neuroscience*. 2019; 13: 812. https://doi. org/10.3389/fnins.2019.00812

10. OpenMP. https://www.openmp.org/ (accessed on 02.04.2021).

11. PVS–Studio is a static analyzer on guard of code quality, security (SAST), and code safety. https://pvs–studio.com/ru/a/0057/ (accessed on 02.04.2021).

12. Rodriguez-Fernandez A., Cagli C., Perniola L., Miranda E., Suñé J. Characterization of HfO2-based devices with indication of second order memristor effects. *Microelectronic Engineering*. 2018; 195: 101—106. https:// doi.org/10.1016/j.mee.2018.04.006

13. Teplov G.S., Gornev E.S. Multilevel bipolar memristor model considering deviations of switching parameters in the Verilog–A language. *Russian Microelectronics*. 2019; 48(3): 131—142. (In Russ.). https://doi.org/10.1134/ S0544126919030104

14. Vasil'ev V.A., Chernov P.S. Mathematical modeling of memristor in the presence of noise. *Mathematical Models* and Computer Simulations. 2014; 26(1): 122–132. (In Russ.)

15. Morozov A.Yu., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Simulation of the neuromorphic network operation taking into account stochastic effects. In: Short paper proceed. of the VI Inter. conf. on information technologies and highperformance computing (ITHPC 2021). Khabarovsk, September 14–16, 2021. CEUR Workshop Proceedings; 2021. P. 84—91.

16. Morozov A.Y., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Mathematical modeling of an analogue self–learning neural network based on memristive elements taking into account stochastic switching dynamics. *Nanobiotechnology Reports.* 2021; 16(6): 767—776. (In Russ.). https://doi.org/10.1134/S1992722321060157

17. Morozov A.Yu., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Interval model of a memristor crossbar network. *Physica Status Solidi* (B). 2022; 259(11): 2200150. https://doi.org/10.1002/ pssb.202200150

18. Morozov A.Yu., Reviznikov D.L. Interval approach to solving problems of parametric identification of dynamical systems. *Differential Equations*. 2022; 58(7): 962—976. (In Russ.). https://doi.org/10.31857/S0374064122070081

19. Mladenov V. Analysis of memory matrices with  $HfO_2$  memristors in a PSpice environment. *Electronics*. 2019; 8(4): 383. https://doi.org/10.3390/electronics8040383

20. Zheng G., Mohanty S.P., Kougianos E., Okobiah O. Polynomial metamodel integrated Verilog–AMS for memristor-based mixed-signal system design. *Proceed. IEEE* 56th Inter. midwest symposium on circuits and systems (MWSCAS). Columbus, OH, August 04, 2013. Demand Purchase at Partner; 2013. P. 916—919. https://doi.org/10.1109/ MWSCAS.2013.6674799 21. Martyshov M.N., Emelyanov A.V., Demin V.A., Nikiruy K.E., Minnekhanov A.A., Nikolaev S.N., Taldenkov A.N., Ovcharov A.V., Presnyakov M.Yu., Sitnikov A.V., Vasiliev A.L., Forsh P.A., Granovsky A.B., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V., Rylkov V.V. Multifilamentary character of anticorrelated capacitive and resistive switching in memristive structures based on  $(Co-Fe-B)_x(LiNbO_3)_{100-x}$  nanocomposite. *Physical Review Applied*. 2020; 14(3): 034016. https:// doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.034016

22. Rylkov V., Nikolaev S., Demin V., Emelyanov A.V., Nikiruy K.E., Levanov V.A., Presnyakov M.Y., Talden-

#### Информация об авторах / Information about the authors

Морозов Александр Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; https://orcid.org/0000-0003-0364-8665; e-mail: morozov@infway.ru

Абгарян Каринэ Карленовна — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, руководитель отдела; Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; https://orcid.org/0000-0002-0059-0712; e-mail: kristal83@ mail.ru

Ревизников Дмитрий Леонидович — доктор физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник; Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; https://orcid. org/0000-0003-0998-7975; e-mail: reviznikov@gmail.com kov A.N., Vasiliev A.L., Chernoglazov K.Y., Tugushev V.V., Sitnikov A.V., Kalinin Y.E., Bugaev A.S., Granovsky A.B., Vedeneev A.S. Transport, magnetic, and memristive properties of a nanogranular (CoFeB)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>y</sub>)<sub>100-x</sub> composite material. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2018; 126(3): 353—367. https://doi.org/10.1134/ S1063776118020152

297

23. Photo hosting Pinterest. (In Russ.). https://ru.pinterest.com/pin/351912463120005/ (accessed on 02.09.2022).

**Alexander Yu. Morozov** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; https://orcid.

org/0000-0003-0364-8665; e-mail: morozov@infway.ru

Karine K. Abgaryan — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Head of Department; Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; https:// orcid.org/0000-0002-0059-0712; e-mail: kristal83@mail.ru

**Dmitry L. Reviznikov** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Leading Researcher; Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; https://orcid.org/0000-0003-0998-7975; e-mail: reviznikov@ gmail.com

Поступила в редакцию 29.11.2022; поступила после доработки 13.12.2022; принята к публикации 19.12.2022 Received 29 November 2022; Revised 13 December 2022; Accepted 19 December 2022 Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 4. С. 298—304. DOI: 10.17073/1609-3577-2022-4-298-304

УДК 621.382:004.052.2

### Отказоустойчивые самосинхронные схемы

#### © 2022 г. А. А. Зацаринный<sup>1</sup>, Ю. А. Степченков<sup>1,,,,,</sup>, Ю. Г. Дьяченко<sup>1</sup>, Ю. В. Рождественский<sup>1</sup>, Л. П. Плеханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация

<sup>™</sup>Автор для переписки: YStepchenkov@ipiran.ru

Аннотация. Статья исследует проблему создания отказоустойчивых самосинхронных (СС) схем. Использование избыточного СС–кодирования и двухфазной дисциплины работы обеспечивает более высокую сбоеустойчивость СС–схем в сравнении с синхронными аналогами. Использование дублирования канала обработки данных вместо традиционного для синхронных схем троирования позволяет сократить избыточность СС–схем в отказоустойчивом исполнении и обеспечивает более высокий уровень надежности в сравнении с синхронными аналогами.

**Ключевые слова:** самосинхронные схемы, логический сбой, отказ, отказоустойчивость, парафазный сигнал, индикация

**Для цитирования:** Зацаринный А.А., Степченков Ю.А., Дьяченко Ю.Г., Рождественский Ю.В., Плеханов Л.П. Отказоустойчивые самосинхронные схемы. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(4): 298—304. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-298-304

### Fault-tolerant selt-timed circuits

A. A. Zatsarinny<sup>1</sup>, Yu. A. Stepchenkov<sup>1,,∞</sup>, Yu. G. Diachenko<sup>1</sup>, Yu. V. Rogdestvenski<sup>1</sup>, L. P. Plekhanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation

Corresponding author: YStepchenkov@ipiran.ru

**Abstract.** The article considers the problem of developing synchronous and self-timed (ST) circuits that are tolerant to faults. Redundant ST coding and two-phase discipline ensures that ST circuits are more soft error tolerant than synchronous counterparts. Duplicating ST channels instead of tripling reduces the fault-tolerant ST circuits' redundancy and retains their reliability level compared to synchronous counterparts.

Keywords: self-timed circuits, soft error, fault, voting, dual-rail signal, indication

**For citation:** Zatsarinny A.A., Stepchenkov Yu.A., Diachenko Yu.G., Rogdestvenski Yu.V., Plekhanov L.P. Fault-tolerant selt-timed circuits. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(4): 298–304. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-298-304

#### Введение

В синхронных схемах проблема отказоустойчивости неразрывно связана с проблемой сбоеустойчивости. Отсутствие встроенных средств проверки корректности текущего состояния делает невозможным различение логических сбоев, длительность которых превышает один период тактового сигнала, и отказов.

Под сбоем понимается изменение логического состояния входа или выхода элемента, вызванное одиночным событием (пролетом ядерной частицы, шумовой наводкой и т. д.), не приводящим к потере переключательных свойств активных компонентов (в современной технологии комплементарный металл-диэлектрик-полупроводник (КМДП) транзисторов) [1]. В комбинационной схеме сбой сам собой исчезает со временем за счет рассасывания индуцированного избыточного заряда под действием драйверов внутренних сигналов. Но в схемах с памятью сбой может привести к инверсии хранимого бита информации и может быть исправлен только перезаписью памяти.

Отказом считается изменение функции, выполняемой элементом, вследствие выхода из строя одного или нескольких транзисторов [1] из-за высокоэнергичного электромагнитного импульса, пролета ядерной частицы или накопления дозы радиации в процессе работы схемы. Устранение отказа возможно только путем замены неисправного логического элемента или функционального блока аналогичным работоспособным компонентом.

Наиболее распространенная причина сбоев и отказов в микроэлектронике — пролет ядерных частиц через тело микросхемы [2—3]. При этом область поражения определяется эффективным диаметром трека частицы, углом падения частицы на поверхность микросхемы и пробегом частицы в объеме кристалла микросхемы. Диаметр трека и длина пробега определяются энергией частицы и величиной линейной передачи энергии (ЛПЭ), которая зависит от материала кристалла микросхемы. Величина ЛПЭ, приводящая к сбою, падает с уменьшением технологических норм: от нескольких десятков МэВ·см<sup>2</sup>/мг для микронных норм до единиц МэВ·см<sup>2</sup>/мг для глубокого субмикрона [4].

Парирование отказа в синхронных схемах обеспечивается с помощью сбоеустойчивых кодов [5], эффективных лишь при небольших интенсивностях сбоев, или одновременной обработки входных данных несколькими параллельными идентичными устройствами с последующим вотированием правильного результата [6].

Вотирование обеспечивает надежное маскирование любого количества сбоев или отказов, возникших в минорном подмножестве параллельных каналов. Обычно применяется принцип «два из трех» [6], который гарантирует надежную работу схемы в условиях, когда в каждый момент времени наблюдается не более одного логического сбоя. При большей плотности потока сбоев существует вероятность одновременных сбоев в мажорном числе каналов, ведущих к критической ошибке. Кроме того, остается проблема сбоя в схеме вотирования.

Безусловным преимуществом схемы с вотированием является принятие решения «на лету» и продолжение корректной работы при однократном логическом сбое или отказе в любом канале. Она также обеспечивает защиту от любого числа отказов в одном канале.

Самосинхронные (СС) цифровые схемы обладают более высокой естественной устойчивостью к логическим сбоям [7-8], чем их синхронные аналоги, благодаря изначальной аппаратной избыточности, двухфазному режиму работы и индицированию завершения переключения схемы в каждую текущую фазу. Они детектируют любой отказ (константную неисправность) и останавливают свое функционирование в этом случае. Благодаря этому СС-схемы, построенные по методу вотирования, даже при множественном сбое, поразившем мажорное число параллельных каналов одновременно, способны продолжить штатную работу по окончании сбоя без потери данных. Синхронная же схема в такой ситуации исчерпает свои резервы и выдаст диагностику о наличии неисправимой ошибки. Троирование СС-схемы обеспечивает уровень защиты от логических сбоев и отказов не хуже, чем синхронные схемы. Но аппаратные затраты при этом тоже утраиваются и становятся еще более избыточными.

В то же время, существуют более экономичные способы построения отказоустойчивых СС–схем. Данная статья посвящена исследованию возможностей и способов построения отказоустойчивых СС–схем.

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на VI-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 24–26 октября 2022 г.

<sup>© 2022</sup> 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.

#### Детектирование отказа в СС-схеме

СС-схемы используют избыточное кодирование информации. Наиболее распространенным является парафазное кодирование, при котором каждый информационный сигнал X представляется парой связанных сигналов {X, XB}, имеющей одно спейсерное состояние («00» — нулевой спейсер или «11» — единичный спейсер) и два рабочих состояния («01» и «10»). Четвертое состояние, противоположное спейсеру (антиспейсер), является запрещенным. Но оно может появиться в результате логического сбоя или отказа. Работа СС-схемы представляет собой последовательное строгое чередование рабочей и спейсерной фаз.

Окончание переключения СС-схемы в очередную фазу подтверждается индикаторной подсхемой. Переключение индикаторного выхода в рабочее (спейсерное) значение разрешает предыдущей СС-схеме начать переключение в спейсерную (рабочую) фазу. Ортогональность подмножеств рабочих и спейсерных состояний СС-схемы облегчает индикацию и обеспечивает обнаружение константных неисправностей (отказов). Отказ в СС-схеме означает «залипание» парафазного сигнала в фиксированном значении. «Залипание» в спейсерном значении обнаруживается при индикации рабочей фазы, а «залипание» в рабочем значении индицируется в спейсерной фазе.

Таблица 1 показывает возможные сбои парафазного сигнала с нулевым спейсером. Строки 1, 4 и 7 отображают появление антиспейсера. Строки 5 и 8 иллюстрируют сбойное переключение парафазного сигнала в противоположное рабочее состояние, когда обе компоненты парафазного сигнала переключаются в противоположное значение. Теоретически это возможно, если источник сбоя поразил выходы обеих ячеек, формирующих парафазный сигнал. Однако, на практике для случаев пролета одиночной ядерной частицы эти ситуации можно предотвратить. Достаточно в топологии кристалла разнести соответствующие ячейки на расстояние, превышающее максимальный ожидаемый (вероятный) эффективный диаметр трека ядерной частицы, который в условиях ближнего космоса и наземного базирования оценивается как 2,0—2,5 мкм [9], и длину ее пробега в теле полупроводника. Тогда сбой может произойти только в одной компоненте парафазного сигнала.

Основным преимуществом действительно ССсхем является функциональная корректность их работы при любых задержках формирования и распространения внутренних и выходных сигналов. Это означает, что быстродействие СС-схемы всегда соответствует текущим условиям окружающей среды, поскольку оно определяется причинно-следственным отношениям, а не глобальным тактовым сигналом. Уменьшение напряжения питания и/или повышение окружающей температуры замедляет работу СС-схемы, но не нарушает корректности выполняемого ею алгоритма обработки данных. СС-схемы свободны от любых «гонок» сигналов. С одной стороны, это свойство является безусловным преимуществом СС-схем. С другой стороны, оно затрудняет задачу обнаружения отказа, так как задержки срабатывания элементов и схемы оказываются не регламентированными.

#### Варианты отказоустойчивых СС-схем

Самый простой способ построения отказоустойчивой СС-схемы – дублирование [10], при котором два идентичных канала обрабатывают одинаковые наборы входных данных. Решение о работоспособности каналов принимается на основе сравнения информационных и индикаторных выходов.

Выбор корректного результата из двух информационных на основе только индикаторного выхода не годится, так как индикатор может сработать преждевременно из-за сбоя или отказа в самой индикаторной подсхеме. Кроме того, отказ может появиться после успешной индикации завершения переключения сбойного парафазного сигнала.

Решение о выборе корректного результата в дублированной схеме неизбежно основывается на допущениях о времени появления сбоя и предшествующих ему условиях. Кроме того, какие бы ни были способы решения задачи обеспечения отказоустойчивости, всегда будет существовать проблема «последней мили»: если отказ произойдет в последнем каскаде схемы сравнения и контроля, то

Таблица 1

## Сбойные состояния парафазного сигнала с нулевым спейсером

N⁰	Исходное состояние		Сбойное состояние		Фаза
	X	XB	X'	XB'	оонаружения
1	0	0	1	1	Рабочая
2	0	0	1	0	Спейсерная
3	0	0	0	1	Спейсерная
4	0	1	1	1	Рабочая
5	0	1	1	0	Спейсерная
6	0	1	0	0	Рабочая
7	1	0	1	1	Рабочая
8	1	0	0	1	Спейсерная
9	1	0	0	0	Рабочая

[Failure states of the dual-rail signal with zero spacer]

он окажется не обнаруженным. Поэтому можно говорить только о степени защищенности от отказов.

Дублированная CC-схема обладает следующими свойствами:

обеспечивает контроль работоспособности обоих каналов,

гарантирует детектирование не более двух отказов,

 парирует первый отказ в любом из дублированных каналов,

 останавливает обработку данных при выявлении второго отказа.

Средства обеспечения сбое- и отказоустойчивости могут быть *naccusными* или *aктивными*. В *naccusном* варианте схема просто ждет, пока информационные и индикаторные выходы обеих половин совпадут, т.е. когда сбой сам собой закончится, в предположении, что это сбой, а не отказ. В *aктивном* варианте нужно быстро (в течение одного рабочего цикла) локализовать неисправность и замаскировать ее или заменить отказавший фрагмент СС-схемы.

Борьба с отказами не может быть полностью пассивной, т.к. отказ сам собой не исправится. Но на первом этапе выявления сбоя ждать какое-то время необходимо, чтобы классифицировать неисправность (константная или нет) и принять правильное решение: продолжить или ремонтировать. Здесь требуются счетчики-таймеры, определяющие ожидаемую для данной СС-схемы и данной технологии максимальную суммарную длительность рабочей и спейсерной фазы в наихудшем случае. Использование таймера нарушает концептуальный принцип «независимости от задержек». Таймер накладывает ограничение на задержки элементов, но в разумных пределах.



Рис. 1. СС–схема, устойчивая к *N* отказам Fig. 1. ST circuit resistant to *N* failures

Сбой, проявляющийся как «зависание» одного из индикаторных выходов, вызывает ожидание, отсчитываемое таймером в схеме управления. По окончании ожидания на выход схемы мультиплексируется выход того канала, чей индикаторный выход переключился в правильное значение.

Сбой, проявляющийся как несовпадение информационных выходов в рабочей фазе при правильном переключении индикаторов, требует дополнительной проверки состояний информационных выходов по окончании времени работы таймера. Корректным будет тот результат, который не содержит спейсерных и антиспейсерных состояний в рабочей фазе или рабочих состояний в спейсерной фазе. Он и мультиплексируется на выход схемы.

Пусть значение логического нуля индикаторного сигнала отражает спейсерное или антиспейсерное состояние индицируемого парафазного сигнала, а значение логической единицы — его рабочее состояние. Тогда для проверки наличия спейсерных и антиспейсерных состояний в составе информационного выхода в рабочей фазе достаточно объединить его поразрядные индикаторы простой схемой логического «И» (функция WI). Для проверки наличия рабочих состояний в составе информационного выхода в спейсерной фазе достаточно объединить его поразрядные индикаторы простой схемой логического «ИЛИ» (функция SI). Признак наличия отказа в состоянии информационного выхода — единичное значение функции F<sub>S0</sub>:

$$F_{\rm S0} = \left(\overline{\rm SP} \wedge \overline{\rm WI}\right) \lor \left({\rm SP} \wedge {\rm SI}\right),$$

где SP — признак текущей спейсерной (SP = 1) или рабочей (SP = 0) фазы.

Для обеспечения устойчивости к Nпоследовательным отказам, каждый из которых воспринимается и детектируется как однократный отказ, простую дублированную схему нужно дополнить (N - 1) резервными каналами (рис. 1). Обнаружение первых (N - 1) отказов запускает процесс замещения сбойного канала идентичным резервным. Последний N-й отказ вынуждает схему управления оставить один работающий канал.

Сигналы  $D_{R1}$ ,  $D_{R2}$  (информационные выходы задействованных резервных каналов) и  $I_{R1}$ ,  $I_{R2}$  (индикаторные выходы задействованных резервных каналов) замещают собой сигналы  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $I_1$ ,  $I_2$  в выходной схеме выбора рабочего канала по мере необходимости.

Схема управления на рис. 1 включает в себя таймер ожидания окончания гарант–интервала, длительность которого соответствует времени гарантированного переключения СС-схемы в рабочую и в спейсерную фазу в наихудших условиях при наличии входных сигналов, разрешающих такое переключение, и превышает максимальное время самоликвидации логического сбоя в предполагаемых условиях эксплуатации.

#### Таймер ожидания

Таймер ожидания переключения СС-схемы в текущую фазу идеологически может быть реализован различными способами как СС-схема, работающая в режиме автономного замыкания с СС-сбросом.

Аппаратные затраты в схеме на рис. 1 складываются из аппаратных затрат (N + 1) рабочих и резервных каналов, схемы управления, включающей таймер ожидания, и выходной схемы сравнения и выбора. В первом приближении можно считать, что схема управления и выходная схема сравнения и выбора в совокупности имеют сложность, сравнимую со сложностью одного канала обработки данных. Тогда общую сложность отказоустойчивой СС-схемы можно оценить как  $A_{\rm C,ST}$  (N + 2), где  $A_{\rm C,ST}$ — сложность одного СС-канала обработки данных.

Синхронная схема, обеспечивающая защиту от N однократных отказов, может быть реализована в двух вариантах:

1) схемой вотирования «(N + 1)–из–(2N + 1)» — вариант C–1,

 схемой вотирования «2–из–3» с (N – 1) резервными каналами и блоком адаптивной коммутации резервных каналов, представляющим собой синхронный вариант схемы управления на рис. 1 — вариант С–2.

Аппаратные затраты первого варианта в первом приближении можно оценить как  $A_{C,S}(2N+2)$ , где  $A_{C,S}$  — сложность одного синхронного канала обработки данных, а сложность второго варианта — как  $A_{C,S}(N+4)$ .

Сравнение аппаратных затрат на реализацию вариантов отказоустойчивых синхронных и СС–схем показано на рис. 2. Аппаратные затраты всех вариантов приведены к аппаратным затратам первого синхронного варианта С–1.

Здесь учтено соотношение аппаратных затрат СС и синхронных реализаций типовых цифровых схем — конвейеров обработки данных: СС-конвейер оказывается сложнее синхронного аналога примерно в 2,4 раза, т.е.  $A_{\rm C,ST}/A_{\rm C,S} = 2,4$ .

Из диаграммы видно, что при увеличении степени защищенности, т.е. числа отказов, парируемых отказоустойчивой схемой, ее СС-реализация становится менее избыточной в сравнении с традиционным синхронным решением. Вместе с тем, устойчивость СС-реализации к множественным логическим сбоям остается выше в несколько раз [10], чем у обоих синхронных аналогов, если сбои происходят одновременно в нескольких каналах. В совокупности с другими преимуществами СС-схем в сравнении с синхронными аналогами (независимость работоспособности от актуальных задержек элементов и от условий эксплуатации) это делает СС-схемы привлекательным базисом для реализации сбое- и отказоустойчивых цифровых устройств.

#### Заключение

1. Вотированные синхронные схемы (*N*-из-M) обеспечивают защиту не от всех видов сбоев и отказов. Например, часто повторяющиеся одиночные сбои и множественные одновременные сбои маскируются не гарантированно.

2. Топологические методы способны сократить число типов сбоев в СС–схемах. В частности, сделать нереализуемыми сбой типа «переключение парафазного сигнала из корректного рабочего состояния в инверсное рабочее состояние».

 Дублированная СС-схема обладает устойчивостью к множественным логическим сбоям и однократным отказам, но при этом необходим таймер, работающий от внешнего синхросигнала.

4. При увеличении степени защищенности, т. е. числа отказов, парируемых отказоустойчивой



Fig. 2. Comparison of the ratios of hardware costs of the ST-case (CC) and two synchronous variants (C-1 and C-2) of the digital circuit



схемой, ее СС–реализация становится менее избыточной в сравнении с традиционным синхронным решением.

#### Библиографический список

1. Викторова В.С., Лубков Н.В., Степанянц А.С. Анализ надежности отказоустойчивых управляющих вычислительных систем. М.: ИПУ РАН; 2016. 117 с. https:// www.ipu.ru/sites/default/files/card\_file/ VLS.pdf (дата обращения: 08.08.2022).

2. Байков В.Д., Герасимов Ю.М., Петричкович Я.Я., Раннев Н.Ю. Повышение сбоеустойчивости КМОП СФ-блоков смешанного сигнала. *Наноиндустрия*. 2021; 14(S7(107)): 368—369. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2021.14.7s.368.369

3. Hasegava M., Mori S., Ohsugi T., Kojima H., Taketani A., Kondo T., Noguchi M. Radiation damage at silicon junction by neutron irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1989; (A277): 395—400. https://doi.org/10.1016/0168-9002(89)90768-7

4. Бондарь О.Г. Проектирование радиационноустойчивых электронных средств: методические указания к практическим занятиям. Курск: Юго-Зап. гос. ун-т; 2018. 52 с. https://swsu.ru/sveden/files/MU\_ Proektirovanie\_radiacionno-ustoychivyx\_elektronnyx\_ sredstv\_PZ.pdf

5. Шавенько Н.К. Основы теории информации и кодирования. М.: Изд–во МИИГАиК; 2012. 125 с. https://miigaik.ru/vtiaoai/tutorials/10.pdf

6. Song W., Zhang G. Fault-tolerant asynchronous circuits. In: Asynchronous On-Chip Networks and Fault-Tolerant Techniques. Boca Raton: CRC Press; 2022. 380 p. https://doi.org/10.1201/9781003284789-5

7. Zakharov V., Stepchenko Y., Diachenko Y., Rogdestvenski Y. Self-timed circuitry retrospective. Inter. conf. engineering and computer science (EnT 2020). Moscow, 24–27 June 2020. IEEE; P. 58—64. https://doi.org/0.1109/EnT48576.2020.00018

8. Stepchenkov Y.A., Kamenskih A.N., Diachenko Y.G., Rogdestvenski Y.V., Diachenko D.Y. Improvement of the natural self-timed circuit tolerance to short-term soft errors. Advances in Science, Technology and Engineering Systems Journal. 2020; 5(2): 44-56. https://doi. org/10.25046/aj050206

9. Emeliyanov V.V., Vatuev A.S., Useinov R.G. Impact of heavy ion energy on charge yield in silicon dioxide. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2018; 65(8): 1496—1502. https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2813669

10. Зацаринный А.А., Степченков Ю.А., Дьяченко Ю.Г., Рождественский Ю.В. Сравнение сбоеустойчивых синхронных и самосинхронных схем. В сб.: Матер. III Междунар. конф. «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов»

(МММЭК-2021). 25-27 октября 2021 г., Москва. М.: МАКС Пресс; 2021. С. 154—156. https://doi.org/10.29003/ m2498.MMMSEC-2021/154-156

#### References

1. Viktorova V.C., Lubkov N.V., Stepanyants A.S. Reliability analysis of fault-tolerant control computing systems. Moscow: IPU RAN; 2016. 117 p. (In Russ.). https://www. ipu.ru/sites/default/files/card\_file/ VLS.pdf (accessed: 08.08.2022).

2. Baikov V.D., Gerasimov Yu.M., Petrichkovich Ya.Ya., Rannev N.Yu. Increasing the fault tolerance of CMOS mixed signal IP-modules. *Nanoindustry*. 2021; 14(S7(107)): 368—369. (In Russ.). https://doi.org/10.22184/1993-8578.2021.14.7s.368.369

3. Hasegava M., Mori S., Ohsugi T., Kojima H., Taketani A., Kondo T., Noguchi M. Radiation damage at silicon junction by neutron irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1989; (A277): 395—400. https://doi.org/10.1016/0168-9002(89)90768-7

4. Bondar' O.G. Designing radiation–resistant electronic devices: guidelines for practical classes. Kursk: Yugo– Zap. gos. un–t; 2018. 52 p. (In Russ.)

5. Shaven'ko N.K. Fundamentals of information theory and coding. Moscow: Izd–vo MIIGAiK; 2012. 125 p. (In Russ.). https://miigaik.ru/vtiaoai/tutorials/10.pdf

6. Song W., Zhang G. Fault-tolerant asynchronous circuits. In: Asynchronous On-Chip Networks and Fault-Tolerant Techniques. Boca Raton: CRC Press; 2022. 380 p. https://doi.org/10.1201/9781003284789-5

7. Zakharov V., Stepchenko Y., Diachenko Y., Rogdestvenski Y. Self-timed circuitry retrospective. *Inter. conf. engineering and computer science (EnT 2020). Moscow, June 24-27, 2020.* IEEE; P. 58—64. https://doi.org/0.1109/ EnT48576.2020.00018

8. Stepchenkov Y.A., Kamenskih A.N., Diachenko Y.G., Rogdestvenski Y.V., Diachenko D.Y. Improvement of the natural self-timed circuit tolerance to short-term soft errors. *Advances in Science, Technology and Engineering Systems Journal.* 2020; 5(2): 44—56. https://doi.org/10.25046/aj050206

9. Emeliyanov V.V., Vatuev A.S., Useinov R.G. Impact of heavy ion energy on charge yield in silicon dioxide. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2018; 65(8): 1496—1502. https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2813669

10. Zatsarinnyi A.A., Stepchenkov Yu.A., D'yachenko Yu.G., Rozhdestvenskii Yu.V. Comparison of faulttolerant synchronous and self-synchronous circuits. In: *Proceed. of the Inter. conf. «Mathematical modeling in materials science of electronic components» (ICM3SEC-2021). October 25-27, 2021, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2021. P. 154—156. (In Russ.). https://doi.org/10.29003/m2498. MMMSEC-2021/154-156

#### Информация об авторах / Information about the authors

Зацаринный Александр Алексеевич — доктор техн. наук, главный научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; https://orcid.org/0000-0002-8872-2774; e-mail: AZatsarinny@ipiran.ru Alexander A. Zatsarinny — Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; https://orcid.org/0000-0002-8872-2774; e-mail: AZatsarinny@ipiran.ru Степченков Юрий Афанасьевич — канд. техн. наук, руководитель отдела, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; https://orcid.org/0000-0003-4784-7519; e-mail: YStepchenkov@ipiran.ru

**Дьяченко Юрий Георгиевич** — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; https://orcid.org/0000-0003-0212-4931; e-mail: diaura@mai.ru

Рождественский Юрий Владимирович — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; e-mail: YRogdest@ipiran.ru

Плеханов Леонид Петрович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; e-mail: Iplekhanov@inbox.ru Yury A. Stepchenkov — Cand. Sci. (Eng.), Head of Department, Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; https://orcid.org/0000-0003-4784-7519; e-mail: YStepchenkov@ipiran.ru

Yury G. Diachenko — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; https://orcid.org/0000-0003-0212-4931; e-mail: diaura@mai.ru

Yury V. Rogdestvenski — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; e-mail: YRogdest@ipiran.ru

Leonid P. Plekhanov — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Federal Research Center "Computer Science and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; e-mail: lplekhanov@inbox.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022; поступила после доработки 13.12.2022; принята к публикации 23.12.2022 Received 29 November 2022; Revised 13 December 2022; Accepted 23 December 2022 Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 4. С. 305—311. DOI: 10.17073/1609-3577-2022-4-305-311

УДК 621.315; 577.322

# Сжатие квантового контура для моделирования пространственной структуры белка

© 2022 г. М. О. Лисниченко<sup>1,,</sup>, С. И. Протасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет Иннополис, ул. Университетская, д. 1, Иннополис, Республика Татарстан, 420500, Российская Федерация

Автор для nepenucкu: m.lisnichenko@innopolis.university

Аннотация. Вычислительное материаловедение направлено на моделирование веществ для изучения их физических свойств. Биоэлектроника — это междисциплинарная область, изучающая биологические материалы с точки зрения проводимости. Пространственная структура (или свертка) белка напрямую влияет на его физические и химические свойства, в том числе на проводимость. Моделирование пространственной структуры белка является вычислительно трудной задачей: число возможных степеней свободы делает моделирование экспоненциально сложным для классических вычислений из-за ограниченности ресурсов, а именно памяти и процессорного времени. Квантовые вычисления направлены на обработку многомерных данных, при которых потребность в вычислительных ресурсах (кубитах) растет логарифмически по отношению к размеру данных. Квантовые операторы, вентили, составляют квантовые программы, называемые контурами (или схемами). В реальных квантовых компьютерах вентили являются неточными и дорогими в исполнении. Одним из способов повышения точности результата и снижения стоимости вычислений служит уменьшение количества квантовых вентилей. Данная работа описывает подход к уменьшению количества вентилей, состоящий из двух комбинируемых техник. Первая техника оптимизации основана на свойствах обратных и коммутирующих матриц. В рассматриваемом случае оптимизированный контур при моделировании предсказывает такую же структуру белка, как и при моделировании исходным контуром, поскольку они математически эквивалентны. Вторая техника основана на исключении из квантового контура операторов с малоамплитудными параметрами. В этом случае оптимизированный контур рассчитывает приближенную структуру белка с погрешностью, зависящей от величины амплитуды параметров матриц. В ходе работы при моделировании части молекулы азурина удалось сократить глубину квантового контура с 631 до 629 вентилей первой техникой. Сокращение числа операторов первого метода совместно со вторым зависит от порогового значения, заданным вручную: для порогового значения 0,4 радиан глубина квантового контура составляет 314 вентиля.

Ключевые слова: квантовые технологии, оптимизация, моделирование, биоэлектроника

**Для цитирования:** Лисниченко М.О., Протасов С.И. Сжатие квантового контура для моделирования пространственной структуры белка. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(4): 305—311. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-305-311

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на VI-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 24–26 октября 2022 г.

<sup>© 2022</sup> 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.

## Protein folding quantum circuit quantum circuit for bio material modelling compression

M. O. Lisnchenko<sup>1</sup>, S. I. Protasov<sup>1</sup>

#### <sup>1</sup>*Innopolis University,*

1 Universitetskaya Str., Innopolis 420500, Russian Federation

Corresponding author: m.lisnichenko@innopolis.university

**Abstract.** Computational material science aims to simulate substances to understand their physical properties. Bioelectronics is an interdisciplinary field that studies biological material from the conductivity point of view. In case of proteins, the folding is an important feature that directly influences physical and chemical properties. The folding modelling is a hard task. The enormous number of degrees of freedom makes modelling impossible for classical computation due to resource limits. Quantum computations aim to process multidimensional data with logarithmic growth of quantum bits. Quantum operators (gates) form quantum programs, known as circuits that process the input data. In real quantum computers, the gates are noisy and expensive to execute. Thus, it is essential to reduce the number of guantum gates both for the guality of the result and the cost of computations. This work describes an approach to decrease the number of quantum gates based on their mathematical property. The matrix properties form the first optimization technique. In this case, the optimized quantum circuit predicts precisely the same protein folding as the not optimized circuit predicts. This happens because both of the circuits are mathematically equivalent. The removal of weakly-parametrized gates forms the second optimization technique. In such case the optimized quantum circuit calculates the approximate protein folding. The error depends on parameter's amplitude of the gates. The first technique allows to decrease the circuit depth from 631 to 629 gates while modelling the part of Azurin peptide. The second technique allows to decrease the depth to 314 gates with the threshold parameter value 0.4 radians.

Keywords: quantum technology, optimization, modelling, bioelectronics

**For citation:** Lisnchenko M.O., Protasov S.I. Protein folding quantum circuit quantum circuit for bio material modelling compression. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(4): 305–311. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-305-311

#### Введение

Биоэлектроника является перспективной областью на стыке электроники и биологии [1]. Она изучает электрическую проводимость биоматериалов для создания «новых систем обработки информации, датчиков и приводов, атомарного размера» [2]. Белковые молекулы в составе биоэлектронных материалов также обладают электропроводностью. Ю. Токита и др. [3] исследовали s- и p-полупроводниковые свойства цитохрома в зависимости от структуры молекулы. В ходе исследования авторы предложили идею «белкового полупроводника с *p*—*n*-переходом». Дж. Ферейро и др. [4] предложили метод «детектирования биомолекулярных электронных соединений» в экспериментах с азурином. М. Кордес в своей работе [5] описал транспортный механизм электронов в молекулах аминокислот. М. Кордес и Б. Гизе в работе [6] описали возможные механизмы проводимости: обмен электронами, «прыжки» электронов и перенос протонов. М. Ха и др. в своей работе [7] показали

взаимосвязь между структурой белка и механизмом образования полупроводникового перехода. С. Левинталь [8] показал, что пространственная структура белка определяется составом аминокислотной последовательности и эта структура уникальна для каждого белка. Однако другие исследования показывают, что существуют белки, у которых стабильная структура не единственна [9], а также существуют неупорядоченные белки [10]. Подобные феномены выходят за рамки данного исследования, предложенный метод направлен на поиск любой одной стабильной структуры, если она существует.

Знать структуру белка — значит знать свойства проводимости белка [7]. Математическое моделирование позволяет определить структуру белка по заданной последовательности аминокислот. Следовательно, помогает определить свойства проводимости биоматериала.

В. Харт и С. Истрайл доказали, что моделирование свертывания белков является NP-трудной задачей [11]. Следовательно, не существует точного алгоритма моделирования сворачивания белка, требующего полиномиального времени на классическом компьютере, при этом существуют достаточно продвинутые приближенные решения, основанные на машинном обучении [12]. Квантовые вычисления справляются с задачами моделирования и оптимизации с меньшими затратами ресурсов [13].

В данной работе представлен метод оптимизации квантового контура для решения задачи фолдинга белка на квантовом компьютере.

#### Теоретический анализ

А. Роберт и др. [14] представили метод для предсказания нативной структуры белка. Метод начинается с кодирования аминокислот. Каждая аминокислота обладает уникальными физическими свойствами, которые влияют на проводимость белка. Авторы описали формирование оператора энергии для аминокислот. Этот оператор, гамильтониан, удовлетворяет следующими ограничивающими факторами:

*рост*: «препятствует тому, чтобы последовательность аминокислот (основная или побочная) ...
 складывалась сама с собой» [14];

 - хиральность: «обеспечивает правильную стереохимию боковых последовательностей, если они присутствуют» [14];

– взаимодействие: состоит из двух гамильтонианов и равняется H<sub>in</sub> = H<sub>overlap</sub> + H<sub>pair</sub>. Первый гамильтониан «определяет, перекрываются ли какие-либо два участка молекулы, и впоследствии добавляет штраф за перекрытие», а второй «учитывает взаимодействие между двумя не связанными ближайшими соседними участками» [15].

В работе [15] этот метод кодирования используется как основа для дальнейшей оптимизации. Из-за перечисленных ограничений кодирование является экспоненциально сложной вычислительной задачей для классических компьютеров, но разрешимой для квантовых компьютеров.

Существующая элементная база квантовых компьютеров подвержена ошибкам, которыми нельзя пренебречь. Каждый оператор вносит незначительные ошибки, которые вместе приводят к существенному искажения результата. Эта особенность определила эру шумных среднемасштабных квантовых компьютеров (Noisy Intermediate– Scaled Quantum — NISQ) [16] и подразумевает, что вычисления ведутся на ненадежных квантовых компьютерах, ограниченных числом кубитов (до 100). Уменьшение количества взаимодействий между кубитами и окружающей средой приводит к более точной реализации на физическом уровне, в то время как алгоритмы квантовой коррекции ошибок (Quantum Error Correction — QEC) отвечают за надежность с точки зрения обработки данных [17]. Если представить кубиты как линии, а вентили как узлы на них, то квантовая схема представляет собой пути от входных данных до выходных состояний вдоль линий по узлам. Чем длиннее путь, тем, как правило, больше вентилей содержит схема. Таким образом, уменьшение глубины схемы — самого длинного пути в квантовом контуре — означает одновременное уменьшение ошибки и стоимости исполнения квантового контура. Однако, если просто удалить вентили, то результат будет отличаться от изначально ожидаемого. Данная работа описывает метод оптимизации, который сохраняет фидельность (либо максимизирует ее в случае приближенного подхода), меру сходства между фактическим результатом и предсказанным состоянием.

307

*Новизна.* Данная работа описывает алгоритм оптимизации квантового контура, кодирующего часть пептида азурина [18]. Оптимизация использует математические свойства матриц и анализ слабопараметризованных вентилей. Алгоритм позволяет получить как абсолютно точный, так и приближенный результат, в зависимости от выбора техники оптимизации. Оптимизация точным методом сохраняет фидельность равной единице, а также сохраняет вентили с небольшой амплитудой параметров. Оптимизация приближенной техникой удаляет вентили с малым влиянием на выходное состояние, следовательно, снижает фидельность. Оптимизация также может включать обе — точную и приближенную — техники.

До измерения вектора состояния размера  $2^N$ описывает состояние N частиц с двумя квантовыми состояниями — кубитов. Например, следующие вектор-столбцы — кет-векторы — представляют один кубит в состоянии  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$  соответственно:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = |0\rangle, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = |1\rangle.$$
(1)

Вектор-строка (также называемый бравектором) является транспонированным сопряженным кет-вектора. Например, для состояний (0| и (1| соответствующие бра-вектор выглядят следующим образом:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} = \langle 0 \mid, \\ [0 & 1] = \langle 1 \mid.$$
 (2)

В квантовых вычислениях произвольное состояние одного кубита  $|\psi\rangle$  принято описывать через суперпозицию наблюдаемых (т. е. тех, которые можно обнаружить при измерении) следующим образом:

$$|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|0\rangle + e^{i\phi}\sin\frac{\theta}{2}|1\rangle, \qquad (3)$$

где  $\theta, \phi \in \mathbf{R} [0, \pi] [20].$ 

В квантовых вычислениях все кубиты инициализируются в нулевом состоянии |0⟩. Квантовые операторы воздействуют на кубиты и изменяют их состояния (и состояние всей системы). Квантовые вентили являются унитарными матрицами. Любые однокубитные вентили являются частным случаем следующей матрицы:

$$U(\theta, \phi, \lambda) = \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & -e^{-i\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ e^{i\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{i(\phi+\lambda)}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{bmatrix}, \quad (4)$$

где θ, φ, и λ представляют собой *параметры* вращение вокруг осей *X*, *Y*, *Z* общепринятой графической репрезентации квантовых состояний — сферы Блоха [21].

Далее рассмотрим алгоритм упрощения квантового контура.

#### Методика техники оптимизации

Рассмотрим метод уменьшения глубины кодирующей квантовой схемы свертывания белков. Алгоритм состоит из двух техник:

 удаление избыточных квантовых операторы при сохранении математической эквивалентности;

 удаление квантовых операторов с малыми параметрами.

Качество предложенных техник оценивается с помощью следующих численных характеристик. Глубина квантовой схемы, количество квантовых вентилей и фидельность состояния, позволяют численно оценить предложенный подход. Глубина схемы и количество квантовых вентилей соответствуют количеству узлов в самом длинном пути схемы и общему количеству операций в схеме, соответственно. Функция фидельности определяет меру сходства двух квантовых состояний. Евклидово расстояние или  $L_2$ -метрика, определяет расстояние (в пространстве относительных углов структуры) между нативной и предсказанной на основе упрощенного квантового контура пространственными конфигурациями белка.

*Коммутативность.* Первый этап используют коммутативность матриц, а также определение обратных матриц. Для унитарных матриц (которыми являются все квантовые операторы) обратная матрица равна транспонированной комплексно– сопряженной исходной матрицы. Для унитарной матрицы *U* это свойство выглядит следующим образом:

$$UU^{-1} = U^{-1}U = UU^{\dagger} = U^{\dagger}U = I,$$
(5)

где *I* представляет собой единичную матрицу. Таким образом, если схема содержит вентили, за которыми следуют им обратные вентили, алгоритм их сокращает. Коммутативное свойство применяется следующим образом. Предположим, что матрицы *A*, *U*, *U*<sup>†</sup> образуют квантовую схему (рис. 1).

Определение: Если унитарный оператор U и его обратный оператор U<sup>†</sup> ограничивает последовательность унитарных операторов, где все матрицы коммутируют с U, то операторы U и U<sup>†</sup> назовем избыточными операторами.

Операторы с малоамплитудными параметрами. Вторая техника оптимизации связана с параметрами матричных операторов. Выше были рассмотрены универсальные квантовые вентили с параметрами  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\lambda$ . Выходное состояние контура зависит от пороговых значений параметров и выражается в фидельности по сравнению с нативной структурой белка. Очевидно, что существенно измененная схема приводит к ошибкам в результате вычислений. Предложенная идея заключается в том, чтобы проверить насколько точно работает контур, сжатый путем исключения операторов с низкими амплитудами параметров θ, φ, λ (см. формулу (4)). Пороговые значения лежат в интервале [0, π]. Одним из способов измерения точности является введение оценки фидельности для квантовых состояний после кодирования. На основе двух состояний  $|\rho\rangle$  и  $|\sigma\rangle$  функция фидельности выглядит следующим образом:

$$F(\rho, \sigma) = |\langle \rho | \sigma \rangle|^2. \tag{6}$$

Другой способ — использовать евклидову меру  $L_2$  чтобы найти расстояние между приближенно рассчитанной структурой белка и точной в радианах. Координаты каждой аминокислоты кодируют структуру белка в виде матрицы. Пусть матрицы A и B содержат попарно относительные углы аминокислот белковой структуры, вычисленной несжатым и сжатым квантовым контуром соответственно. Тогда  $L_2$  представляется следующим образом

$$L_{2}(A,B) = \sqrt{\sum_{p} \left| A^{p} - B^{p} \right|^{2}},$$
(7)

где *p* — индекс аминокислоты в цепи молекулы.

Следующий раздел приводит данные по собранным экспериментам с обоими описанными режимами.

#### Экспериментальные результаты

Экспериментальная часть включает в себя использование фреймворка Qiskit [22] для моделирования работы квантовых контуров. Эксперименты охватывают моделирование исходных контуров, а также контуров, сжатых путем удаления избы-



Рис. 2. Глубины квантового контура и количество вентилей в нем. Исходный контур состоит из 746 квантовых вентилей и имеет глубину 631

Fig. 2. Quantum circuit depth and number of gates in this circuit. The initial uncompressed circuit performs with 746 quantum gates having depth 631

точных вентилей, и полностью сжатых контуров обеими техниками.

На рис. 2 показана зависимость глубины квантового контура и количества квантовых вентилей от пороговой амплитуды параметра.

При уменьшении числа параметризованных вентилей нарушается правильность кодирования физических свойств белка. В результате определяемая структура белка оказывается ошибочной. Однако при определенных параметрах предсказанная структура совпадает со структурой, которую определяет исходная схема. В данном случае пороговое значение 0,4 радиана позволяет удалить вентили с параметрами ниже этого значения так, что оценка  $L_2$  равняется нулю. На рис. 3 представлены показатели фидельности и  $L_2$ -метрики.

#### Результаты и их обсуждение

Обе техники сжатия квантового контура сокращают глубину схемы и число операторов. В частности, контур кодирования без сжатия глубиной 631 вентиля имеет 746 оператора; если исключить избыточные вентили, то схема глубиной 629 вентиля имеет 744 оператора. Этот шаг не является эффективным в чистом виде для рассматриваемого случая. Несмотря на то, что контур имеет большое число операторов, он не содержит значительного числа вентилей, которые коммутируют.

Напротив, если для параметризованных вентилей установлено соответствующее пороговое значение, контур значительно сокращается как по глубине, так и по количеству вентилей. Если ис-





Fig. 3. Fidelity and  $L_2$  score. The anomaly in the area of high both fidelity and  $L_2$  score under threshold value 0.4

ключить операторы со значениями параметров в пределах [0,05; 0,4), (0,4;  $\pi$ ], то  $L_2$ -метрика отлична от 0. Примечательно, что, если удалить вентили с параметрами меньше или равными пороговому значению 0,4, предсказанная структура белка точно такая же, как и в случае предсказания по несжатому контуру. При этом глубина контура снижается до 314 вентилей, а суммарное их количество составляет 417. Таким образом, для наблюдаемого случая *схема с уменьшенным числом вентилей определяет структуру белка верно*. Стоит заметить, что выходное квантовое состояние и пространственная структура не являются одним понятием. Отсюда следует, что метод расчета структуры не учитывает симметрично отображенные конфигурации.

#### Заключение

Данная работа описывает метод сжатия квантового контура, используемого для моделирования пространственной структуры белков. Метод основан на свойстве обратных матриц и анализе параметризованных вентилей. Первая техника оптимизации позволяет уменьшить количество вентилей без изменения выходного результата по сравнению с реальной структурой белка. Однако сокращение количества вентилей и глубины незначительно. Вторая техника позволяет сократить большее количество операторов в зависимости от пороговой амплитуды. Например, при пороговом значении амплитуды 0,4 радиана глубина квантового контура составляет 314 вентиля при исходной глубине 631. Ценой сжатия является снижение фидельности кодирующего состояния, что является признаком неточно предсказанной структуры белка.

Предложенный метод позволяет найти значения параметров, при которых более сжатый контур предсказывает пространственную структуру точнее менее сжатого. Контур предсказывает структуру белка с низким значение L2 используя преимущества этих аномалий. Симуляция такого контура дает высокую точностью выходного состояния при уменьшенной глубине и сокращенном количестве вентилей. Во-первых, возникает гипотеза о всеобщности этого явления. Данное предположение относится к перебалансировке параметров внутри контура. Вместо того чтобы сокращать числа вентилей, возможно их разделение на отдельные одно- или многопараметрические вентили и их объединение. Однако в этом случае оптимизация «грубой силой» потребует много времени и ресурсов. Дальнейшее развитие идеи требует изучения вычислительно незатратных методов в области разложения матриц. Второе предположение связано с процессом моделирования структуры белка как таковым. Предложенный алгоритм сжимает только кодирующую часть квантового контура. Если производить оптимизацию контура на каждой итерации процесса обновления параметров, то время и стоимость обучения сокращаются. Дальнейшая работа направлена на проверку двух идей на более широких выборках.

#### Библиографический список / References

1. Zhang L., Lu J.R., Waigh T.A. Electronics of peptideand protein-based biomaterials. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021; 287: 102319—102320. https://doi. org/10.1016/j.cis.2020.102319

2. Nicolini C. From neural chip and engineered biomolecules to bioelectronic devices: An overview. *Biosensors and Bioelectronics*. 1995; 10(1–2): 105—127. https://doi. org/10.1016/0956-5663(95)96799-5

3. Tokita Y., Yamada S., Luo W., Goto Y., Bouley– Ford N., Nakajima H., Watanabe Y. Protein photoconductors and photodiodes. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011; 50(49): 11663—11666. https://doi.org/10.1002/ anie.201103341

4. Fereiro J.A., Porat G., Bendikov T., Pecht I., Sheves M., Cahen D. Protein electronics: chemical modulation of contacts control energy level alignment in goldazurin-gold junctions. *Journal of the American Chemical Society*. 2018; 140(41): 13317—13326. https://doi.org/10.1021/ jacs.8b07742

5. Cordes M. How do amino acids transport electrons through peptides? Germany: Cuvillier Verlag; 2008. 8 p.

6. Cordes M., Giese B. Electron transfer in peptides and proteins. *Chemical Society Reviews*. 2009; 38(4): 892—901. https://doi.org/10.1039/b805743p

7. Ha M., Kim V.N. Regulation of microRNA biogenesis. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*. 2014; 15(8): 509—524. https://doi.org/10.1038/nrm3838

8. Levinthal C. Are there pathways for protein folding? *Journal de Chimie Physique*. 1968; 65: 44—45. https:// doi.org/10.1051/jcp/1968650044

9. Bryan P.N., Orban J. Proteins that switch folds. *Current Opinion in Structural Biology*. 2010; 20(4): 482—488. https://doi.org/10.1016/j.sbi.2010.06.002

10. Dunker A.K., Lawson J.D., Brown C.J., Williams R.M., Romero P., Oh J.S., Oldfield C.J., Campen A.M., Ratliff C.M., Hipps K.W., Ausió J., Nissen M., Reeves R., Kang C., Kissinger C., Bailey R., Griswold M., Chiu, E. Garner W., Obradovic Z. Intrinsically disordered protein. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2001; 19(1): 26—59. https://doi.org/10.1016/s1093-3263(00)00138-8

11. Hart W.E., Istrail S. Robust proofs of NP-hardness for protein folding: general lattices and energy potentials. *Journal of Computational Biology: a Journal of Computational Molecular Cell Biology*. 1997; 4(1): 1—22. https://doi. org/10.1089/cmb.1997.4.1

12. Tunyasuvunakool K., Adler J., Wu Z., Green T., Zielinski M., Zidek A., Bridgland A., Cowie A., Meyer C., Laydon A. et al. Highly accurate protein structure prediction for the human proteome. *Nature*. 2021; 596(7873): 590—596. https://doi.org/10.1038/s41586-021-03828-1

13. Outeiral C., Strahm M., Shi J., Morris G.M., Benjamin S.C., Deane Ch.M. The prospects of quantum computing in computational molecular biology. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2021; 11(1): e1481—e1504. https://doi.org/10.1002/wcms.1481

14. Robert A., Barkoutsos P.K., Woerner S., Tavernelli I. Resource–efficient quantum algorithm for protein folding. *npj Quantum Information*. 2021; 7(1): 1—5. https://doi.org/10.1038/s41534-021-00368-4

15. Fingerhuth M., Babej T., Ing Ch. A quantum alternating operator ansatz with hard and soft constraints for lattice protein folding. arXiv: 1810.13411; 2018. 12 p. https:// arxiv.org/pdf/1810.13411.pdf

16. Preskill J. Quantum computing in the NISQ era and beyond. *Quantum*. 2018; 2: 79—101. https://doi. org/10.22331/q-2018-08-06-79

17. Matsumoto R., Hagiwara M. A survey of quantum error correction. *IEICE Transactions on Fundamentals* 

of Electronics, Communications and Computer Sciences. 2021; E104.A(12): 1654—1665. https://doi.org/10.1587/transfun.2021EAI0001

311

18. Huang F., Shu Q., Qin Zh., Tian J., Su Zh., Huang Y., Gao M. Anticancer actions of Azurin and its derived peptide p28. *The Protein Journal*. 2020; 39(2): 182—189. https://doi.org/10.1007/s10930-020-09891-3

19. Thekkadath G.S., Giner L., Chalich Y., Horton M.J., Banker J., Lundeen J.S. Direct measurement of the density matrix of a quantum system. *Physical Review Letters*. 2016; 117(12): 120401—120407. https://doi.org/10.1103/PhysRev-Lett.117.120401

20. The Jupyter Book Community. Representing qubit states. https://qiskit.org/textbook/ch-states/representing-qubit-states.html

21. Boyer M., Liss R., Mor T. Geometry of entanglement in the bloch sphere. *Physical Review A*. 2017; 95(3): 032308— 032315. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.95.032308

22. Open–source quantum development. https://qiskit. org/ (дата обращения: 17.12.2022).

#### Информация об авторах / Information about the authors

Лисниченко Марина Олеговна — ассистент, аспирант, лаборатория машинного обучения и представления данных; Университет Иннополис, ул. Университетская, д. 1, Иннополис, Республика Татарстан, 420500, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2701-6083; e-mail: m.lisnichenko@innopolis.university

Протасов Станислав Игоревич — кандидат физ.-мат. наук, доцент, лаборатория машинного обучения и представления данных; Университет Иннополис, ул. Университетская, д. 1, Иннополис, Республика Татарстан, 420500, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5404-2773; e-mail: s.protasov@innopolis.ru Marina O. Lisnichenko — Assistant, Postgraduate Student, Machine Learning and Knowledge Representation Lab; Innopolis University, 1 Universitetskaya Str., Innopolis, Republic of Tatarstan 420500, Russian Federation; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-2701-6083; e-mail: m.lisnichenko@innopolis. university

Stanislav I. Protasov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Machine Learning and Knowledge Representation Lab; Innopolis University, 1 Universitetskaya Str., Innopolis, Republic of Tatarstan 420500, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5404-2773; e-mail: s.protasov@ innopolis.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022; поступила после доработки 13.12.2022; принята к публикации 23.12.2022 Received 29 November 2022; Revised 13 December 2022; Accepted 23 December 2022

\* \* \*

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 4. С. 312—322. DOI: 10.17073/1609-3577-2022-4-312-322

УДК 621.315

# Влияние условий вакуумного спекания на свойства люминесцентной керамики Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Ce

© 2022 г. Л. В. Тарала<sup>1</sup>, А. А. Кравцов<sup>1,,,,</sup>, О. М. Чапура<sup>1</sup>, В. А. Тарала<sup>1</sup>, Д. С. Вакалов<sup>1</sup>, Ф. Ф. Малявин<sup>1</sup>, С. В. Кузнецов<sup>2,3</sup>, В. А. Лапин<sup>1</sup>, Л. В. Кожитов<sup>4</sup>, А. В. Попкова<sup>5</sup>

> <sup>1</sup> Северо–Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация

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

<sup>3</sup> Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008, Республика Татарстан, Российская Федерация

<sup>4</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация

#### <sup>5</sup> АО «НИИ НПО «ЛУЧ»,

ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация

<sup>™</sup>Автор для переписки: sanya-kravtsov@ya.ru

Аннотация. Целью данного исследования являлось изучение влияния условий вакуумного спекания, а также концентрации церия на оптические, люминесцентные и теплофизические свойства керамики на основе иттрий алюминиевого граната легированного катионами  $Ce^{3+}$ . Для достижения цели были синтезированы серии керамических порошков и изготовлены образцы люминесцентной керамики состава  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ , где *х* принимал значения от 0,01 до 0,025 ф. ед. Показано, что фазовый и гранулометрический состав керамических порошков не зависят от концентрации церия. В отсутствии спекающих добавок при увеличении температуры вакуумного спекания от 1675 до 1800 °C оптическое пропускание образцов люминесцентной керамики на длине волны 540 нм возрастало с 5 до 55 %, при одновременном повышении теплопроводности от 8,4 до 9,5 Вт/(м·К). Обнаружено, что увеличение концентрации церия приводило к смещению максимума полосы люминесценции от 535 до 545 нм, в то время как ширина полосы люминесценции сужалась при увеличении температуры вакуумного спекания от 1675 до 1725 °C.

<sup>© 2022</sup> 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.

Ключевые слова: YAG : Се, люминесценция, керамика, вакуумное спекание, концентрация активатора, оптические свойства

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Северо–Кавказского федерального университета № 075–01281–22–05 с использованием ресурсов центра коллективного пользования Северо–Кавказского федерального университета.

**Для цитирования:** Тарала Л.В., Кравцов А.А., Чапура О.М., Тарала В.А., Вакалов Д.С., Малявин Ф.Ф., Кузнецов С.В., Лапин В.А., Кожитов Л.В., Попкова А.В. Влияние условий вакуумного спекания на свойства люминесцентной керамики Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Се. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(4): 312—322. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-312-322

## Effect of vacuum sintering conditions on the properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Ce luminescent ceramics

L. V. Tarala<sup>1</sup>, A. A. Kravtsov<sup>1,,,,</sup>, O. M. Chapura<sup>1</sup>, V. A. Tarala<sup>1</sup>, D. S. Vakalov<sup>1</sup>, F. F. Malyavin<sup>1</sup>, S. V. Kuznetsov<sup>2,3</sup>, V. A. Lapin<sup>1</sup>, L. V. Kozhitov<sup>4</sup>, A. V. Popkova<sup>5</sup>

<sup>1</sup>North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation

<sup>2</sup> Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation

<sup>3</sup> Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., Kazan 420008, Russian Federation

<sup>4</sup> National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

<sup>5</sup> JSC "Research Institute NPO" LUCH", 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation

<sup>™</sup>*Corresponding author: sanya-kravtsov@ya.ru* 

**Abstract.** The aim of this work was to study the effect of vacuum sintering conditions and cerium concentration on the optical, luminescent and thermal properties of yttrium–aluminum garnet based ceramics doped with  $Ce^{3+}$  cations. Series of ceramic powders were synthesized and samples of luminescent ceramics having the composition  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  were synthesized where x was in the range 0.01 to 0.025 f.u. We show that the phase composition and grain size distribution of the ceramic powders do not depend on cerium concentration. Without sintering additives, an increase in vacuum sintering temperature from 1675 to 1800 °C leads to an increase in the optical transmittance of luminescent ceramic specimens from 5 to 55% at a 540 nm wavelength and an increase in the thermal conductivity of the samples from 8.4 to  $9.5 W/(m \cdot K)$ . It was found that an increase in cerium concentration leads to a shift of the luminescent band peak from 535 to 545 nm where as the width of the luminescent band decreases with an increase in vacuum sintering temperature from 1675 to 1725 °C.

**Keywords:** YAG: Ce, luminescence, ceramics vacuum sintering, activator concentration, optical properties

**Acknowledgments:** This work was carried out under State Assignment No. 075–01281–22–05 of the North–Caucasus Federal University and employing facilities of the Joint Use Center of the North–Caucasus Federal University.

For citation: Tarala L.V., Kravtsov A.A., Chapura O.M., Tarala V.A., Vakalov D.S., Malyavin F. F., Kuznetsov S.V., Lapin V.A., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Effect of vacuum sintering conditions on the properties of  $Y_3AI_5O_{12}$ : Ce luminescent ceramics. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(4): 312–322. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-312-322

#### Введение

В настоящее время светодиоды, излучающие белый свет (WLED — White Light-Emitting Diodes), благодаря более высокой электрической эффективности по сравнению с люминесцентными лампами [1, 2] широко используются в различных системах освещения [3, 4]. В этих устройствах, синее излучение, генерируемое светодиодом на основе InGaN [5, 6], преобразуется в белый свет при помощи люминофоров [7—9]. Одним из наиболее эффективных люминофоров считается иттрийалюминиевый гранат легированный катионами церия (YAG: Ce) [10].

В подавляющем большинстве бытовых светодиодных устройств белого свечения люминофор наносится на синий светодиод в виде компаунда. Технологическим барьером на пути повышения яркости WLED является нестабильность люминесцентного компаунда, представляющего собой порошковый люминофор на основе YAG: Се помещенный в органическое связующее. По причине низкой теплопроводности композиционного покрытия, увеличение излучаемой светодиодом энергии ведет к деградации WLED, и как следствие к уменьшению световой отдачи и изменению цветовых координат [10—12]. Решение данной проблемы возможно путем замены композиционного покрытия на люминесцентную керамику [10—13]. Благодаря большей прочности и меньшей чувствительности к температуре, чем у слоев люминофора, люминесцентная керамика демонстрирует большую эффективность преобразования света [14]. С появлением коммерчески доступных мощных полупроводниковых лазеров синего света ужесточились требования к теплофизическим свойствам преобразователей света, при этом стало возможно создавать сверхяркие источники белого света [14]. Следует отметить, что потребность в сверхярких источниках белого света испытывают автомобильная, авиационная, судостроительная и горнодобывающая промышленности.

Цель работы — определение влияния условий вакуумного спекания на оптические, люминесцентные и теплофизические свойства керамики на основе иттрий алюминиевого граната легированного катионами церия.

Для достижения поставленной цели были синтезированы керамические порошки на основе иттрий алюминиевого граната с различными концентрациями церия. Диапазон концентраций церия был выбран на основании результатов исследований, представленных в работе [15] и соответствовал области составов YAG: Се, обладающих наибольшей интенсивностью люминесценции, в случаях синтеза керамических порошков в атмосфере воздуха.

#### Экспериментальная часть

Для синтеза керамических порошков использовали следующие реагенты: водный аммиак (25 %, ОСЧ, СигмаТек, Россия), хлорид алюминия гексагидрат (99 %, Acros Organics, Бельгия), нитрат церия гексагидрат (99,9 %, Вектон, Россия), хлорид иттрия гексагидрат (99,9 %, Chemical Point, Германия), сульфат аммония (99 %, Ставреахим, Россия), спирт изопропиловый (99,7 %, ООО «Химпром», Россия).

Синтез керамических порошков составов  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  (rge x = 0.01, 0.0125, 0.015, 0.0175, 0.02,0,0225 и 0,025) был осуществлен методом распыления концентрированного раствора солей церия, алюминия и иттрия в 25 % раствор аммиака, взятого с 6 кратным избытком и сульфата аммония (0,45 М). Полученный осадок промывали раствором сульфата аммония (0,045 M). Отмытый осадок сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течении 15 ч. Высушенный осадок подвергали прокаливанию в печи Nabertherm 08/18 в корундовых тиглях на воздухе при температуре 1200 °С в течение 2 ч. В керамические порошки не вводилась спекающая добавка с целью исключить ее влияние на процессы преобразования энергии возбуждения в люминесценцию катионов Ce<sup>3+</sup>. На основе синтезированных керамических порошков, методом одноосного прессования при давлении 50 МПа были изготовлены керамические компакты в виде дисков диаметром 15 мм и толщиной 4 мм. Спекание образцов керамики осуществлялось в вакуумной печи при пяти различных температурах: 1675, 1700, 1725, 1750, 1775 и 1800 °С. Длительности изотермической выдержки составляла 10 ч. После вакуумного спекания с целью удаления вакансий кислорода образцы керамики отжигали на воздухе при температуре 1450 °C в течение 10 ч в высокотемпературной печи (Nabertherm 08/18, Германия).

Все изготовленные керамические диски путем шлифовки приводили к одинаковой толщине (1 ± 0,01 мм) и полировали до зеркального блеска при помощи установки (QPol-250, Германия).

Для регистрации спектров светопропускания в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм использовался спектрофотометр СФ-56 (ЗАО «ОКБ Спектр», Россия).

Исследование фазового состава керамических порошков выполнялось при помощи рентгеновского дифрактометра (XRD, Empyrean, Panalytical, Huдерланды), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом (Cu $K_{\alpha 1}$   $\lambda = 0,15406$  нм), в диапазоне углов 20 от 10 до 90°, шагом 0,01° и скоростью сканирования 0,7 град./мин. Идентификация фаз осуществлялась с помощью программного обеспечения Highscore Plus с базой данных ICDD PDF–2.

Микрофотографии керамических порошков были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (FESEM, LM Mira 3, Tescan, Чешская Республика).

Измерение температуропроводности и изобарной удельной теплоемкости керамики было произведено на приборе лазерной вспышки LFA 467 HyperFlash LFA 467 HyperFlash (Netzsch, Германия), с использованием Пирокерам в качестве эталонного образца. Расчет теплопроводности выполнялся с использованием уравнения:

$$\chi = gC_{\rm p}\rho,$$

где  $\chi$  — теплопроводность; g — температуропроводность,  $C_{\rm p}$  — изобарная удельная теплоемкость;  $\rho$  — плотность.

Плотность образца была определена методом гидростатического взвешивания на аналитических весах HR–250AZG с приставкой для гидростатического взвешивания.

Регистрацию спектров люминесценции выполняли с помощью спектрофлюориметра СФЛ–МДР (ЗАО «ОКБ Спектр», Россия).

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена микрофотография, иллюстрирующая типичную морфологию керамических порошков YAG, синтезированных методом химического осаждения [16—18]. Анализ СЭМ-микрофотографий показал, что керамиче-

Таблица 1

Гранулометрические характеристики агломератов в керамических порошках составов  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ Grain size distribution in  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic powders

$Y_{3-x} Ce_x Al_5 O_{12}$	D <sub>10</sub> , мкм	$D_{50}$ , мкм	$D_{90}$ , мкм
<i>x</i> = 0,01	0,395	2,204	6,345
x = 0,0125	0,419	2,447	6,543
x = 0,015	0,405	2,296	6,362
x = 0,0175	0,409	2,415	6,495
x = 0,02	0,407	2,357	6,564
x = 0,0225	0,412	2,228	6,356
x = 0,025	0,413	2,306	6,335

ские порошки состояли из собранных в агломераты первичных частиц размером порядка 150 нм. Как следует из данных, представленных в табл. 1, все образцы порошков  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  имели близкий гранулометрический состав.

Расшифровка дифрактограмм (рис. 2) позволила определить, что, для всех синтезированных образцов единственной обнаруженной фазой являлась фаза иттрий-алюминиевого граната. Посторонних фаз не было обнаружено. Оценка параметров кристаллических решеток (a) порошков  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ , не выявила существенных отличий среди образцов. Различия в величинах а были в пределах погрешности эксперимента (±0,0.0025 нм). Рассчитанные величины  $a = 1,2014 \pm 0,00025$  нм, находились в хорошем согласии с данными представленными в работе [15], для образцов монофазных твердых растворов YAG: Се сопоставимых составов. Параметры областей когерентного рассеяния (**ОКР**) равные  $63 \pm 3$  нм, свидетельствовали о том, что синтезированные образцы представляют собой нанокристаллические порошки.

Тот факт, что керамические порошки обладали одинаковым гранулометрическим и фазовым составами, позволяет исключить из дальнейшего анализа влияние этих характеристик на свойства люминесцентной керамики, изготовленной посредством вакуумного спекания.

На рис. 3, *а* представлены фотографии образцов керамики  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  после вакуумного спекания и последующего отжига на воздухе. Как можно видеть на рис. 3, б, на примере серии образцов с содержанием Се 0,0175 ф. ед., увеличение температуры спекания приводило к повышению светопропускания в диапазоне длин волн от 500 до 900 нм. Сильное поглощение в области 400—500 нм связано с поглощением фотонов катионами церия Се<sup>3+</sup> [15]. Низкие значения светопропускания об-



Рис. 1. Микрофотография керамического порошка  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  (x = 0,0175) Fig. 1. Micrograph of  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  ceramic powder (x = 0.0175)



Рис. 2. Дифрактограммы керамических порошков  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  ceramic powders



- Рис. 3. Фотографии экспериментальных образцов керамики Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (a); спектры светопропускания серии образцов Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> с содержанием церия 0,0175 ф. ед. (б); зависимость светопропускания образцов керамики Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> на длине волны 540 нм от концентрации церия (x) и температуры вакуумного спекания (T) (в)
- Fig. 3. (a) Photographs of Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic samples;
  (δ) transmittance spectra of Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> series of samples with a 0.0175 f.u. cerium content;
  (*B*) transmittance of Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic samples at a 540 nm wavelength as a function of cerium concentration (*x*) and vacuum sintering temperature (*T*)



разцов керамики спеченных при температурах 1775—1800 °C связаны с тем обстоятельством, что в керамический порошок не вводилась спекающая добавка.

С целью качественной оценки прозрачности образцов была выбрана длина волны 540 нм. Выбор длины волны 540 нм обусловлен тем, что она не попадает в полосы поглощения примесных либо собственных дефектов и она находится вблизи максимума спектров люминесценции типичных твердых растворов YAG : Се. Анализ зависимости величины светопропускания на длине волны 540 нм от концентрации церия (x) и температуры вакуумного спекания (T) (рис. 3, s) свидетельствует о том, что прозрачность керамики улучшается с повышением T и снижением x.

Следует отметить, что прозрачность керамики зависит от концентрации остаточных пор, которые являются центрами рассеяния света. Светопропускание беспористой оптической керамики YAG : Се может достигать более 80 %, и приближаться к величинам сопоставимым со значениями светопропускания монокристаллов аналогичного состава [16, 19—21].

По нашему мнению, обнаруженные зависимости светопропускания от концентрации церия и температуры спекания являются закономерными. Спекание керамики сопровождается уплотнением спрессованных наночастиц керамического порошка и их агломератов. Скорость этого процесса подчиняется законам диффузии, поэтому зависит от температуры. При больших температурах процесс спекания идет интенсивнее. Кроме того, высокие температуры обеспечивают дополнительную энергию для внедрения катионов церия на место иттрия в кристаллической решетке иттрий–алюминиевого граната. С энергетической точки зрения, для встраивания сравнительно крупного катиона



Рис. 4. Зависимости теплопроводности серии образцов Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> с содержанием церия 0,0175 ф. ед. Fig. 4. Dependences of the thermal conductivity of a series of Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> samples with a cerium content of 0.0175 f.u.

Се<sup>3+</sup> (0,1143 нм) в додекаэдрическую позицию кристаллической решетки YAG требуется большая энергия, чем для катиона Y<sup>3+</sup>, имеющего ионный радиус 0,1019 нм.

В связи с этим, образцы керамики с низкими концентрациями церия, уплотняются быстрее и достигают большей прозрачности при меньших температурах вакуумного спекания, чем образцы с относительно высокими концентрациями.

Исследования теплопроводности керамических образцов с различной концентрацией церия при температуре 25 °С не выявили существенных различий. При этом была обнаружена тенденция увеличения теплопроводности от 8,4 до 9,5 Вт/(м · К) с повышением температуры вакуумного спекания от 1675 до 1800 °С. Принимая во внимание увеличение светопропускания образцов керамики с повышением температуры, можно сделать заключение, что наиболее вероятной причиной повышения теплопроводности является снижение пористости образцов керамики.

Важно отметить, что увеличение мощности излучения WLED сопряжено с возрастанием энергии, поглощаемой керамическим преобразователем, следовательно, повышение теплопроводности является необходимым условием для создания высокомощных WLED.

На рис. 4 представлены зависимости теплопроводности от температуры для образцов керамики  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ с содержанием церия 0,0175 ф. ед. Эти зависимости являются типичными для всех изготовленных в данной работе серий образцов. Как можно видеть, теплопроводность снижается приблизительно на 50 % при увеличении температуры образцов с 25 до 300 °С. Снижение происходит по причине усиления фонон-фононного рассеяния [22]

Исследования люминесцентных свойств образцов  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  при возбуждении светом с длинной волны 450 нм показали (рис. 5), что максимумы люминесценции находятся в области 535—545 нм, полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [23—26]. Природа спектров люминесценции YAG: Се связана с энергетическими переходами электронов между вырожденными 5d уровнями возбужденного состояния и двумя 4f уровнями основного состояния катионов Ce<sup>3+</sup> [27].

При исследовании было зарегистрировано небольшое смещение спектров с повышением концентрации церия от 0,01 до 0,025 ф. ед. Обнаруженный эффект хорошо согласуется с данными представленными в работе [15], где показано смещение спектров в красную зону при увеличении концентрации церия от 0,018 до 0,63 ф. ед.

Важно отметить, что положение максимумов и форма спектров фотолюминесценции образцов с наименьшей концентрацией церия (*x* = 0.01 ф. ед.) практически не зависели от температуры вакуум-





- Рис. 5. Спектры люминесценции образцов керамики Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> после вакуумного спекания при температуре 1800 °C (*a*); спектры люминесценции образцов керамики Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (*x* = 0,01 ф. ед.) (*б*); спектры люминесценции образцов керамики Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (*x* = 0,025 ф. ед.) (*в*); зависимость интенсивности люминесценции образцов керамики Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> на длине волны 540 нм от концентрации церия (*x*) и температуры вакуумного спекания (*T*) (*r*)
- Fig. 5. (a) Luminescence spectra of Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic samples after vacuum sintering at 1800 °C; (δ) luminescence spectra of Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic samples (x = 0.01 f. u.); (b) luminescence spectra of Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic samples (x = 0.025 f.u.); (r) luminescence intensity of Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic samples at 540 nm wavelength as a function of cerium concentration (x) and vacuum sintering temperature (T)

ного спекания керамики (рис. 5, б). По мере повышения концентрации церия, возрастало влияние температуры спекания на люминесцентные свойства. Как можно видеть на рис. 5, в спектр люминесценции образца (*x* = 0,025 ф. ед.) при температуре вакуумного спекания 1675 °C смещен в синюю область относительно образца, спекание которого происходило при 1800 °C. Так как смещение спектров в синюю область связано с уменьшением концентрации Се<sup>3+</sup>, очевидно, что при низких температурах вакуумного спекания произошло только частичное встраивание катионов Ce<sup>3+</sup> в додекаэдрические позиции кристаллической решетки YAG. Вероятно, другая часть катионов изменив степень окисления с Се<sup>3+</sup> на Се<sup>4+</sup> могла локализоваться на границах зерен керамики или в межзеренном пространстве. С повышением температуры доля катионов Се<sup>3+</sup> в решетке ҮАС возрастала, что, как показано на рис. 5, в, привело к смещению спектра в красную зону.

Исследование влияния условий вакуумного спекания на интенсивность люминесценции позволило обнаружить, что независимо от концентрации церия с повышением температуры интенсивность люминесценции снижалась (рис. 5, г). Наиболее существенные изменения зарегистрированы для образцов, полученных при температурах в диапазоне от 1675 до 1750 °С. Следует отметить, что в этом диапазоне температур интенсивность люминесценции возрастала с повышением концентрации церия. Между тем, в диапазоне температур от 1750 до 1800 °С не обнаружено какого-либо существенного влияния ни концентрации церия, ни температуры спекания на интенсивность люминесценции.

Несмотря на то, что с понижением температуры вакуумного спекания интенсивность люминесценции возрастала, уменьшение температуры вакуумного спекания ниже 1675 °С не является целесообразным, так как это приведет к дальнейшему снижению теплопроводности керамики. Как показано в работе [14], керамика YAG : Се с теплопроводностью 8,3 Вт/(м · К) достигает предела светового потока порядка 400 Лм/мм<sup>2</sup> уже при мощности возбуждающего излучения немногим более 8 Вт/мм<sup>2</sup>, в то время как керамика с теплопроводностью 9,6 Вт/(м · К) при мощности возбуждающего излучения более 10 Вт/мм<sup>2</sup> может дать световой поток до 1200 Лм/мм<sup>2</sup>. Столь существенные различия в величинах светового потока объясняются сильным тепловым тушением люминесценции при нагреве образца с низкой теплопроводностью.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет сделать предположение, что обнаруженные зависимости (см. рис. 5), вероятно, связаны с изменением оптических свойств керамики (см. рис. 3). Сравнительно высокие интенсивности люминесценции у образцов с наименьшим светопропусканием обусловлены переотражением фотонов на границах зерен. Благодаря многочисленным актам переотражения возрастает вероятность поглощения катионом Ce<sup>3+</sup> кванта возбуждающего излучения, и как результат повышается эффективность преобразования света в процессе люминесценции. В подтверждение данного предположения служат результаты исследования, представленные в работе [28], где сообщается о возрастании интенсивности люминесценции с повышением шероховатости поверхности образцов YAG:Ce.

#### Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что интенсивность люминесценции, а также положение максимума спектров люминесценции находятся в зависимости от концентрации церия в  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ , а также от температуры вакуумного спекания. Увеличение температуры вакуумного спекания от 1675 до 1800 °C создает условия для замещения катионов иттрия катионами церия в повышенных концентрациях, а также приводит к увеличению светопропускания керамики толщиной 1 мм на длине волны 540 нм от 5  $\pm$  3 до 55  $\pm$  3 % и теплопроводности от 8,4 до 9,5 Вт/(м  $\cdot$  К). При этом интенсивность люминесценции снижается приблизительно в 2,5 раза. В то же время уменьшение температуры вакуумного спекания ниже 1700 °С приводит к уширению спектров люминесценции керамики в

синей области. Полученные результаты открывают возможность не только варьировать прозрачность керамики YAG : Се в широких пределах путем подбора температуры вакуумного спекания и концентрации активатора, но и незначительно регулировать спектр люминесценции керамики.

#### Библиографический список / References

1. Fujii T., Gao Y., Sharma R., Hu E.L., Denbaars S., Nakamura S. Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening. *Applied Physics Letters*. 2004; 84(6): 855—857. https://doi. org/10.1063/1.1645992

2. Narukawa Y., Ichikawa M., Sanga D., Sano M., Mukai T. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010; 43(35): 354002—354003. https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/35/354002

3. Reiter W.L., Stengl G. A blue light emitting diode used as a reference element in scintillation spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods.* 1981; 180(1): 105—107.

4. Feezell D.F., Speck J., Denbaars S., Nakamura Sh. Semipolar (20–2–1) InGaN/GaN light–emitting diodes for high–efficiency solid–state lighting. *Journal of Display Technology*. 2013; 9(4): 190—198. https://doi.org/0.1109/ JDT.2012.2227682

5. Nakamura S. The roles of structural imperfections in InGaN–based blue light–emitting diodes and laser diodes. *Science*. 1998; 281(5379): 956—961. https://doi.org/10.1126/ science.281.5379.956

6. Ahmad S., Raushan M.A., Siddiqui M.J. Achievements and perspectives of GaN based light emitting diodes: A critical review. Proc. 2017 Inter. conf. on trends in electronics and informatics (ICEI). 11–12 May 2017. SCAD College of Engineering and Technology, Tirunelveli, Tamil-Nadu, India; 2017. P. 224–229. https://doi.org/10.1109/ ICOEI.2017.8300921

7. Guo F., Yuan R., Yang Y.L., Zhang Z.J., Zhao J.T., Lin H. An effective heat dissipation strategy improving efficiency and thermal stability of phosphor-in-glass for high-power WLEDs. *Ceramics International*. 2022; 48(9): 13185—13192. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.195

8. Yao Q., Zhang L., Zhang J., Jiang Zh., Sun B., Shao C., Ma Y., Zhou T., Wang K., Zhang L., Chen H., Wang Y. Simple mass-preparation and enhanced thermal performance of Ce: YAG transparent ceramics for high power white LEDs. *Ceramics International*. 2019; 45(5): 6356—6362. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.121

9. Liu Y., Su H., Lu Z., Shen Zh., Guo Y., Zhao D., Li Sh., Zhang J., Liu L., Fu H. Energy transfer and thermal stability enhancement in Ce/Cr co-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG eutectic phosphor ceramics for broadband red-emission. *Ceramics International.* 2022; 48(16): 23598—23608. https://doi. org/10.1016/j.ceramint.2022.05.008

10. Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K., Fujimoto Y. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED. *Optical Materials*. 2011; 33(5): 688—691. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.005

11. Yang C.–C., Chang C.–L., Huang K.–Ch., Taishan L. The yellow ring measurement for the phosphor–converted white LED. *Physics Procedia*. 2011; 19: 182—187. https://doi. org/10.1016/j.phpro.2011.06.146 12. Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K., Fujimoto Y. Preparation and optical properties of transparent Ce : YAG ceramics for high power white LED. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2009; 1(1): 012031— 012036. https://doi.org/10.1088/1757-8981/1/1/012031

13. Kwon S.B., Choi S.H., Yoo J.H., Jeong S.G., Song Y.–H., Yoon D.H. Synthesis design of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> phosphor for fabrication of ceramic converter in automotive application. *Optical Materials (Amsterdam)*. 2018;80:265—270. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.037

14. Zhu Q.-Q., Li Sh., Yuan Q., Zhang H., Wang L. Transparent YAG : Ce ceramic with designed low light scattering for high-power blue LED and LD applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(1):735—740. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.006

15. Nakamura H., Shinozaki K., Okumura T., Nomura K. Massive red shift of  $Ce^{3+}$  in  $Y_3Al_5O_{12}$  incorporating super-high content of Ce. *RSC Advances*. 2020; 10(21): 12535—12546. https://doi.org/10.1039/D0RA01381A

16. Nikova M., Tarala V., Malyavin F.F., Vakalov D., Lapin V.A., Kuleshov D.S., Kravtsov Al., Chikulina I., Tarala L.V., Evtushenko E.A., Medyanik E.V., Krandievsky S.O., Bogach A.V., Kuznetsov S.V. The scandium impact on the sintering of YSAG : Yb ceramics with high optical transmittance. *Ceramics International.* 2021; 47(2): 1772—1784. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.003

17. Kravtsov A., Chikulina I., Tarala V., Vakalov D., Nikova M., Malyavin F.F., Krandievsky S.O., Blinov A., Lapin V.A. Nucleation and growth of YAG : Yb crystallites: a step towards the dispersity control. *Ceramics International.* 2020; 46(18): 28585—28593. https://doi.org/10.1016/j. ceramint.2020.08.016

18. Kravtsov A.A., Chikulina I., Tarala V.A., Evtushenko E.A., Nikova M., Tarala V., Malyavin F.F., Vakalov D., Lapin V.A., Kuleshov D.S. Novel synthesis of low-agglomerated YAG : Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine. *Ceramics International.* 2019; 45(1): 1273—1282. https://doi.org/10.1016/j. ceramint.2018.10.010

19. Tarala V.A., Nikova M., Kuznetsov S.V., Chikulina I., Kravtsov Al., Vakalov D., Krandievsky S.O., Malyavin F.F., Ambartsumov M., Kozhitov L.V., Mitrofanenko L.M. Synthesis of YSAG : Er ceramics and the study of the scandium impact in the dodecahedral and octahedral garnet sites on the Er<sup>3+</sup> energy structure. *Journal* of *Luminescence*. 2022; 241: 118539—118543. https://doi. org/10.1016/j.jlumin.2021.118539

20. Liu Q., Liu J., Li J., Ivanov M.G., Medvedev A., Zeng Y., Jin G., Ba X., Liu W., Jiang B., Pan Y., Guo J. Solid– state reactive sintering of YAG transparent ceramics for optical applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 616: 81—88. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.013

21. Zhang L., Yao Q., Yuan Z., Jiang Zh., Gu L., Sun B., Shao C., Zhou T., Bu W., Wang Y., Chen H. Ammonium citrate assisted surface modification and gel casting of YAG

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

transparent ceramics. Ceramics International. 2018; 44(17): 21921—21927. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.304

22. Ramírez–Rico J., Singh M., Zhu D., Martínez Fernández J. High–temperature thermal conductivity of biomorphic SiC/Si ceramics. *Journal of Materials Science*. 2017; 52(17): 10038—10046. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1199-y

23. Abd H.R., Hassan Z., Alrawi N., Omar A.F., Thahab S.M., Lau Kh.Sh. Rapid synthesis of  $Ce^{3+}$ : YAG via  $CO_2$  laser irradiation combustion method: Influence of Ce doping and thickness of phosphor ceramic on the performance of a white LED device. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021; 294(3): 121866—121877. https://doi.org/10.1016/j. jssc.2020.121866

24. Zhang L., Lu Zh., Zhu J., Yang H., Han P., Chen Y., Zhang Q. Citrate sol-gel combustion preparation and photoluminescence properties of YAG : Ce phosphors. *Journal of Rare Earths*. 2012; 30(4): 289—296. https://doi.org/10.1016/ S1002-0721(12)60040-4

25. Кравцов А.А., Чикулина И.С., Вакалов Д.С., Чапура О.М., Крандиевский С.О., ДевицкийО.В., Лапин В.А. Исследование люминесценции YAG: Се, допированного наночастицами серебра. В сб.: Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Издательство Тверского государственного университета; 2021. Вып. 13. С. 220—227. https://doi.org/110.26456/pcascnn/2021.13.220

Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Vakalov D.S., Chapura O.M., Krandievskii S.O., DevitskiiO.V., Lapin V.A. Luminescence of YAG:Ce doped with silver nanoparticles. In: *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials.* Tver: Izdatel'stvo Tverskogo gosudarstvennogo universiteta; 2021. Iss. 13. P. 220—227. (In Russ.). https://doi.org/110.26456/pcascnn/2021.13.220

26. Lukyashin K.E., Ishchenko A.V., Shitov V., Shevelev V., Victorov L.V. Effect of the sintering aids on optical and luminescence properties of Ce : YAG ceramics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 525: 012035—012046. https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012035

27. Abd H.R., Hassan Z., Alrawi N., Almessiere M.A., Omar A.F., Alsultany F.H., Sabah F.A., Osman U.Sh. Effect of annealing time of YAG : Ce<sup>3+</sup> phosphor on white light chromaticity values. *Journal of Electronic Materials*. 2018; 47(2): 1638—1646. https://doi.org/10.1007/s11664-017-5968-9

28. Wagner A., Ratzker B., Kalabukhov S., Frage N. Enhanced external luminescence quantum efficiency of ceramic phosphors by surface roughening. *Journal of Luminescence*. 2019; 213: 454—458. https://doi.org/10.1016/j. jlumin.2019.05.058

#### Информация об авторах / Information about the authors

Тарала Людмила Викторовна — научный сотрудник, сектор синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-4536-8672; e-mail: 990357@mail.ru

Кравцов Александр Александрович — канд. техн. наук, заведующий сектором синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0645-1166; e-mail: sanyakravtsov@ya.ru

Чапура Олег Михайлович — инженер-исследователь, Научно-исследовательская лаборатория технологии тонких пленок и наногетероструктур, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-6691-0010; e-mail: chapurol-7@mail.ru

Тарала Виталий Алексеевич — канд. хим. наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6688-2681; e-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

Вакалов Дмитрий Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, заведующий сектором физико-химических методов исследования и анализа научно-исследовательской лаборатории Lyudmila V. Tarala — Researcher of the Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology; North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4536-8672; e-mail: 990357@mail.ru

Alexander A. Kravtsov — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology; North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0645-1166; e-mail: sanya-kravtsov@ya.ru

**Oleg M. Chapura** — Research Engineer at the Research Laboratory of Technology of Thin Films and Nanoheterostructures of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology; North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6691-0010; e-mail: chapurol-7@mail.ru

Vitaly A. Tarala — Cand. Sci. (Chem.), Head of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology; North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6688-2681; e-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

**Dmitry S. Vakalov** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Sector of Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Research Laboratory of Technology of Ad-

технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно–лабораторный комплекс чистых зон, Физико–технический факультет; Северо–Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6788-3811

Малявин Федор Федорович — заведующий сектором спекания керамики научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5255-9346; e-mail: fedormalyavin@mail.ru

Кузнецов Сергей Викторович — канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория наноматериалов для фотоники; Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008, Республика Татарстан, Российская Федерация; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-7669-1106; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Лапин Вячеслав Анатольевич — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Сектор синтеза нанопорошков научноисследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1938-4134; e-mail: viacheslavlapin@yandex.ru

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор кафедры технологии материалов электроники; 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@rambler.ru

Попкова Алёна Васильевна — старший научный сотрудник; АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация; ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-4657-9305; e-mail: popkova-alena@ rambler.ru vanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology; North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6788-3811

Fedor F. Malyavin — Head of Ceramics Sintering Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology; North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5255-9346; e-mail: fedormalyavin@mail.ru

Sergey V. Kuznetsov — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of Laboratory of Nanomaterials for Photonics; Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., Kazan 420008, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7669-1106; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Viacheslav A. Lapin — Cand. Sci (Eng.), Senior Researcher of the Sector of Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology; North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1938-4134; e-mail: viacheslavlapin@yandex.ru

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Technology of Electronics Materials; 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@rambler.ru

Alena V. Popkova — Senior Researcher; JSC "Research Institute NPO" LUCH", 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4657-9305; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.09.2022; поступила после доработки 07.11.2022; принята к публикации 22.12.2022 Received 5 September 2022; Revised 7 November 2022; Accepted 22 December 2022

323

УДК 621.315;539.3

## Методы исследования дислокационной структуры полупроводниковых монокристаллов группы $A^{III}B^V$

© 2022 г. С. Н. Князев<sup>1</sup>, А. В. Кудря<sup>2</sup>, Н. Ю. Комаровский<sup>1,2,∞</sup>, Ю. Н. Пархоменко<sup>1</sup>, Е. В. Молодцова<sup>1</sup>, В. В. Ющук<sup>1</sup>

<sup>1</sup> АО «Государственный научно–исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация

⊠Автор для переписки: nickkomarovskiy@mail.ru

Аннотация. Темпы развития современной электроники, помимо повышения спроса на полупроводниковые монокристаллы, приводят к возрастанию требований по их структурному совершенству. Плотность дислокаций и характер их распределения являются важнейшими характеристиками полупроводниковых монокристаллов, определяющими дальнейшую эффективность их применения в качестве элементов интегральных систем. В связи с этим изучение механизмов возникновения, скольжения и распределения дислокаций — одна из актуальных задач, которая ставит ученых перед выбором метода исследования. В данной работе приведен обзор современных методик исследования и подсчета плотности дислокаций в монокристаллах. Дан краткий анализ основных преимуществ и недостатков каждого метода, а также приведены экспериментальные результаты. Метод избирательного травления (световой оптической микроскопии) получил наибольшее распространение и в своем классическом варианте является очень эффективным при решении задач обнаружения дефектов, приводящих к браку, и оценки плотности дислокаций по числу ямок травления, пересчитанных на площадь поля зрения. С использованием цифровой световой микроскопии за счет перехода от анализа изображений к матрице значений интенсивности отдельного пикселя и автоматизации процесса измерений, становится возможным количественный анализ по всему поперечному сечению монокристаллической пластины и анализ характера распределения структурных несовершенств. Метод рентгеновской дифракции традиционно используется для определения кристаллографической ориентации, но также позволяет оценить величину плотности дислокаций по уширению кривой качания в случае двухкристальной геометрии. Методы растровой электронной микроскопии во вторичных электронах и атомно-силовой микроскопии позволяют дифференцировать фигуры травления по природе их возникновения и детально изучить их геометрию.

Просвечивающая электронная микроскопия и метод наведенных токов позволяют получать микрофотографию отдельных дислокаций, но требуют трудоемкой предварительной подготовки экспериментальных образцов. Рентгеновская топография дает возможность работать с массивными образцами и также обладает высокой разрешающей способностью, однако, в связи с высокой энергоемкостью процесса измерений, слабо применима в условиях производства. Цифровая обработка изображений позволяет расширить спектр возможностей основных материаловедческих методов исследования дислокационной структуры и повысить объективность получаемых результатов.

<sup>© 2022</sup> 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.

**Ключевые слова:** полупроводниковые монокристаллы, материалы электроники, плотность дислокаций, световая цифровая микроскопия, рентгеновская и электронная микроскопия

**Для цитирования:** Князев С.Н., Кудря А.В., Комаровский Н.Ю., Пархоменко Ю.Н., Молодцова Е.В. Ющук В.В. Методы исследования дислокационной структуры полупроводниковых монокристаллов группы *А*<sup>III</sup>*B*<sup>V</sup>. *Известия высших учебных заведений*. *Материалы электронной техники*. 2022; 25(4): 323—336. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-323-336

## Methods of dislocation structure characterization in $A^{III}B^V$ semiconductor single crystals

S. N. Knyazev<sup>1</sup>, A. V. Kudrya<sup>2</sup>, N. Yu. Komarovskiy<sup>1,2,⊠</sup>, Yu. N. Parkhomenko<sup>1</sup>, E. V. Molodtsova<sup>1</sup>, V. V. Yushchuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russian Federation

> <sup>2</sup> National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

> > <sup>™</sup>Corresponding author: nickkomarovskiy@mail.ru

Abstract. The development pace of advanced electronics raises the demand for semiconductor single crystals and strengthens the requirements to their structural perfection. Dislocation density and distribution pattern are most important parameters of semiconductor single crystals which determine their performance as integrated circuit components. Therefore studies of the mechanisms of dislocation nucleation, slip and distribution are among the most important tasks which make researchers face the choice of suitable analytical methods. This work is an overview of advanced methods of studying and evaluating dislocation density in single crystals. Brief insight has been given on the main advantages and drawbacks of the methods overviewed and experimental data have been presented. The selective etching method (optical light microscopy) has become the most widely used one and in its conventional setup is guite efficient in the identification of scrap defects and in dislocation density evaluation by number of etch pits per vision area. Since the introduction of digital light microscopy and the related transfer from image analysis to pixel intensity matrices and measurement automation, it has become possible to implement quantitative characterization for the entire cross-section of single crystal wafers and analyze structural imperfection distribution pattern. X-ray diffraction is conventionally used for determination of crystallographic orientation but it also allows evaluating dislocation density by rocking curve broadening in double-crystal setup. Secondary electron scanning electron microscopy and atomic force microscopy allow differentiating etch patterns by origin and studying their geometry in detail. Transmission electron microscopy and induced current method allow obtaining micrographs of discrete dislocations but require labor-consuming preparation of experimental specimens. X-ray topography allows measuring bulky samples and also has high resolution but is hardly suitable for industry-wide application due to the high power consumption of measurements.

Digital image processing broadens the applicability range of basic dislocation structure analytical methods in materials science and increases the authenticity of experimental results.

**Keywords:** semiconductor single crystals, electronics materials, dislocation density, digital light microscopy, X–ray and electron microscopy

**For citation:** Knyazev S.N., Kudrya A.V., Komarovskiy N.Yu., Parkhomenko Yu.N., Molodtsova E.V., Yushchuk V.V. Methods of dislocation structure characterization in *A*<sup>III</sup>*B*<sup>V</sup> semiconductor single crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(4): 323–336. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-323-336

#### Введение

Плотность дислокаций — одна из важнейших структурных характеристик полупроводниковых монокристаллов. Дислокации оказывают прямое и косвенное влияние на электрофизические свойства материала [1—4].

Прямое влияние заключается в наличии разъединенных связей по границам двумерных несовершенств, т. е. дополнительных носителей заряда, что приводит к появлению новых энергетических уровней. Наличие ненасыщенной валентной связи обусловливает акцепторный характер дислокаций. Косвенное влияние заключается в создании градиента химического потенциала, который, в свою очередь, ускоряет диффузию в плоскости дефекта, что формирует примесные атмосферы («облака Котрелла»).

В процессе роста монокристалла существуют два основных механизма формирования дислокационной структуры:

 наследование дислокаций непосредственно из затравочного кристалла. При этом энергия активации размножения дислокаций намного ниже энергии их образования [1];

– возникновение дислокаций непосредственно в процессе роста, связанное с возникающими термическими напряжениями и энергетически выгодным процессом их релаксации в виде дислокаций. В ходе роста монокристалла по методу Чохральского невозможно полное нивелирование возникновения температурных градиентов (радиального и осевого). Радиальный градиент связан непосредственно с диаметром растущего слитка и является одним из главных факторов, затрудняющих рост монокристаллов большого диаметра (более 150 мм). Осевой градиент связан с длиной слитка и возрастает с увеличением его длины в процессе роста [2].

Дислокации подобно примесным атомам и собственным точечным дефектам могут создавать дополнительные электронные состояния в запрещенной зоне, что обусловливает их прямое влияние на эффективность работы конечной интегральной системы. Электрическая активность дислокаций, как правило, отрицательно сказывается на свойствах полупроводниковых приборов, например, вызывает преждевременный пробой в областях прибора, где дислокация пересекает *p*—*n*-переход. Дислокации также влияют и на время жизни свободных носителей заряда. В чистых кристаллах нередко именно они ограничивают времена жизни неравновесных носителей заряда [8].

Так, на примере монокристаллического Ge было показано, что уменьшение плотности дислокаций с 10<sup>5</sup> до 10<sup>3</sup> см<sup>-3</sup> приводит к значительному росту коэффициента усиления транзистора по току (приблизительно в два раза) [9].

Помимо количества дислокаций большое влияние на эффективность работы конечной интегральной системы может оказывать неоднородность их распределения, что было отмечено в работе [10] на примере полуизолирующего GaAs. Наибольшее влияние на свойства монокристалла оказывают высокотемпературные ростовые дислокации за счет высокой диффузионной подвижности неравновесных собственных точечных дефектов. На примере пластин кремния с помощью рентгеновской топографии было показано, что процент забракованных транзисторов, изготовленных из периферийной части монокристаллической пластины, — максимален [11]. Отмечено, что при формировании эпитаксиального слоя происходит наследование дислокационной структуры подложки, при этом неоднородность распределения дислокаций также будет сохраняться на дальнейших технологических этапах формирования интегральных систем [10—12].

Выявление дислокаций является весьма энергоемким процессом, и в настоящее время за счет высокого развития исследовательских подходов используются как качественные, так и количественные методы. В общем случае существующие



Рис. 1. Фигуры травления, возникающие на поверхности {100} GaAs: *а* — дислокационные ямки травления; *б* — недислока-

ционные ямки травления Fig. 1. Etching patterns appearing on the {100} GaAs surface: (a) dislocation pits of etching, (б) non-dislocation etching pits

методы можно разделить на: 1) используемые в рамках метрологического контроля на предприятии; 2) применяемые для научных исследований.

К первой группе относится метод селективного травления, основанный на анализе количества дислокационных ямок травления (*Etch Pit Density* (EPD)) и в традиционном своем варианте носящий скорее качественный характер. Также данный метод позволяет решать и некоторые исследовательские задачи — например, исследование влияния отжига на дислокационную структуру монокристалла [2]. Метод рентгеновской дифракции традиционно используется для определения кристаллографической ориентации, но также позволяет оценить величину плотности дислокаций по уширению кривой качания в случае двухкристальной геометрии.

К научно-исследовательским методам можно отнести растровую и просвечивающую электронную микроскопию, а также рентгеновскую топографию и метод наведенных токов. За счет высокой разрешающей способности данная группа методов позволяет изучать характер взаимодействия отдельных дислокаций, а также механизмы пластической деформации.

Целью работы является систематизация информации о достоинствах и недостатках каждого метода для создания алгоритма дальнейших исследований.

#### Метод избирательного травления

Метод избирательного травления является наиболее быстрым и незаменимым в производственных условиях, так как позволяет решать целый спектр задач, связанных с оценкой качества выращенных полупроводниковых монокристаллов.



- Рис. 2. Панорама распределения дислокационных ямок травления в монокристаллическом InAs {111}
- Fig. 2. Panorama of the distribution of dislocation etch pits in single-crystal InAs {111}

В рамках первоначальной оценки данный подход предназначен для контроля наличия дефектов структуры в целях обнаружения таких дефектов, как включения второй фазы, двойниковые ламели, мозаичность, малоугловые границы, поликристалличность, макроскопические поры и трещины [5—7].

Вторым этапом является подсчет фигур (ямок) травления, возникающих в местах выхода дислокаций на поверхность. Под дислокационными ямками травления подразумевают островершинное углубление, имеющее симметрию, определяемую кристаллографической ориентацией поверхности, что обусловлено различием в скорости травления плоскостей отличных друг от друга по параметру плотности упаковки атомных слоев [6].

Измерение плотности дислокаций (N<sub>D</sub>) в полупроводниковых монокристаллах производится путем визуального подсчета количества ямок травления с помощью оптического микроскопа в нескольких полях зрения. Выбор полей зрения осуществляют исходя из кристаллографической ориентации пластины, которая может иметь как относительно однородное распределение с одним максимумом на периферии кристалла, так и сложный омегаобразный характер [2]. При подсчете ямок травления учитываются островершинные ямки, однотипные по форме и размерам, образующиеся в местах невырожденных дислокаций (рис. 1, а). Ямки с плоским или блюдцеобразным дном, а также ямки травления, размеры которых существенно меньше дислокационных (обусловленных микродефектами (рис. 1, б)), не учитываются.

Световая микроскопия обычно дает либо качественные оценки структуры, либо ее сопоставление с эталонными шкалами, что не позволяет внести количественные меры в описание структурной неоднородности.

На данный момент структурная однородность — один из важнейших критериев при выборе полупроводниковых пластин потенциальным потребителем, однако применение существующих методик нередко приводит к противоречивым результатам из-за определенного субъективизма в выделении информативных элементов на изображении [13].

Возможным решением данной проблемы может быть количественная металлография, основанная на измерении элементов структуры на ее цифровых изображениях (в виде матрицы значений интенсивности отдельных пикселей — поля яркости изображения) [14, 15]. Данный подход позволяет анализировать как отдельные кадры, так и их «сшивки» в панораму — в масштабе образца (изделия), например, для оценки распределения фигур травления в монокристаллических пластинах полупроводниковых материалов (рис. 2). В ходе формирования панорамного изображения (склейки отдельных кадров) нередко происходит образование темного «каркаса», возникающего в местах наложения отдельных кадров, что может внести погрешности в сводную (по всей панораме) матрицу значений интенсивности пикселов. Коррекция подобных дефектов в ряде случаев основывается на необходимом понимании природы объекта и роли структурных составляющих в формировании его свойств [14].

#### Методы растровой электронной и атомно-силовой микроскопии

Для выявления фигур травления, образующихся в ходе процедуры избирательного травления, помимо традиционно используемой световой оптической микроскопии возможно применение растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Данный подход за счет высокой разрешающей способности позволяет анализировать ямки травления различного размера [16].

Условно фигуры травления можно классифицировать по размеру как маленькие (30—50 нм) остроконечные ограненные ямки, возникающие в местах выхода краевых дислокаций, ямки среднего размера (50—150 нм), обусловленные дислокациями смешанного характера с преобладающей винтовой составляющей, и большого размера (150—200 нм) в местах выхода скопления винтовых дислокаций (нанотрубок), как это было продемонстрировано в работе [17, 18] на примере GaN. На рис. 3 представлена микрофотография фигур травления, полученная во вторичных электронах в РЭМ.

Из рис. 3 видно, что за счет высокой разрешающей способности анализ морфологии микрорельефа во вторичных электронах в сканирующем электронном микроскопе позволяет исследовать фигуры травления различной природы и различного размера, вплоть до ямок менее 1 мкм. В данном случае ямки имеют шестигранную форму, что характерно для гексагонального GaN.

Анализ распределения интенсивности яркости отдельных пикселей вдоль секущей (черная линия на рис. 3) позволяет выделить профиль фигур травления. Однако для оценки характерной огранки ямок, установления нижнего (по размерам) предела возможностей реконструкции формы ямок необходим анализ поля яркости всего изображения, что может обеспечить цифровизация измерений.

При исследовании дислокационной структуры полупроводниковых монокристаллов методы ACM используют для определения рельефа поверхности фигур травления с разрешением от десятков нанометров (рис. 4.)



Рис. 3. Микрофотография ямок травления во вторичных электронах в РЭМ [17]

Fig. 3. Micrograph of etch pits in secondary electrons in SEM [17]





вой дислокации; 3— профиль дислокации смешанного типа

Fig. 4. Reconstructed relief of the GaN etching pattern [18]: 1 is edge dislocation profile, 2 is screw dislocation profile, 3 is dislocation profile of mixed type

При исследовании травленной поверхности монокристаллических пластин посредством данной методики становится возможен анализ влияния различных параметров на формирующийся контур ямки, как было показано в работе [18]. На рис. 5 представлена реконструкция фигур травления монокристаллического GaN.

Из рис. 6 видно, что с помощью ACM можно детально исследовать реальный рельеф, в отличии от РЭМ, позволяющей анализировать лишь квази– рельеф (см. рис. 3).



Рис. 5. Обратное трехмерное изображение ямок травления, полученное в атомно–силовом микроскопе [18]: *а* — ямки травления, относящиеся к краевым дислокациям; *б* — винтовым дислокациям; *в* — дислокациям смешанного типа

Fig. 5. Reverse three–dimensional image of etch pits obtained in an atomic force microscope [18]: (a) etch pits related to edge dislocations, (b) dislocations of mixed type

#### Метод рентгеновской дифракции

Рентгеноструктурный анализ в металлургии полупроводниковых монокристаллов традиционно применяется для прецизионной ориентации торцевой поверхности монокристалла после выращивания [20]. В качестве дополнительной меры возможен поточечный контроль уширения и интенсивности кривых качания, что позволяет провести сравнительный анализ распределения структурных несовершенств, в качестве которых могут выступать как напряжения (микрокристаллическая деформация), так и дислокации.

Все кристаллические материалы содержат те или иные структурные несовершенства, оказывающие очень сильное влияние на все свойства и процессы, происходящие в кристаллах. Структурные несовершенства обусловлены разными по своему характеру нарушениями кристаллической решетки, которые вносят изменения разного типа в дифракционную картинку [21]. Блоки мозаики средних размеров дают острые кривые отражения, мелкоблочные агрегаты приводят к уширению дифракционного пика (мозаичность кристалла), кроме того на асимметрию кривой качания влияет ориентация мелкоблочных агрегатов.

Кривой качания называют кривую зависимости интенсивности (I) от угла падения первичного пучка на образец при постоянном угле между источником излучения и детектором [22]. Характерными ее параметрами являются интенсивность, полуширина и угол расположения дифракционного максимума.

Если в кристалле присутствуют блоки, разориентированные относительно друг друга, то на кривой качания каждый блок последовательно дает кривую, сдвинутую на угол разориентации блоков относительно друг друга. По уширению кривой качания можно судить о степени мозаичности монокристалла, т. е. о степени разупорядоченности кристаллической решетки исследуемого материала. Если дифракционная картина была получена в разных участках монокристалла, то на основе массива получаемых экспериментальных данных можно исследовать мозаичность и микроблочность поверхности образца в целом.

По величине уширения дифракционного максимума исследуемые кристаллические образцы можно классифицировать на 3 группы [21]:

1–я группа — средняя полуширина кривой качания не превышает 4 угл. мин.;

2-я группа — полуширина кривой качания составляет от 4 до 6 угл. мин.;

3-я группа — среднее значение полуширины кривой качания (усредненная величина по нескольким точкам кристалла) превышает 6 угл. мин., а также кристаллы, в которых присутствуют блоки.

В производственных условиях предварительным этапом анализа структурных особенностей выращенных полупроводниковых монокристаллов является оптическая световая микроскопия, что позволяет помимо экспресс-оценки плотности дислокационных скоплений и характера их распределений сделать вывод о наличии в объеме слитка блочной структуры. В случае отсутствия границ блоков в исследуемом образце, в ходе последующего анализа геометрии кривой качания, адекватно связать изменяющееся относительно эталонного образца уширение с плотностью дислокаций и рассчитать данную величину. На рис. 6 представлена типовая кривая качания и распределение их плотности в поперечнике монокристаллической пластины GaAs.

В классическом представлении [23] такой расчет неприменим к низкодислокационным кристаллам (< $10^8 \,\mathrm{cm}^{-2}$ ), но в работе [24] продемонстрировано, что для монокристаллов с плотностью дислокаций порядка  $10^5$ — $10^6 \,\mathrm{cm}^{-2}$  можно получать ее адекватные значения, коррелирующие с другими материаловедческими методиками.

#### Рентгеновская топография

Дифракционная топография (микроскопия) занимает особое место среди неразрушающих методов исследования реальной структуры кристаллов. Отличительной особенностью подхода


Рис. 6. Результаты рентгеноструктурного анализа [22]:

*а* — распределение дислокаций в образце; б — типовая кривая качания

Fig. 6. Results of X-ray diffraction analysis [22]: (a) distribution of dislocations in the sample, (b) typical rocking curve

является возможность исследования достаточно больших образцов (толщиной порядка 10 мм) и непрозрачных для оптического диапазона длин волн монокристаллов и изделий из них. Высокая чувствительность к несовершенствам кристаллической решетки, позволяющая изучать границы блоков, микротрещины, дислокации, доменные границы, сегрегации примесей, обусловили широкое применение методов рентгеновской микроскопии в различных областях науки и техники [25—27].

«В числе возможностей рентгеновской топографии — определение типа и пространственного расположения дислокаций в объёме кристалла по трансмиссионным топограммам, получаемым с двух взаимно перпендикулярных проекций. Наряду с дислокациями можно наблюдать дефекты упаковки, двойниковые границы, слои роста, обусловленные неоднородным распределением примесей в процессе выращивания кристалла, скопления точечных дефектов. Анализ погасаний контраста при отражении от плоскостей разных типов дает возможность устанавливать характер искажений кристаллической решетки» [28]. Методы рентгеновской микроскопии можно подразделить на:

 классические методы рентгеновской топографии: метод Берга—Баррета, метод Шульца, метод Фудживара;

2) рентгеновская топография высокого разрешения: метод Ланга, методы моделирования и расчета изображения;  плосковолновая топография: двух– и трехкристальная;

4) рентгеновская топография в синхротронном излучении.

«В двухволновом случае рентгеновское волновое поле в кристалле является суперпозицией двух типов блоховских волн, имеющих существенно различные коэффициенты поглощения. Поэтому изображение дислокаций будет зависеть от того, оба ли типа блоховских волн участвуют в формировании изображения и, следовательно, от толщины кристалла» [28].

Первые систематические представления о формировании изображения дислокаций на рентгеновских топограммах были даны А. Отье [27]. Следуя его классификации, изображение дислокаций состоит из трех частей: «прямого» или «кинематического» изображения, которое формируется в сильно искаженной области дислокационного упругого поля за счет того, что падающий пучок имеет конечную расходимость и определенный спектральный интервал; «динамического» изображения, возникающего в результате перераспределения волнового поля в треугольнике Бормана и проявляющегося в виде светлой тени на топограмме; и, наконец, «промежуточного» изображения, являющегося результатом интерференции волнового поля, распространяющегося в треугольнике Бормана, с новыми волновыми полями, рождающимися в сильно искаженной области вблизи дислокации [27].

На рис. 7 представлено изображение дислокаций в германии, полученное методом рентгеновской топографии. При цифровой обработке необходимо предусмотреть процедуру выделения его информативных элементов, в частности, дислокации от деталей рельефа, не являющихся прямыми объектами исследования. Это можно реализовать в процессе назначения цифровых процедур бинаризации и фильтрации, проводимых с учетом морфологии конкретного объекта структуры. Рентгеновская топография является незаменимой из-за высокой разрешающей способности и возможности использовать массивные образцы, что позволяет производить исследования искомой структуры образца и оценивать протяженность отдельных дислокаций [29]. Главным сдерживающим фактором является стоимость оборудования и его низкая распространенность.

### Просвечивающая электронная микроскопия

Пучок электронов при прохождении через образец будет претерпевать рассеяние. С помощью рассеянных электронов в микроскопе формируется электронно-оптическое изображение объекта. Вследствие неоднородности образца его разные участки будут неодинаково рассеивать электроны. Более толстые или более плотные участки образца будут рассеивать электроны сильнее, чем более тонкие или менее плотные. Существует несколько различных способов получения и наблюдения изображений в ПЭМ: работа микроскопа в светлом и темном поле, а также наблюдение микродифракционного контраста, что является менее актуальным в рамках задачи исследования дислокационной структуры монокристаллов [23].



Рис. 7. Синхротронные двукристальные трансмиссионные топограммы кристалла германия отражение (111);  $\lambda \approx 0,035$  нм; монохроматор — кристалл кремния (111):

а — топограмма, снятая с кристалла, установленного на вершине кривой качания; б — топограмма, снятая с кристалла, установленного на середине склона кривой качания. Видны дислокации. царапины и выделения [30]

Fig. 7. Synchrotron double–crystal transmission topograms of a germanium crystal reflection (111); λ ≈ 0.035 nm; monochromator is silicon crystal (111): (a) topogram taken from a crystal mounted on the top of the rocking curve, (6) topogram taken from a crystal placed in the middle of the slope of the rocking curve. Dislocations, scratches and precipitates are visible [30]

Светлопольное изображение получают, когда диафрагма объективной линзы задерживает наиболее рассеянные, т. е. сильно отклоненные электроны. В этом случае наименьшая плотность потока электронов будет в местах, соответствующих наиболее рассеивающим, т.е. наиболее плотным или толстым. Яркость изображения зависит от количества электронов, попавших на экран, поэтому толстые и плотные участки образца будут на изображении более темными и, наоборот, менее рассеивающие детали препарата отобразятся на экране более светлыми участками. В темнопольном изображении наблюдается обратная картина. Основным сдерживающим фактором в использовании данной методики является стоимость оборудования и необходимость трудоемкой подготовки экспериментальных образцов, а именно — их необходимо уменьшить до размеров 100—150 нм, что в случае монокристаллов осуществляется путем наведения отверстия и проведения исследований по его краям.

В связи с этим становится возможным выявление различных нарушений кристаллической структуры (субзерен, дефектов упаковки, дислокаций) [23]. На рис. 8 представлено изображение дислокаций в монокристаллическом GaAs {100}.

Из рис. 8 видно, что методом ПЭМ в микроскопическом режиме можно получить изображение отдельных дислокаций и, проанализировав большое количество кадров и пересчитав число детектируемых дислокаций на размер кадра, можно сделать вывод о плотности структурных несовершенств в монокристалле. Помимо непосредственно дислокаций в ходе формирования изображения в электронном микроскопе наблюдаются линии экстинкции. Природа экстинкции может быть различной, так экстинкция в виде полос, схожих с малоугловыми границами, вызвана разнотолщинностью, а расположенная по границам наведенного отверстия, обусловлена микродеформациями [31]. В связи с данным фактом возникает задача однозначного выделения информативных участков изображения. Ее решение также может быть основано на анализе закономерностей формирования поля яркости.

#### Метод наведенных токов

Режим наведенного тока в растровом электронном микроскопе (РЭМ НТ) успешно используется для выявления структурных дефектов (дефектов упаковки, дислокаций, областей сегрегации примесей и др.) в полупроводниках и диэлектриках. С помощью РЭМ НТ удается определить скорость рекомбинации и диффузионную длину вблизи рекомбинационного центра в структурах, содержащих *p*—*n*-переход или барьер Шоттки. На рис. 9 представлены изображения дислокаций в GaN с различной концентрацией донорных примесей.

Как видно из рис. 9, данным методом можно анализировать влияние легирования на формирование дислокационной структуры. Помимо анализа микроскопических изображений данный метод может использоваться для исследования электрофизических свойств полупроводников и приборов микроэлектроники, поскольку он позволяет определить области локальных дефектов, места утечек и пробоев, а также оценить параметры и местоположения p-n-переходов. Кроме того, РЭМ НТ также является перспективным для выявления отказов как целых блоков, так и отдельных элементов





Рис. 8. Микрофотографии дислокаций GaAs, полученные методом ПЭМ [22] Fig. 8. TEM micrographs of GaAs dislocations [22]



- Рис. 9. Микрофотография дислокаций, полученная в РЭМ НТ [32]:
  - а GaN с концентрацией доноров 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>; б — GaN с концентрацией доноров 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>
- Fig. 9. Micrograph of dislocations obtained in SEM in the induced current mode [32]: (a) GaN with a donor concentration of  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>, ( $\sigma$ ) GaN with a donor concentration of  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>

интегральных схем (**ИС**) и широко применяется в ряде крупных компаний в качестве экспресс–контроля работоспособности ИС [32].

При сопоставлении микрофотографий, полученных в режиме наведенных токов, с результатами рентгеновской топографии становится возможным анализ влияния дислокаций на электрофизические параметры конечных интегральных систем [33].

Главным недостатком метода является необходимость трудоемкой предварительной подготовки образцов к дальнейшим исследованиям, а именно: образец должен содержать барьерную структуру — барьер Шоттки или *p*—*n*-переход, создающий область пространственного заряда и выступающий в качестве коллектора [34]. Помимо данного факта можно отметить недостаточную резкость изображений, что может сказаться на объективности их измерений, в связи с чем необходима предварительная цифровая обработка получаемых микрофотографий.

#### Цифровая обработка изображений

Анализ поля яркости в общем виде — это совокупность морфологических операций по обработке изображения и математического аппарата анализа данных, позволяющая произвести разделение элементов изображения на исследуемые объекты и фон. Осуществляется данный подход за счет перехода от цифровой микрофотографии к аналоговому изображению, которое можно представить в виде матрицы значений интенсивности отдельного пикселя [35]. На рис. 10 представлена реконструкция квази–рельефа на примере фигуры травления на пластине GaAs (100).

Анализ поля яркости также позволяет систематизировать исследование структуры с целью повышения адекватности получаемых результатов. В конечном своем варианте после цифровой обработки матрица значений интенсивности преобразуется к виду, где пикселы, принадлежащие областям микрофотографии, соответствующим фону, имеют значение равное 255 (светлые области), а соответствующим объектам исследования — нулевое значение (темные области). На рис. 11 представлен перевод изображения фигур травления в оттенках серого, выявляемых на поверхности GaAs (100), в бинарный (монохромный) вид с различным порогом бинаризации.

Топограмма фигуры травления взятой





 Рис. 10. Реконструированный профиль ямки травления, полученный методом световой оптической микроскопии
Fig. 10. Reconstructed etch pit profile obtained by light optical microscopy



Рис. 11. Влияние бинаризации с различным пороговым значением на микрофотографии ямок травления GaAs (100): *а* — исходное выражение; *б* — бинаризация с порогом 160; *в* — бинаризация с порогом 180

Fig. 11. Effect of binarization with different threshold values on micrographs of GaAs (100) etch pits: (a) original expression, (δ) binarization with a threshold of 160, (B) binarization with a threshold of 180

Библиографический список

Как видно из рис. 11, изменение порога бинаризации существенно влияет на морфологию бинарного изображения. Это обусловливает необходимость разработки алгоритма бинаризации, в основанного на физических закономерностях образования и распределения дислокаций, физикохимических особенностях травления конкретного полупроводникового соединения, анализа поля яркости первичного изображения. Анализ поля полупроводникового соединения, анализа поля и полупроводникового соединения, анализа поля полупроводникового соединения, анализа поля полупроводникового соединения. Анализ поля и так, в работах [36, 37] на примере изображений фи-

так, в работах [36, 37] на примере изображений фигур травления GaAs, полученных в РЭМ, разработан метод выделения бинаризованных фрагментов ямок на монокристаллической пластине.

#### Заключение

Исследование распределения и природы дислокаций в полупроводниковом монокристалле, в связи с активным развитием электроники и растущими требованиями к структурному совершенству и однородности материала, становится все более актуальным. Разнообразие существующих методик на сегодняшний день не позволяет выбрать однозначно оптимальный метод анализа, позволяющий решить весь спектр научных и прикладных задач.

Методы с наиболее высокой разрешающей способностью, к которым можно отнести РЭМ, ПЭМ, РЭМ НТ, АСМ и рентгеновскую топографию,

1. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия; 1988. 575 с.

2. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия; 1984. 256 с.

3. Бережанский И.Р., Адарчин С.А., Косушкин В.Г. Влияние дислокаций на параметрические свойства полупроводниковых приборов. Электромагнитные волны и электронные системы. 2016; 21(10): 4—8.

4. Бардсли У. Влияние дислокаций на электрические свойства полупроводников. Успехи физических наук. 1961; 73(1): 121—167. являются незаменимыми в достижении исследовательских целей. В связи с высокой энергоемкостью изучения структурных несовершенств, которая в случае задачи сканирования всей поверхности монокристаллической пластины становится весьма значительной, методики микроскопии с высоким разрешением в производственных условиях применимы лишь частично. Метод избирательного травления (оптической световой микроскопии) не обладает столь высокой разрешающей способностью, но традиционно используется в рамках аттестации качества выращенных монокристаллов и несет скорее качественный характер. В свою очередь метод рентгеновской дифракции позволяет оценить величину плотности дислокаций по уширению кривой качания в случае двухкристальной геометрии съемки.

Цифровая обработка изображений позволяет повысить объективность получаемых результатов и расширить возможности существующих методов исследования дислокационной структуры. Данный подход позволяет сформировать алгоритм выделения информативных элементов изображений, и, как результат, возможность массовых измерений в масштабах образца (изделия) для получения их представительных характеристик. Накопление статистики измерений в данной области позволит достигнуть более глубокого понимания закономерностей формирования структурной неоднородности полупроводниковых монокристаллов.

5. Травление полупроводников; пер. с англ.: сб. ст. М.: Мир; 1965. 382 с.

6. Левченко Д.С., Теплова Т.Б., Югова Т.Г. Исследование дислокационной структуры монокристаллов арсенида галлия, используемых для создания приборов сверхскоростной микроэлектроники. В сб.: Материалы II Междунар. науч.–практ. конф. «Экономика и практический менеджмент в России и за рубежом». Коломна, 30 апреля 2015 г. Коломна: Коломенский ин-т (фил.) ФГБОУ ВПО «Московский гос. машиностроительный ун-т (МАМИ)»; 2015. С. 135—137.

7. Парфентьева И.Б., Пугачев Б.В., Павлов В.Ф., Козлова Ю.П., Князев С.Н., Югова Т.Г. Особенности форми-

рования дислокационной структуры в монокристаллах арсенида галлия, полученных методом Чохральского. Кристаллография. 2017; 62(2): 259—263. https://doi. org/10.7868/S0023476117020205

8. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: Мир; 2002. 376 с.

9. Фанштейн С.М. Обработка поверхности полупроводниковых приборов. 2–е изд. перераб и доп. М.; Ленинград: Энергия; 1966. 256 с.

 Марков А.В., Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.
О роли дислокаций в формировании свойств монокристаллов полуизолирующего GaAs. Физика и техника полупроводников. 1986; 20(4): 634—640.

11. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия; 1985. 159 с.

12. Авров Д.Д., Лебедев А.О., Таиров Ю.М. Основные дефекты в слитках и эпитаксиальных слоях карбида кремния І. Дислокационная структура и морфологические дефекты. Обзор. Известия высших учебных заведений. Электроника. 2015; 20(3): 225—238.

13. Косушкин В.Г., Кожитов Л.В., Кожитов С.Л. Состояние и проблемы выращивания монокристаллов полупроводников высокой однородности. Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2013; (1): 10—22.

14. Кудря А.В., Соколовская Э.А., Скородумов С.В., Траченко В.А., Папина К.Б. Возможности цифровой световой микроскопии для объективной аттестации качества металлопродукции. *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2018; (4(754)): 15—23.

15. Соколовская Э.А., Кудря А.В., Пережогин В.Ю., Танг В.Ф., Кодиров Д.Ф.У., Сергеев М.И. Возможности цифровизации измерений в металловедении для внесения в оценку структур и разрушения количественной меры. *Металлург.* 2022; (7): 48—57. https://doi.org/10.523 51/00260827\_2022\_07\_48

16. Быков Ю.А., Карпухин С.Д. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ. Аппаратура, принцип работы, применение; под ред. Ю.А. Быкова. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана; 2002. 30 с.

17. Говорков А.В., Поляков А.Я., Югова Т.Г., Смирнов Н.Б., Петров Е.А., Меженный М.В., Марков А.В., Ли И.–Х., Пиртон С.Дж. Идентификация дислокаций и их влияние на процессы рекомбинации носителей тока в нитриде галлия. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007; (9): 18—24.

18. Кравчук К.С., Меженный М.В., Югова Т.Г. Определение типов дислокаций и их плотности в эпитаксиальных слоях GaN различной толщины с помощью методов оптической и атомно-силовой микроскопии. *Кристаллография.* 2012; 57(2): 325—330.

19. Суслов А.А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор). *Материалы, технологии, инструменты.* 1997; 2(3): 78—89. http://microtm.com/ download/mti-spmreview.pdf

20. Комаровский Н.Ю., Ющук В.В., Биндюг Д.В., Богембаев Н.Р. Исследование градиента распределения дефектов в монокристаллических пластинах кремния и арсенида галлия с помощью рентгеновской топографии. Международный научно-исследовательский журнал. 2021; (4–1(106)): 26—31. https://doi.org/10.23670/ IRJ.2021.106.4.004

21. Орлова Г.Ю., Калашникова И.И. Исследование морфологии и фазового состава высококонцентрированных и смешанных кристаллов для активных сред лазеров. В кн.: *Труды XLVII науч. конф. Москва, 26–27* ноября 2004 г. Ч. V. М.: МФТИ; 2004. С. 65.

22. Князев С.Н., Комаровский Н.Ю., Чупраков В.А., Ющук В.В. Влияние технологических параметров на структурное совершенство монокристаллического арсенида галлия. В сб.: Междунар. науч. конф. «Современные материалы и передовые производственные технологии» (СМППТ–2021). Санкт–Петербург, 21–23 сентября 2021 г. СПб.: ФГОУ ВО «Санкт–Петербургский политехнический университет Петра Великого»; 2021. С. 218—220.

23. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. 4-е изд. М.: Металлургия; 2002. 357 с.

24. Самойлов А.М., Беленко С.В., Сирадзе Б.А., Тореев А.С., Донцов А.И., Филонова И.В. Плотность дислокаций в пленках PbTe, выращенных на подложках Si (100) и BaF<sub>2</sub> (100) модифицированным методом «горячей стенки». Конденсированные среды и межфазные границы. 2013; 15(3): 322—331.

25. Tanner B.K., Phil M.A. X–ray diffraction topography. NY, USA: Pergamon Press; 1976. 174 p.

26. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Металлургия; 1967. 236 с.

27. Authier A. Contrast of dislocation images in X–ray transmission topography. *Advances in X–ray Analysis*. 1967; 10: 9—31. https://doi.org/10.1154/S0376030800004250

28. Суворов Э.В. Физические основы экспериментальных методов исследования реальной структуры кристаллов. Черноголовка: ИФТТ РАН; 2021. 209 с.

29. Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении; под ред. С. Амелинкса, Р. Геверса, Дж. Ван Ландё; пер. с англ. М.: Металлургия; 1984. 502 с.

30. Baruchel J., Hartwig J.J., Rejmankova P. Present state and perspectives of synchrotron radiation diffraction imaging. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2002; 9(Pt 3): 107—14. https://doi.org/10.1107/S0909049502004041

31. Williams D.B., Carter C.B. The transmission electron microscope. In: *Transmission electron microscopy*. Springer; 1996. P. 3—17.

32. Петлицкий А.Н., Жигулин Д.В., Ланин В.Л. Экспресс–контроль элементов интегральных схем с использованием растровой электронной микроскопии и режима наведенного тока. Производство электроники. 2020; (1): 98—102.

33. Вергелес П.С., Якимов Е.Б. Исследование ширины изображения дислокаций в режиме наведенного тока в пленках GaN и структурах на их основе. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009; (1): 71—73.

34. Бельник С.А., Вергелес П.С., Шмидт Н.М., Якимов Е.Б. Дефекты со светлым контрастом в режиме наведенного тока в светоизлучающих структурах на основе GaN. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007; 7: 34—37.

35. Шапиро Л., Стокман Дж. Компьютерное зрение; пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2013. 752 с.

36. Самойлов А.Н., Шевченко И.В. Разработка методов выделения бинаризованных фрагментов ямок травления пластины полупроводника. *Технологический аудит и резервы производства.* 2016; 3(1(29)): 60—68. https://doi.org/ 10.15587/2312-8372.2016.71988

37. Самойлов А.Н., Шевченко И.В. Подходы к идентификации фрагментов контура дислокации на пластине монокристалла полупроводника. *Автоматизація та*  комп'ютерно-інтегровані технології. 2019; 1: 115—120. https://doi.org/10.15589/znp2019.1(475).16; https://scholar. archive.org/work/ubpjpgl4orekvhkur4qq6mvoai/access/ wayback/http://znp.nuos.mk.ua/archives/2019/1/18.pdf

#### References

1. Gorelik S.S., Dashevskii M.Ya. Materials science of semiconductors and dielectrics. Moscow: Metallurgiya; 1988. 575 p. (In Russ.)

2. Mil'vidskii M.G., Osvenskii V.B. Structural defects in semiconductor single crystals. Moscow: Metallurgiya; 1984. 256 p. (In Russ.)

3. Berezhanskiy I.R., Adarchin S.A., Kosushkin V.G. Influence of dislocations on parametrical properties of semiconductor instriments. *Journal Electromagnetic Waves and Electronic Systems*. 2016; 21(10): 4–8. (In Russ.)

4. Bardsli U. Influence of dislocations on the electrical properties of semiconductors. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1961; 73(1): 121—167. (In Russ.)

5. Etching of semiconductors; 1965. 382 p. (Russ. Transl.: Travlenie poluprovodnikov. Moscow: Mir: 1965. 382 p.)

6. Levchenko D.S., Teplova T.B., Yugova T.G. In: Proceed. of II Inter. Scient.-practi. conf. "Economics and practical management in Russia and abroad". Kolomna, April 30, 2015. Kolomna: Kolomna Institute (fil.) Moscow State University Engineering University (MAMI)"; 2015. P. 135—137. (In Russ.)

7. Parfenteva I.B., Pugachev B.V., Pavlov V.F., Knyazev C.N., Yugova T.G., Kozlova Y.P. Specific features of the formation of dislocation structure in gallium arsenide single crystals obtained by the Czochralski method. *Crystallography Reports.* 2017; 62(2): 259—263. (In Russ.). https:// doi.org/10.7868/S0023476117020205

8. Sluchinskaya I.A. Fundamentals of materials science and semiconductor technology. Moscow: Mir; 2002. 376 p. (In Russ.)

9. Fanshtein S.M. Surface treatment of semiconductor devices. 2<sup>nd</sup> ed. Moscow; Leningrad: Energiya; 1966. 256 p. (In Russ.)

10. Markov A.V., Mil'vidskii M.G., Osvenskii V.B. On the role of dislocations in the formation of properties of single crystals of semi–insulating GaAs. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 1986; 20(4): 634—640. (In Russ.)

11. Mil'vidskii M.G., Osvenskii V.B. Structural defects in epitaxial layers of semiconductors. Moscow: Metallurgiya; 1985. 159 p. (In Russ.)

12. Avrov D.D., Lebedev A.O., Tairov Yu.M. Main defects in ingots and epitaxial layers of silicon carbide I. Dislocation structure and morphological defects. *Proceedings* of Universities. Electronics. 2015; 20(3): 225—238. (In Russ.)

13. Kosushkin V.G., Kozhitov L.V., Kozhitov S.L. Stateand growing problem of high uniformity semiconductor single crystals. *Proceedings of the South–West State University. Technics and Technologies.* 2013; (1): 10—22. (In Russ.)

14. Kudrya A.V., Sokolovskaya E.A., Skorodumov S.V., Trachenko V.A., Papina K.B. Possibilities of digital optical microscopy for objective certification of the quality of metalware. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2018; (4(754)): 15–23. (In Russ.)

15. Sokolovskaya E.A., Kudrya A.V., Perezhogin V.Yu., Tang V.P., Kodirov D.F.U., Sergeyev M.I. Possibilities of measurements digitalization in metal science for quantitative measurement of structures and destruction surface. *Metallurgist*. 2022; (7): 48—57. (In Russ.). https://doi.org/10 .52351/00260827\_2022\_07\_48

16. Bykov Yu.A., ed. Bykov Yu.A., Karpukhin S.D. Scanning electron microscopy and X-ray spectral analy-

sis. Equipment, principle of operation, application. Moscow: MGTU im. N.E. Baumana; 2003. 230 p. (In Russ.)

17. Govorkov A.V., Polyakov A.Ya., Yugova T.G., Smirnov N.B., Petrova E.A., Mezhennyi M.V., Markov A.V., Lee I.–H., Pearton S.J. Identification of dislocations and their influence on the recombination of charge carriers in gallium nitride. *Journal of Surface Investigation: X–Ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2007; 1(4): 380–385. (In Russ.)

18. Kravchuk K.S., Mezhennyi M.V., Yugova T.G. Determination of the types and densities of dislocations in GAN epitaxial layers of different thicknesses by optical and atomic force microscopy. *Crystallography Reports*. 2012; 57(2): 277–282. (In Russ.)

19. Suslov A.A., Chizhik S.A. Scanning probe microscopes (overview). *Materialy, tekhnologii i instrumenty.* 1997; 2(3): 78—89. (In Russ.). http://microtm.com/download/ mti-spmreview.pdf

20. Komarovsky N.Yu., Yushchuk V.V., Bindyug D.V., Bogembaev N.R. Investigation of the defect distribution gradient in single-crystal silicon and gallium arsenide plates using X-ray topography. *International Research Journal*. 2021; (4–1(106)): 26–31. (In Russ.). https://doi.org/10.23670/ IRJ.2021.106.4.004

21. Orlova G.Yu., Kalashnikova I.I. Study of the morphology and phase composition of highly concentrated and mixed crystals for laser active media. In: *Proceed. XLVII scient. conf., Part V. Moscow, November* 26–27, 2004. Moscow: MFTI; 2004. P. 65. (In Russ.)

22. Knyazev S.N., Komarovskii N.Yu., Chuprakov V.A., Yushchuk V.V. Influence of technological parameters on the structural perfection of single-crystal gallium arsenide. In: Inter. Scient. conf. "Modern materials and advanced production technologies" (SMPPT-2021). St. Petersburg, September 21-23, 2021. St. Petersburg: FGOU VO "Sankt-Peterburgskii politekhnicheskii universitet Petra Velikogo"; 2021. P. 218—220. (In Russ.)

23. Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A. X–ray and electron diffraction analysis.  $4^{th}$  ed. Moscow: Metallurgiya; 2002. 357 p. (In Russ.)

24. Samoylov A.M., Belenko S.V., Siradze B.A., Toreev A.S., Dontsov A.I., Filonova I.V. The dislocation density in PbTe films on Si (100) and  $BaF_2$  (100) substrates prepared by modified "hot wall" technique. *Condensed Matter and Interphases* = *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy.* 2013; 15(3): 322—331. (In Russ.)

25. Tanner B.K., Phil M.A. X–ray diffraction topography. NY, USA: Pergamon Press; 1976. 174 p.

26. Umanskii Ya.**S**. Radiography of metals. Moscow: Metallurgiya; 1967. 236 p. (In Russ.)

27. Authier A. Contrast of dislocation images in X-ray transmission topography. *Advances in X-ray Analysis*. 1967; 10: 9—31. https://doi.org/10.1154/S0376030800004250

28. Suvorov E.V. Physical foundations of experimental methods for studying the real structure of crystals. Chernogolovka: IFTT RAN; 2021. 209 p. (In Russ.)

29. Amelinx S., Gevers R., Van Lande J., eds. Diffraction and imaging technigues in material science. Elsevier; 1978. 412 p. (Russ. Transl.: Amelinx S., Gevers R., Van Lande J., eds. Difraktsionnye i mikroskopicheskie metody v materialovedenii. Moscow: Metallurgiya; 1984. 502 p.)

30. Baruchel J., Hartwig J.J., Rejmankova P. Present state and perspectives of synchrotron radiation diffraction

imaging. Journal of Synchrotron Radiation. 2002; 9(Pt 3): 107-14. https://doi.org/10.1107/S0909049502004041

31. Williams D.B., Carter C.B. The transmission electron microscope. In: Transmission electron microscopy. Springer; 1996. P. 3—17.

32. Petlitskii A.N., Zhigulin D.V., Lanin V.L. Express control of integrated circuit elements using scanning electron microscopy and induced current mode. Proizvodstvo elektroniki. 2020; (1): 98-102. (In Russ.)

33. Vergeles P.S., Yakimov E.B. Study of dislocation EBIC image width in GaN films and GaN based structures. Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2009; 3(1): 58-60. https://doi. org/10.1134/S1027451009010108

34. Bel'nik S.A., Vergeles P.S., Shmidt N.M., Yakimov E.B. Defects with light contrast in the induced current mode in light-emitting structures based on GaN. Journal

Информация об авторах / Information about the authors

Князев Станислав Николаевич — канд. техн. наук, начальник лаборатории высокотемпературных полупроводниковых соединений А<sup>ШВV</sup>; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-2580-1707; e-mail: stnknyazev@rosatom.ru

Кудря Александр Викторович — доктор техн. наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой металловедения и физики прочности; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0339-2391; e-mail: avkudrya@ inbox.ru

Комаровский Никита Юрьевич — аспирант, стажер-исследователь; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7869-7886, e-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.-мат. наук, научный руководитель; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-1970-9867; e-mail: parkh@rambler.ru

Молодцова Елена Владимировна — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник; АО «Государственный научноисследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2699-9524; e-mail: evmol@bk.ru

Ющук Вячеслав Васильевич — аспирант, стажер-исследователь; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-3015-1235; e-mail: slava yushchuk@mail.ru

of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2007; 7: 34-37. (In Russ.)

35. Shapiro L., Stockman J. Computer vision. Prentice Hall; 2001. 508 p. (Russ. Transl.: Shapiro L., Stockman J. Komp'yuternoe zrenie. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2013. 752 p.)

36. Samoilov A., Shevchenko I. Development of methods for separation of binarized fragments of etching pits of semiconductor wafer. Tekhnologicheskii audit i rezervy proizvodstva. 2016; 3(1(29)): 60-68. (In Russ.). https://doi.  ${\rm org}/10.15587/2312{-}8372.2016.71988$ 

37. Samoilov A.M., Shevchenko I.V. Approaches to identification of fragments of a dislocation etch pit on a semiconductor monocrystal wafer. Automation and computer-integration technologies. 2019; 1: 115-120. (In Russ.). https://doi.org/10.15589/znp2019.1(475).16; https://scholar. archive.org/work/ubpjpgl4orekvhkur4qq6mvoai/access/ wayback/http://znp.nuos.mk.ua/archives/2019/1/18.pdf

Stanislav N. Knyazev - Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of High–Temperature Semiconductor Compounds A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2580-1707; e-mail: stnknyazev@rosatom.ru

Aleksandr V. Kudrya - Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Head of the Department of Metal Science and Physics of Strength; National University of Science and Technology MISIS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-0339-2391; e-mail: avkudrya@inbox.ru

Nikita Yu. Komarovskiy — Postgraduate Student, Trainee Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; National University of Science and Technology MISIS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7869-7886, e-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

Yuri N. Parkhomenko — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Scientific Consultant; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-1970-9867; e-mail: parkh@rambler.ru

Elena V. Molodtsova - Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2699-9524; e-mail: evmol@bk.ru

Vyacheslav V. Yushchuk — Postgraduate Student, Trainee Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-3015-1235; e-mail: slava\_yushchuk@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022; поступила после доработки 13.12.2022; принята к публикации 23.12.2022 Received 28 November 2022; Revised 13 December 2022; Accepted 23 December 2022

# Список статей, опубликованных в 2022 году

### А. А. Харченко, Ю. А. Федотова,

В. Ю. Слабухо, А. К. Федотов, А. В. Пашкевич, И. А. Свито, М. В. Бушинский

Электрические и гальваномагнитные свойства монокристаллов черного фосфора ...... 1 5—22

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

# Н. П. Борознина, И. В. Запороцкова, П. А.

Запороцков, Л. В. Кожитов, Д. Р. Ерофеев Исследования взаимодействия модифицированных нитрогруппой боронитридных нанотрубок с газофазными углеродосодержащими молекулами для создания сенсорных устройств .......4 261—270

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

# С. П. Кобелева

Определение отклонения от стехиометрии	
в широкозонных полупроводниковых соеди	нениях
А <sup>II</sup> В <sup>VI</sup> по составу равновесной	
паровой фазы2	107—114

# М. Ю. Штерн

Получение и исследование	
нанодисперсных порошков	
термоэлектрических материалов3	188—201

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

# А. М. Кислюк, Т. С. Ильина, И. В. Кубасов, Д. А. Киселев, А. В. Турутин, А. А. Темиров, А. С. Шпортенко, М. Д. Малинкович,

### Ю. Н. Пархоменко

### Д. А. Агарков, М. А. Борик, Г. М. Кораблева, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милович,

### В. А. Мызина, П. А. Попов, Н. Ю. Табачкова

Теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидами скандия, иттрия, гадолиния и иттербия.......2 115—124

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Н. А. Каланда, М. В. Ярмолич, А. Л. Гурский, А. В. Петров, А. Л. Желудкевич, О. В. Игнатенко, М. Сердечнова Кислородная нестехиометрия и магнитные

свойства легированных манганитов La $_{0,7}$ Sr $_{0,3}$ Mn $_{0,95}$ Fe $_{0,05}$ O $_{3-\delta}$  ......1 52—63

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

# Н. А. Верезуб, Л. В. Кожитов, Т. Т. Кондратенко, А. И. Простомолотов, И. В. Силаев

Технология и термомеханика при выращивании трубчатых монокристаллов кремния......3 202—213

# В. Н. Абрютин, И. И. Марончук, Н. А. Потолоков,

Д. Д. Саникович, Н. И. Черкашина

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

### И.В.Матюшкин, О.А.Тельминов, А.Н.Михайлов

# П. А. Сеченых

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

# А. А. Зацаринный, Ю. А. Степченков,

Ю. Г. Дьяченко, Ю. В. Рождественский, Л. П. Плеханов

# М. О. Лисниченко, С. И. Протасов

Сжатие квантового контура для моделирования пространственной структуры белка.......4 305—311

#### НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

### С. В. Борознин

Углеродные наноструктуры, содержащие примесные атомы бора: особенности получения, физико–химические свойства и возможности применения .... 1 64—91

#### С. В. Борознин, И. В. Запороцкова,

#### П. А. Запороцков, Н. П. Борознина,

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

Вакуум как континуальная среда, формирующая энергетические неоднородности с высокой плотностью энергии в жидкой фазе.......2 146—153

### ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

### К. Л. Енишерлова, Л. А. Сейдман,

С. Ю. Боголюбова

Влияние обработки в азотной плазме на электрические параметры гетероструктур AlGaN/GaN ......3 227—237

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

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

# 

# М.С.Афанасьев

Механизм образования пленкообразующей среды при высокочастотном напылении сегнетокерамики состава Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>.... 3 238—244

### В. В. Сиксин

Создание композиционной теневой защиты для цифрового детектора получения изображений и терапевтического канала на основе нейтронного генератора......3 245—255

# АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### К. Д. Щербачев, М. И. Воронова

Применение методов рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии для анализа нарушенного слоя полярных граней ZnO после химико–механической обработки поверхности ......1 92—102