

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ

ЭЛЕКТРОННОЙ

ТЕХНИКИ

ТОМ 26

1/23

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. 2023. Т. 26, № 1 (101).

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 14.04.2023.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 17587. Бумага офсетная.
Печ. л. 10,5. Тираж 150. Цена свободная.

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

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

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

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

Ответственный секретарь редакции
Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Electronics Engineering

Vol. 26
1/23



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2023, vol. 26, no. 1**

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

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

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

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

Editor-in-Chief

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

Deputy Editor-in-Chief

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

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

Assistant Editor

Arina A. Kosmylina

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,
*Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*
- A. L. Aseev**, Academician of the Russian Academy of
Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics,
SB RAS, Novosibirsk, Russia*
- I. K. 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., *Ioffe Physico–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

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

СОДЕРЖАНИЕ

А. Л. Гурский, Н. А. Каланда, М. В. Ярмолич, А. В. Петров, П. Н. Киреев Особенности кислородного обмена в лантан–стронциевых манганитах, легированных железом	5
--	---

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

И. И. Марончук, Д. Д. Саникович, Е. В. Давыдова, Н. Ю. Табачкова Теллурид кадмия для высокоэффективных солнечных элементов	17
--	----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. В. Куц, А. В. Турутин, А. М. Кислюк, И. В. Кубасов, Р. Н. Жуков, А. А. Темиров, М. Д. Малинкович, Н. А. Соболев, Ю. Н. Пархоменко Магнитоэлектрический эффект в трехслойных градиентных композитах LiNbO_3/Ni /метглас	26
---	----

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ю. Н. Пархоменко, А. Г. Белов, Е. В. Молодцова, Р. Ю. Козлов, С. С. Кормилицина, Е. О. Журавлев К вопросу о корректном определении концентрации электронов в $n\text{-GaSb}$ по данным электрофизических измерений	36
---	----

О. В. Бойправ, Н. В. Богуш Усовершенствованная технология изготовления частотно–селективных электромагнитных экранов СВЧ–диапазона, содержащих спиралевидные элементы	46
--	----

А. В. Саблук, А. А. Башарин Конвертер терагерцового излучения на основе метаматериала	56
---	----

Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, О. А. Бузанов, Е. Д. Крупнова Влияние послеростовых отжига в кислородсодержащей атмосфере на микротвердость монокристаллического молибдата кальция CaMoO_4	66
---	----

И. Н. Ганиев, Р. Дж. Файзуллоев, Ф. Ш. Зокиров, А. Г. Сафаров Влияние кальция на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого проводниковой сплава AlTi0.1	76
--	----

На обложке — Образцы кристаллов молибдата кальция:

слева направо: исходный синего цвета, отожженный в течение 6 ч голубого цвета,
отожженный в течение 1000 ч бесцветный

(предоставлено авторами статьи «Влияние послеростовых отжига в кислородсодержащей атмосфере на микротвердость монокристаллического молибдата кальция CaMoO_4 » (Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, О. А. Бузанов, Е. Д. Крупнова), см. ИВУЗ.МЭТ. Т. 26. № 1. С. 66—75).

CONTENTS

A. L. Gurskii, N. A. Kalanda, M. V. Yarmolich, A. V. Petrov, P. N. Kireev

Characteristic features of oxygen exchange in lanthanum–strontium manganites doped with iron 5—16

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

I. I. Maronchuk, D. D. Sanikovich, E. V. Davydova, N. Yu. Tabachkova

Cadmium telluride for high–efficiency solar cells 17—25

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

**V. V. Kuts, A. V. Turutin, A. M. Kislyuk, I. V. Kubasov, R. N. Zhukov,
A. A. Temirov, M. D. Malinkovich, N. A. Sobolev, Yu. N. Parkhomenko**

Magnetoelectric effect in trilayered gradient composites $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{Metglas}$ 26—35

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

**Yu. N. Parkhomenko, A. G. Belov, E. V. Molodtsova, R. Yu. Kozlov,
S. S. Kormilitsina, E. O. Zhuravlev**

Correct determination of electron concentration in n -GaSb from Hall data 36—45

O. V. Boiprav, N. V. Bogush

Improved technology for manufacturing frequency–selective electromagnetic shields
of the microwave range containing spiral elements 46—55

A. V. Sabluk, A. A. Basharin

Terahertz radiation converter based on metamaterial 56—65

E. V. Zabelina, N. S. Kozlova, O. A. Buzanov, E. D. Krupnova

Effect of postgrowth annealing in an oxygen–containing atmosphere on the microhardness
of single–crystal calcium molybdate CaMoO_4 66—75

I. N. Ganiev, R. J. Faizulloev, F. Sh. Zokirov, A. G. Safarov

Influence of calcium on specific heat capacity and changes in thermodynamic functions
of aluminum conductor alloy AlTiO.1 76—84

УДК 621.318: 541.127.4

Особенности кислородного обмена в лантан–стронциевых манганитах, легированных железом

© 2023 г. А. Л. Гурский¹✉, Н. А. Каланда², М. В. Ярмолич²,
А. В. Петров², П. Н. Киреев³

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь

² Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь

³ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,
ул. Платонова, д. 41, Минск, 220005, Республика Беларусь

✉ Автор для переписки: algur106@tut.by

Аннотация. На основании данных термогравиметрического анализа рассчитаны значения кислородного индекса ($3-\delta$) в манганите состава $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, полученного методом твердофазных реакций. При анализе кривых сорбции–десорбции кислорода установлено, что процессы выделения и поглощения кислорода при парциальном давлении $p\text{O}_2 = 10$ Па и 400 Па не являются обратимыми. Минимумы производной $d\delta/dt = f(T)$, соответствующие максимумам скорости выделения кислорода, свидетельствуют о сложном характере изменения скорости десорбции кислорода из манганита. Уменьшение скорости нагрева и охлаждения от 6,6 до 2,6 К/мин привело к существенному изменению значения $\Delta\delta$, что указывает на зависимость подвижности анионов от концентрации кислорода в структуре магнетика. Установлено, что в манганите $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ кинетика десорбции кислорода хорошо описывается экспоненциальной зависимостью по модели Крамерса, которая подразумевает отсутствие возвращения десорбированного кислорода в образец. Данная модель указывает на нестационарность диффузионного потока через барьер при десорбции кислорода из образцов. Проведенный расчет энергии активации десорбции кислорода методом Мержанова при различных парциальных давлениях кислорода показал, что на начальном этапе выделения кислорода из $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ энергия активации десорбции кислорода имеет минимальное значение ($E_a = 103,7$ кДж/моль при $\delta = 0,005$) и по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается с выходом на насыщение ($E_a = 134,3$ кДж/моль при $\delta = 0,06$). Сделано предположение, что с увеличением концентрации кислородных вакансий происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения с образованием ассоциатов.

Ключевые слова: легированные манганиты, кислородная нестехиометрия, термогравиметрический анализ, процессы сорбции и десорбции, энергия активации

Благодарности: Авторы работы признательны за поддержку данного исследования в рамках проектов БРФФИ № Ф21ИЗР-004 и № Ф21У-003.

Для цитирования: Гурский А.Л., Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Петров А.В., Киреев П.Н. Особенности кислородного обмена в лантан–стронциевых манганитах, легированных железом. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(1): 5—16. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-5-16>

Characteristic features of oxygen exchange in lanthanum–strontium manganites doped with iron

A. L. Gurskii¹✉, N. A. Kalanda², M. V. Yarmolich², A. V. Petrov², P. N. Kireev³

¹ *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Republic of Belarus*

² *Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus*

³ *Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
41 Platonov Str., Minsk 220005, Republic of Belarus*

✉ Corresponding author: algur106@tut.by

Abstract. Based on the data of thermogravimetric analysis the values of the oxygen index ($3-\delta$) in the manganite of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ composition, obtained by solid–phase reaction technique, have been calculated. The analysis of oxygen sorption–desorption curves showed that the processes of oxygen release and absorption at $p\text{O}_2 = 10$ Pa and $p\text{O}_2 = 400$ Pa are not reversible. The minima of the derivative $d\delta/dt = f(T)$ corresponding to the maxima of the oxygen extraction rate indicate the complex character of changes in the oxygen desorption rate from manganite. The decrease in the heating and cooling rate from 6.6 to 2.6 K/min resulted in a significant change in the value $\Delta\delta$, indicating the dependence of anion mobility on the oxygen concentration in the magnet structure. It has been revealed that in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ manganite the oxygen desorption kinetics is well described by the exponential dependence on the Cramers model, which implies no return of desorbed oxygen to the sample. This model indicates the non–stationarity of the diffusion flux through the barrier during desorption of oxygen from samples. The calculation of the activation energy of oxygen desorption by the Merzhanov method at various partial pressures of oxygen has shown that at the initial stage of oxygen extraction from $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, the activation energy of oxygen desorption has a minimum value ($E_a = 103.7$ kJ/mol at $\delta = 0.005$) and as the concentration of oxygen vacancies increases, it rises reaching saturation ($E_a = 134.3$ kJ/mol at $\delta = 0.06$). It is assumed that with an increase in the concentration of oxygen vacancies, an interaction occurs between them, followed by the processes of their ordering with the formation of associates.

Keywords: doped manganites, oxygen nonstoichiometry, thermogravimetric analysis, sorption and desorption processes, activation energy

Acknowledgments: The authors are grateful for the support of this study within the framework of the BRFFR projects No F21IZR-004 and No. F21U-003.

For citation: Gurskii A.L., Kalanda N.A., Yarmolich M.V., Petrov A.V., Kireev P.N. Characteristic features of oxygen exchange in lanthanum–strontium manganites doped with iron. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(1): 5–16. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-5-16>

Введение

Легированные мanganиты $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, ($x = 0 \div 0.15$) с различным катионным составом являются сильно электрон–коррелированными системами, с наличием

конкурирующих электрон–электронных, электрон–магнонных и электрон–фононных взаимодействий [1–3]. Это приводит к формированию орбитального и зарядового упорядочения в таких системах, что способствует появлению гигантского магнитосопротивления за счет спин–зависимого

рассеяния электронов проводимости, при наличии косвенной обменной связи и магнитной анизотропии [4—10]. В этом случае спин-поляризованные транспортные явления, перспективные с точки зрения практического использования в датчиках магнитного поля, катодных материалах, головках магнитной записи, для надежного хранения и считывания информации и т. д., зависят от различного рода структурных неоднородностей [7—10]. Так, удельное электросопротивление определяется различными механизмами рассеяния носителей электрического заряда на структурных неоднородностях, находящихся как в объеме зерна, так и на его поверхности. Одним из источников такого беспорядка является неоднородность распределения электронной плотности из-за наличия разновалентных катионов $\text{Fe}^{2+,3+}$ и $\text{Mn}^{3+,4+}$ с различными ионными радиусами [11—14]. Установлено, что даже небольшие деформации элементарной перовскитной ячейки (т. е. изменение длины связи Mn—O или угла связи Mn—O—Mn) существенно изменяют свойства материала [10—16]. Также структурными искажениями являются кислородные вакансии $V_{\text{O}}^{\bullet}$ и их ассоциаты $(V_{\text{O}}, V_{\text{O}}, \dots)^{n-}$ n -го порядка, по которым формируются диффузионные каналы с пониженной энергией активации для транспорта анионов [12—17]. В этом случае перенос заряда в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ осуществляется в условиях наличия различного рода структурного беспорядка, что приводит к возможности присутствия в области низких температур квантовых интерференционных эффектов. При этом квантовая интерференция обусловлена увеличением вероятности электрон-электронного взаимодействия из-за диффузионного, а не баллистического движения носителей заряда с многократным упругим рассеиванием на структурных неоднородностях и, прежде всего, на анионных вакансиях и их ассоциатах [11—17]. В этом случае необходимо принимать во внимание сложность процессов сорбции и десорбции кислорода твердыми растворами $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, обусловленную многостадийностью движения десорбируемого кислорода и низкой подвижностью вакансий кислорода [16—19].

Для использования манганитов в магнитной и спиновой электронике требуются материалы стехиометрического состава со стабильным однофазным состоянием. Получение манганитов с требуемыми электрофизическими характеристиками связано с большими технологическими трудностями, обусловленными отсутствием знаний о кинетике сорбции—десорбции кислорода в них [5, 13—18]. Поэтому, изучение кинетики десорбции—сорбции кислорода, установление корреляции кинетических характеристик кислородного обмена с $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ с их химическим составом позволит оптимизировать функциональ-

ные характеристики легированных лантан-стронциевых манганитов. При этом получение однофазных твердых растворов с воспроизводимыми физико-химическими свойствами невозможно без детального анализа влияния парциального давления кислорода на значения энергии активации его диффузии в поликристаллических образцах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. В идеальной структуре манганита наблюдается упорядоченное расположение октаэдров MnO_6 , с пространственным размещением катионов Sr, занимающих пустоты между октаэдрами, что приводит к уменьшению свободной энергии решетки. Дальнейшее уменьшение свободной энергии решетки обусловлено наличием анионных дефектов, которые также влияют и на гальваномагнитные характеристики манганитов. Поэтому для получения воспроизводимых физико-химических свойств манганитов необходимо на основании изучения кинетики процессов сорбции десорбции кислорода отработать режимы синтеза магнетиков с контролируемым содержанием кислорода в них. В качестве объекта исследования нами был выбран состав $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ при котором частичное замещение катионов Mn на Fe позволяет более тонко устанавливать точку Кюри и получать значения T_C , необходимые для его практического использования.

Цель данной работы — получение экспериментальных данных о кинетике десорбции кислорода в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ методом термогравиметрического анализа (ТГА), их анализ на основе известных теоретических моделей и определение энергии активации десорбции кислорода в зависимости от парциального давления кислорода.

Образцы и условия эксперимента

При приготовлении твердых растворов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ использовали оксиды металлов La_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 и карбонат стронция SrCO_3 марки «ОСЧ». Для удаления кристаллизационной влаги исходные химические соединения выдерживали в резистивной термоустановке в течение 10 ч при температуре 1120 К. Гомогенизирующее перемешивание смеси, состоящей из стехиометрического количества исходных оксидов металлов и карбоната стронция, осуществляли в этаноле. Полученную смесь сушили при температуре 370 К до полного удаления этанола и прессовали в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 5 мм.

Перемешивание и помол смеси исходных реагентов марки «ОСЧ» стехиометрического состава проводили в планетарной шаровой мельнице типа РМ 100 фирмы Retsch GmbH (Германия), которая позволяет получать зернистость шихты субмикронных размеров $\langle d \rangle = 200\div 300$ нм. Помол осуществляли со стальными мелющими телами

в течение разного времени (2—5 ч) и в различных средах (сухой помол или в этаноле). При этом частота колебаний мельницы составляла 1500 мин^{-1} , амплитуда колебаний — 10 мм, а весовое отношение материал/шары соответствовало 1/5. Если помол осуществляли в этаноле, то полученную смесь сушили при температуре 320 К до полного удаления этанола и прессовали под давлением $1\text{--}2 \text{ Тл/см}^2$ в таблетки диаметром 8 мм и высотой 4 мм.

Отжиг стехиометрической смеси простых оксидов проводили в политермическом режиме при температурах 300—1400 К при парциальном давлении $p_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и скорости нагрева 2 К/мин, в течение 15 ч. Охлаждение образцов осуществляли в режиме выключенной термоустановки. Температура в термоустановках поддерживалась с помощью регулятора температуры «РИФ-101» и контролировалась с применением Pt-Pt/Rh(10%) термопары с точностью $\pm 0,5 \text{ К}$.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки определяли методом Ритвельда по данным рентгеновской дифрактометрии с использованием базы данных ICSD-PDF2 (Release 2000) и программного обеспечения PowderCell [20], FullProf [21]. Съемку дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение) при комнатной температуре со скоростью 1 угл. град./с в диапазоне углов $\theta = 10\text{--}90^\circ$.

Исследование характера десорбции кислорода лантан-стронциевым манганитом в зависимости от парциального давления кислорода проводили методом ТГА с использованием измерительного комплекса Setaram Labsys TG-DSC16 при различных скоростях нагрева в интервале 300—1300 К. Образцы выдерживали до установления термодинамического равновесия с газовой средой, а затем охлаждали до комнатной температуры в непрерывном потоке газовой смеси 1 % H_2/Ar . Признаком достижения термодинамического равновесия служило отсутствие изменения массы образца при фиксированной температуре образцов. Массу образцов контролировали взвешиванием с точностью $\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ г}$.

Результаты и их обсуждение

На основании данных ТГА были рассчитаны значения кислородного индекса ($3-\delta$). Временные зависимости кислородной нестехиометрии для образцов состава $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, полученные в ходе нагревания со скоростью 6,6 К/мин, выдержки до установления равновесия с газовой фазой при $T = 1300 \text{ К}$ и последующего охлаждения, приведены на рис. 1. При исследовании десорбции кислорода в образцах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ обнаружено начало выделения кислорода при 858 К, продолжавшегося до 1273 К. Наблюдался один

максимум скорости десорбции кислорода при температуре 1256 К (см. рис. 1). Установлено, что процессы выделения и поглощения кислорода при $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ Па}$ (см. рис. 1) не являются полностью обратимыми. При охлаждении от температуры 1273 К наблюдалось незначительное поглощение кислорода со слабовыраженным максимумом скорости адсорбции при температуре 1167 К. Следует отметить, что при достижении образцом $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ температуры 1270 К манганит не находился в термодинамическом равновесии с газовой средой. При этом его кислородный индекс ($3-\delta$) продолжал уменьшаться от 2,952 до 2,916 по достижении насыщения кислородом. Затем термоустановку охлаждали с той же скоростью (6,6 К/мин), и в конце термоцикла содержание кислорода составило 2,921 при 300 К.

Временные зависимости кислородной нестехиометрии для образцов состава $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, полученные в ходе нагревания при $p_{\text{O}_2} = 400 \text{ Па}$ со скоростью 2,6 К/мин и выдержки до установления равновесия с газовой фазой при температуре 1273 К, приведены на рис. 2. Уменьшение скорости нагрева и охлаждения для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ обусловлено тем, что образец, как было установлено выше, во время отжига не находился в термодинамическом равновесии с газовой средой, что может привести к некорректному описанию процессов сорбции и десорбции кислорода. Минимумы производной $d\delta/dt = f(T)$, которые соответствуют максимумам скорости выделения кислорода, указывают на сложный характер изменения скорости десорбции кислорода из манганита. При анализе кривых десорбции—сорбции кислорода магнетиком обнаружено расщепление пика десорбции кислорода с появлением двух минимумов: первый при $T = 1016 \text{ К}$, второй при $T = 1163 \text{ К}$. При этом выделение кислорода в ходе нагревания начинается при температуре 803 К и наблюдается до 1273 К.

Процессы выделения и поглощения кислорода также не являются полностью обратимыми (см. рис. 2). Из рис. 2 видно, что содержание кислорода в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ в начале и в конце циклов не совпадает между собой. На основании данных ТГА были рассчитаны значения кислородного индекса для магнетика. Для керамических образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, приведенных в состояние равновесия при максимальной температуре отжига 1273 К, $\delta = 2,961$ (см. рис. 2). Последующий нагрев приводит к увеличению δ до 2,964 для образцов, подвергнутых термоциклированию при $p_{\text{O}_2} = 400 \text{ Па}$. Уменьшение скорости нагрева и охлаждения позволило увеличить кислородный индекс, при этом процесс сорбции кислорода практически отсутствует. Это обусловлено тем, что подвижность анионов зависит от концентрации

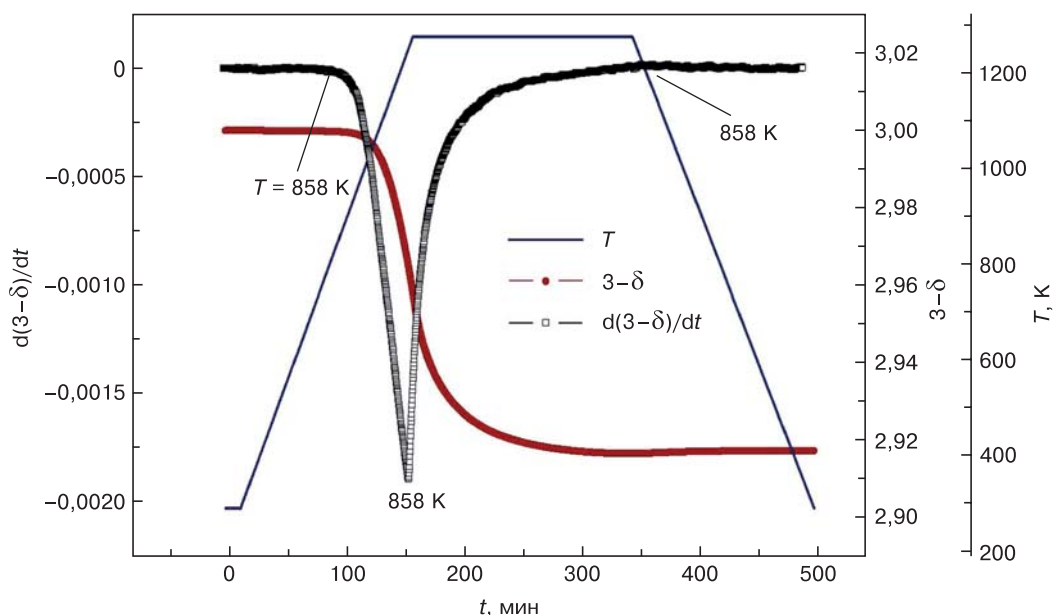


Рис. 1. Изменение кислородного индекса ($3-\delta$) и производной $d\delta/dt = f(T)$ в ходе термоциклирования образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ со скоростью нагрева и охлаждения 6,6 К/мин при $p\text{O}_2 = 10$ Па

Fig. 1. Change in the value of the oxygen index ($3-\delta$) and the derivative $d\delta/dt = f(T)$ during thermal cycling of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ samples with a heating and cooling rate of 6.6 K/min at $p\text{O}_2 = 10$ Pa

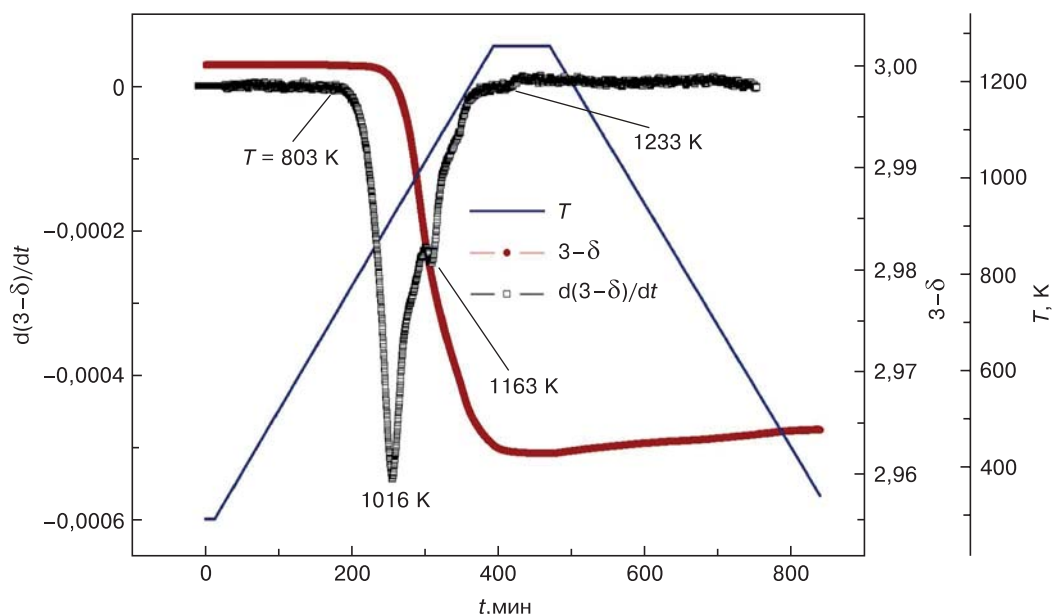


Рис. 2. Изменение кислородного индекса ($3-\delta$) и производной $d\delta/dt = f(T)$ в ходе термоциклирования образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ со скоростью нагрева и охлаждения 2,6 К/мин при $p\text{O}_2 = 400$ Па

Fig. 2. Change in the value of the oxygen index ($3-\delta$) and the derivative $d\delta/dt = f(T)$ during thermal cycling of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ samples with a heating and cooling rate of 2.6 K/min at $p\text{O}_2 = 400$ Pa

кислорода в материале, поскольку этот процесс связан с кинетическими трудностями ввиду разной скорости охлаждения.

Таким образом, при анализе кривых сорбции—десорбции кислорода установлено, что процессы выделения и поглощения кислорода при $p\text{O}_2 = 10$ и 400 Па не являются обратимыми. Минимумы производной $d\delta/dt = f(T)$, которые соответствуют максимумам скорости выделения кислорода, указывают на сложный характер изменения скорости десорбции кислорода из манганита. Уменьшение

скорости нагрева и охлаждения от 6,6 до 2,6 К/мин привело к существенному изменению значения $\Delta\delta$ при $p\text{O}_2 = 400$ Па, что указывает на зависимость подвижности анионов от концентрации кислорода в структуре магнетика.

При изучении кинетики выделения кислорода рассматривались математические модели для получения теоретических зависимостей на базе полученных экспериментальных данных $\delta = f(t)$, рассмотренных выше. Отметим, что скорость десорбции заметно выше скорости сорбции, которая

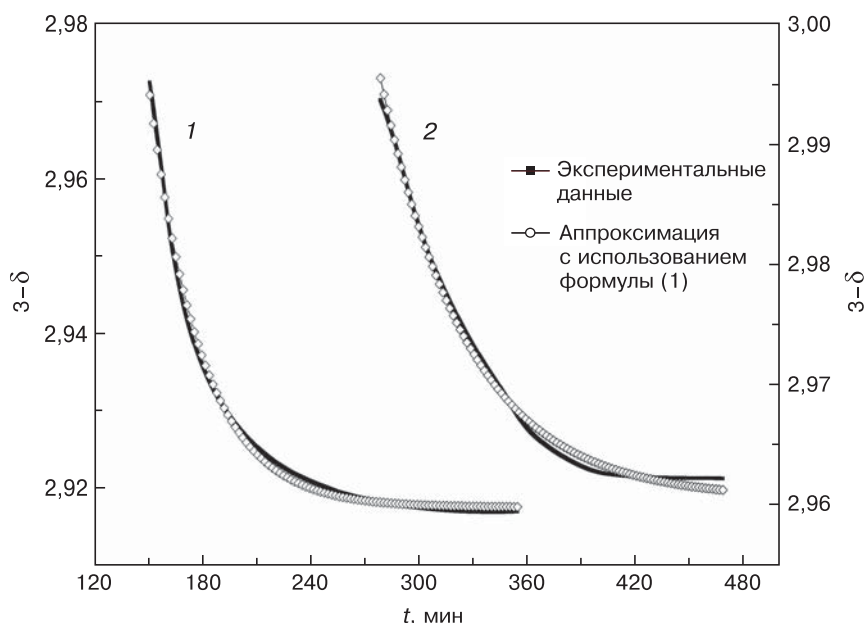


Рис. 3. Кинетические зависимости десорбции кислорода образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ при парциальном давлении $p\text{O}_2 = 10$ Па (1) и 400 Па (2)

Fig. 3. Kinetic dependencies of oxygen desorption of samples $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ at $p\text{O}_2 = 10$ Pa (1) and $p\text{O}_2 = 400$ Pa (2)

практически отсутствует, поэтому в дальнейшем мы ее рассматривать не будем. Рассмотрим различные модели диффузионной и химической кинетики для описания кинетических кривых десорбции кислорода, полученных на основании данных ТГА, что позволит установить лимитирующую стадию диффузии кислорода и определить механизм десорбции кислорода. Кинетические зависимости десорбции кислорода образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ выходили на плато при времени выдержки $t_1 = 330$ мин и $t_2 = 420$ мин соответственно (рис. 3).

Установлено, что в манганитах при различных $p\text{O}_2$ кинетика десорбции кислорода наиболее хорошо описывается экспоненциальной зависимостью [22—24]:

$$\xi = \xi_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

где $\xi = 3 - \delta$; $\xi_0 = 3 - \delta_0$; δ_0 — значение коэффициента кислородной нестехиометрии в начальный момент времени процесса десорбции кислорода; A_1 — коэффициент пропорциональности; τ — время релаксации. Для описания кинетики десорбции кислорода была применена модель Крамерса [22, 23], которая подразумевает отсутствие возвращения десорбированного кислорода в образец. В этом

случае вероятность $W(t - t_0)$ отсутствия утечки кислорода имеет экспоненциальный вид:

$$W(t - t_0) = \exp[-w_k(t - t_0)], \quad (2)$$

где w_k — крамерсова вероятность выхода кислорода из сорбционной потенциальной ямы путем термоактивационного преодоления барьера. С увеличением температуры отжига амплитуда тепловых флуктуаций возрастает и вероятность оставления кислородом сорбционной энергетической ямы увеличивается. Математический формализм по использованию модифицированного метода Крамерса указывает на нестационарность диффузионного потока через барьер при десорбции кислорода из образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. При этом подвижность кислорода определяется взаимодействием анионов с локальными активными центрами в приповерхностной области, которыми являются катионы Mn/Fe или La/Sr. Это обстоятельство сказывается на значениях времени релаксации. Можно предположить, что глубина сорбционной ямы $p\text{O}_2 = 10$ Па больше, так как время релаксации $\tau_{10\text{Па}} = 28,93 \pm 0,13$ мин меньше, чем $\tau_{400\text{Па}} = 48,40 \pm 0,26$ мин (табл. 1). Кинетические параметры, рассчитанные по модели Крамерса из диффузионной

Таблица 1 / Table 1

**Кинетические параметры уравнения (1) для исследованных манганитов
и их коэффициенты детерминации**

Kinetic parameters of equation (1) for studied manganites and their coefficients of determination

$p\text{O}_2$, Па	$\xi_0 \cdot 10^{-4}$	A_1	τ , мин	R^2
400	$2,9173 \pm 3,6$	$9,7 \pm 0,24$	$48,4 \pm 0,26$	0,995
10	$2,9607 \pm 4,5$	$11,1 \pm 0,34$	$28,9 \pm 0,13$	0,99

Примечание: A_1 — коэффициент пропорциональности; R — коэффициент детерминации.

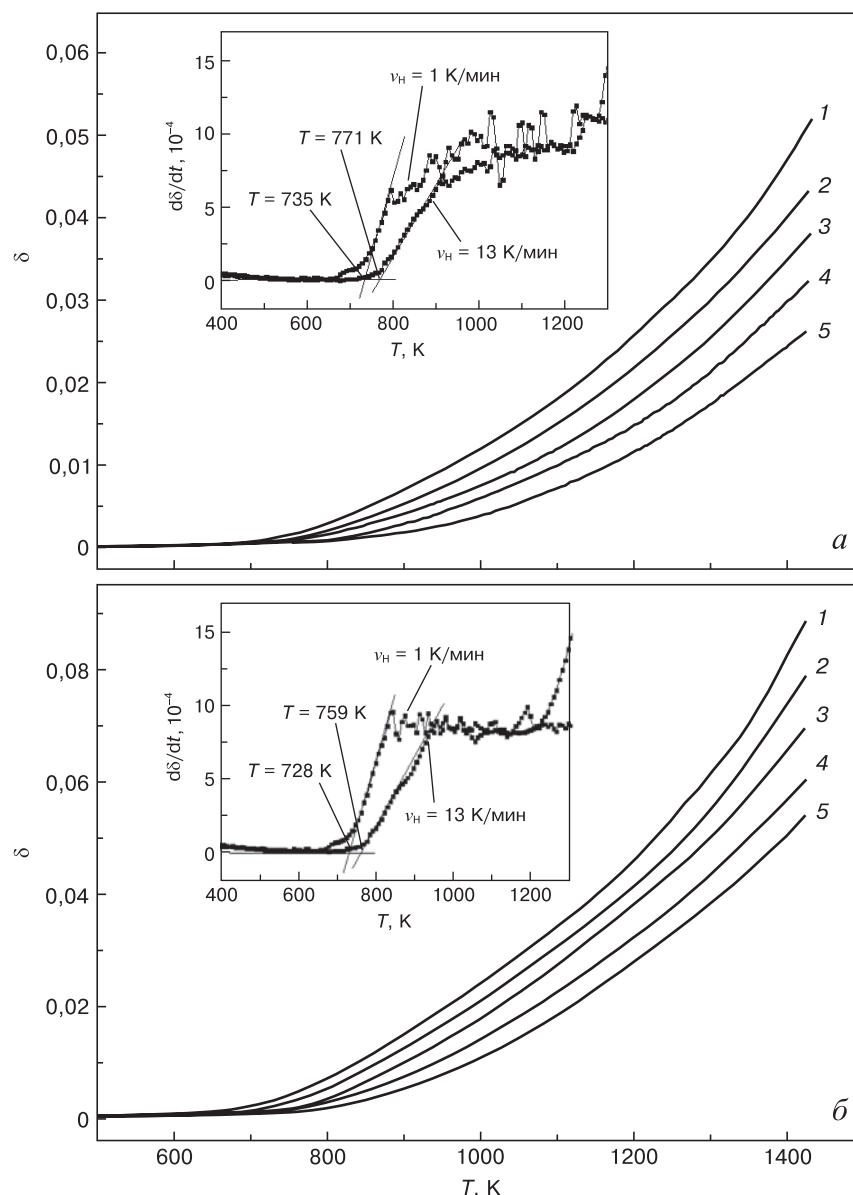


Рис. 4. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при $p\text{O}_2 = 400$ Па (а) и 10 Па (б) с различными скоростями нагрева, К/мин: 1 — 1; 2 — 4; 3 — 7; 4 — 10; 5 — 13.

На вставках — температурные зависимости скорости изменения кислородной нестехиометрии образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при $p\text{O}_2 = 400$ Па (а) и 10 Па (б) при скоростях нагрева 1 и 13 К/мин

Fig. 4. Temperature dependence of the oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ samples at $p\text{O}_2 = 400$ Pa (а) and $p\text{O}_2 = 10$ Pa (б) with different heating rates (1 K/min (1), 4 K/min (2), 7 K/min (3), 10 K/min (4), 13 K/min (5)). The insets show the temperature dependences of the rate of change in the oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ samples at $p\text{O}_2 = 400$ Pa (а) and $p\text{O}_2 = 10$ Pa (б) at heating rates of 1 and 13 K/min

кинетики, представленные в табл. 1, указывают на то, что скорость десорбции кислорода снизилась при $p\text{O}_2 = 400$ Па и, следовательно, уменьшилась подвижность анионов. Как видно из полученных данных, за счет изменения парциального давления кислорода мы можем влиять на десорбционные свойства кислорода в манганитах.

Изучение влияния парциального давления кислорода на значения энергии активации его диффузии в поликристаллических образцах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ по мере изменения параметра δ осуществлялось исходя из данных ТГА, полученных с разными скоростями нагрева (1, 4,

7, 10 и 13 К/мин) при $p\text{O}_2 = 400$ и 10 Па в интервале температур 300—1400 К (рис. 4). Достижение термодинамического равновесия определялось по отсутствию изменения массы образцов при их фиксированной температуре.

При анализе температурных зависимостей процессов десорбции кислорода для образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ установлено, что при всех скоростях нагрева значение кислородного индекса не выходит на насыщение при $T = 1400$ К. На вставке к рис. 4 видно, что ярко выраженное выделение кислорода в ходе нагревания образцов со скоростью нагрева 1 К/мин начинается с $T \sim 735$ и 728 К при

$p_{O_2} = 400$ и 10 Па соответственно. С увеличением скорости нагрева до 13 К/мин начало выделения кислорода сдвигается в сторону более высоких температур, достигающих значений $T \sim 771$ и 759 К при $p_{O_2} = 400$ и 10 Па соответственно. При анализе количества десорбируемого кислорода установлен рост его значений с уменьшением скорости нагрева v_n : $\Delta\delta = |\delta_{300K} - \delta_{1420K}| = 0,052$ для $v_n = 13$ К/мин и $\Delta\delta = 0,078$ для $v_n = 1$ К/мин. Это обстоятельство указывает на существенное влияние скорости нагрева на значения энергии активации диффузии кислорода при его выделении.

В настоящее время существует несколько моделей, описывающих протекание химических процессов в твердом теле при синтезе сложных оксидов и оксидных соединений. Главное различие между этими моделями основано на ограниченности скорости химических реакций [22—26]. В твердофазных реакциях реагенты не смешиваются на атомном уровне и, следовательно, должны диффундировать в реакционную зону или взаимно проникать друг в друга. Существует два фундаментальных химических процесса, которые определяют протекание твердофазных реакций: сама химическая реакция и перенос вещества в реакционную зону. Обычно для каждого из них существует определенная энергия активации E_a , поскольку каждая реакция предполагает опреде-

ленную константу скорости выделения кислорода [22—27]. Для дальнейших расчетов установим значение энергии активации десорбции кислорода, учитывающее два процесса: диффузию кислорода к поверхности зерна и химическую реакцию на границе раздела газ–твердое тело.

Расчет энергии активации десорбции кислорода осуществлялся методом Мержанова на основании данных ТГА, полученных в динамических условиях нагрева при постоянной скорости повышения температуры из основного уравнения кинетики химической реакции первого порядка [22, 23]:

$$d\delta/dt = kf(\delta), \quad (3)$$

где $d\delta/dt$ — скорость протекания десорбции кислорода; k — константа скорости реакции и выделения кислорода; $f(\delta)$ — аналитическая функция, которая зависит от механизма реакции; t — время протекания процесса десорбции кислорода. При этом константа скорости реакции выделения кислорода может быть выражена через уравнение Аррениуса следующим образом [26]:

$$k = A_2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

где A_2 — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолют-

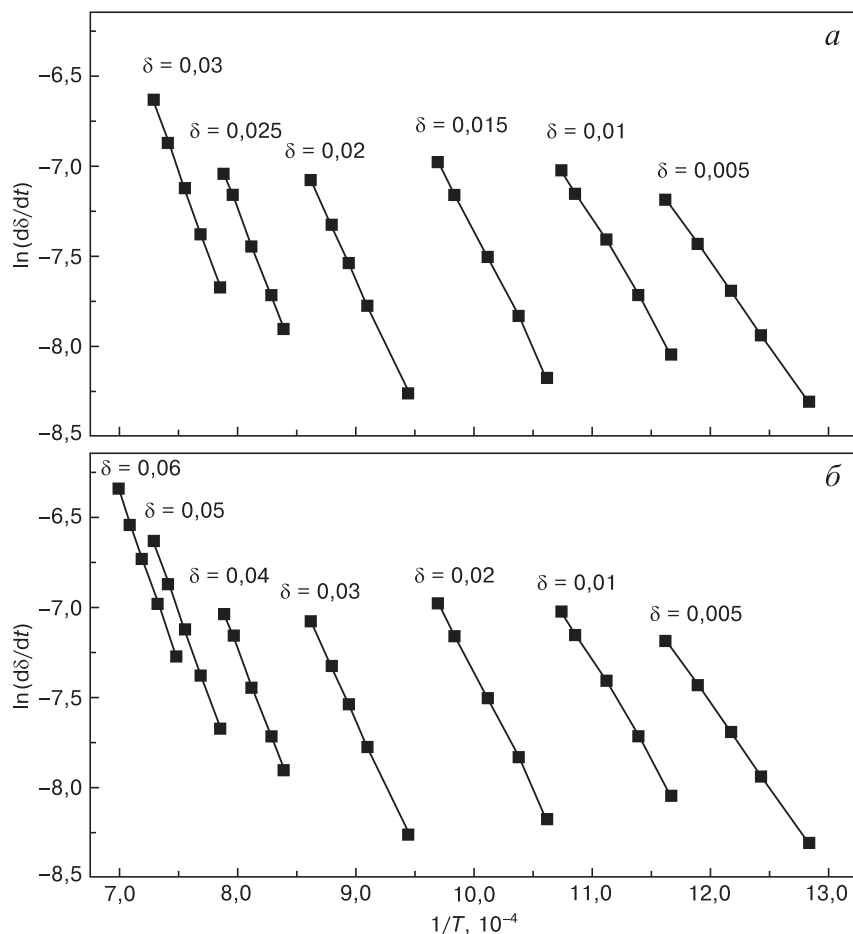


Рис. 5. Зависимости $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$ для различных значений кислородного индекса образцов $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ при $p_{O_2} = 400$ Па (а) и 10 Па (б)

Fig. 5. $\ln(d\delta/dt)_v - f(1/T)$ dependence for different values of the oxygen index of samples $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ at $p_{O_2} = 400$ Pa (a) and $p_{O_2} = 10$ Pa (b)

ная температура. Используя выражение (4), кинетическое уравнение (3) может быть записано как

$$\ln \left[\frac{d\delta}{dt} \right] = \ln [A_2 f(\delta)] + \left(-\frac{E_a}{RT} \right), \quad (5)$$

Энергию активации можно определить, построив график зависимости $\ln[d\delta/dt]$ от $1/T$ при различных скоростях нагрева $v_n = 1, 4, 7, 10$ и 13 К/мин, что позволит оценить влияние кислородной нестехиометрии δ на значение E_a . По экспериментальным зависимостям $\delta = f(T)$ определяли температуры, соответствующие достижению одинаковых значений кислородной нестехиометрии при различных скоростях нагрева. Затем для установленного набора температур при фиксированных значениях δ , $p_{O_2} = 400$ и 10 Па, строили зависимости $\ln(d\delta/dt)_v = f(1/T)$ и по наклонам линий рассчитывали E_a , согласно следующей формуле:

$$E_a = -R \left[d \ln \left(\frac{d\delta}{dt} \right)_v / d \left(\frac{1}{T} \right) \right], \quad (6)$$

где t — продолжительность процесса; T — температура эксперимента (рис. 5). Если во время реакции доминирует только один механизм диффузии кислорода, то линии будут параллельными. В обратном случае будет существовать несколько механизмов диффузии.

Установлено, что для образца $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$ наклон прямых $\ln(d\delta/dt)_v - f(1/T)$ монотонно уменьшается с увеличением δ , указывая на зависимость энергии активации от концентрации кислородных вакансий. Так, на начальном этапе выделения кислорода из $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$ при $p_{O_2} = 400$ Па энергия активации десорбции кислорода имеет минимальное значение $E_a = 103,7$ кДж/моль при $\delta = 0,005$ и

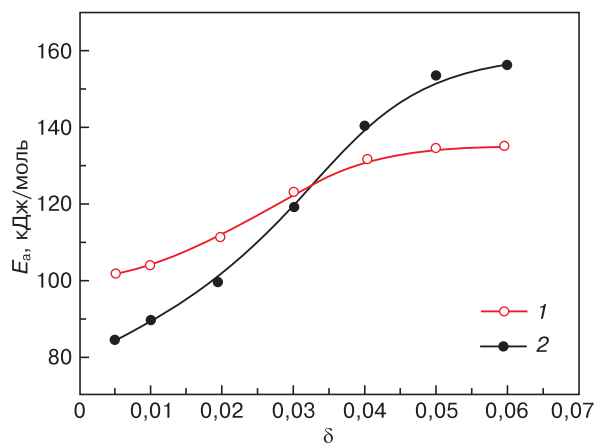


Рис. 6. Зависимости энергии активации диффузии кислорода E_a от кислородного индекса в образцах $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$ при $p_{O_2} = 400$ (1) и 10 (2) Па

Fig. 6. Dependences of the activation energy of oxygen diffusion E_a on the oxygen index in samples $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$ at $p_{O_2} = 400$ Pa (1) and $p_{O_2} = 10$ Pa (2)

по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается с выходом на насыщение при $E_a = 134,3$ кДж/моль и $\delta = 0,06$ (рис. 6). Уменьшение парциального давления кислорода до $p_{O_2} = 10$ Па увеличивает значение энергии активации диффузии кислорода до $E_a = 158,8$ кДж/моль при $\delta = 0,06$ (см. рис. 6). Вполне возможно, что с увеличением концентрации кислородных вакансий (V_O)^{••} происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения с образованием ассоциатов. При этом анионные вакансии способствуют перераспределению электронной плотности и переходу части катионов железа в более низкоспиновые состояния $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ и $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$.

Заключение

По данным температурных зависимостей ТГА, выполненного при различных парциальных давлениях кислорода (400 и 10 Па), установлено, что значение кислородного индекса δ для $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$ возрастает с повышением температуры эквидистантно для всех скоростей нагрева и не выходит на насыщение, вплоть до $T = 1400$ К, выше которой начинается разложение соединения.

Проведенный расчет энергии активации десорбции кислорода методом Мержанова при различных парциальных давлениях кислорода (от 400 до 10 Па) показал, что на начальном этапе выделения кислорода из $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$ энергия активации десорбции кислорода имеет минимальное значение и по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается с выходом на насыщение.

Вероятно, с увеличением концентрации кислородных вакансий (V_O)^{••} происходит взаимодействие между ними с последующим протеканием процессов их упорядочения с образованием ассоциатов. При этом анионные вакансии способствуют перераспределению электронной плотности и переходу части катионов железа и марганца в более низкоспиновые состояния $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ и $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$.

Библиографический список

1. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. 2004; 67: 1915—1994. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/11/R01>
2. Balagurov A.M., Bushmeleva S.N., Pomjaku-shin V.Yu., Sheptyakov D.V., Amelichev V.A., Gorbenco O.Yu., Kaul A.R., Gan'shina E.A., Perkins N.B. Magnetic structure of $NaMnO_3$ consistently doped with Sr and Ru. *Physical Review B*. 2004; 70: 014427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014427>

3. Дунаевский С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования (обзор). *Физика твердого тела*. 2004; 46(2): 193—211.
4. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jiráček Z., Savenko B.N. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites ($x = 0.5-0.56$). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004; 16(13): 2381—2394. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/13/017>
5. Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Белоус А.Г., Товсто-лыткин А.И., Кравчик В.П. Синтез и свойства манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Физика твердого тела*. 2006; 48(4): 667—673.
6. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2006; 177(19–25): 1737—1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>
7. Nagaev E.L. Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors. *Physics – Uspekhi*. 1996; 39(8): 781—806. <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n08ABEH000161>
8. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999; 142(2): 247—260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>
9. Yamazoe N., Furukawa S., Teraoka Y., Seiyama T. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. *Chemistry Letters*. 1982; 11(12): 2019—2022. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.2019>
10. van den Brink, J., Khaliullin, G., Khomskii, D. Charge and orbital order in half-doped manganites. *Physical Review Letters*. 1999; 83(24): 5118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.5118>
11. Deshmukh A.V., Pati S.I., Bhagat S.M., Sagdeo P.R., Choudhary R.J., Phase D.M. Effect of iron doping on electrical, electronic and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009; 42(18): 185410. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185410>
12. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
13. Kruidhof H., Bouwmeester H. J.M., v. Doorn R.H.E., Burggraaf A.J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*. 1993; 63–65: 816—822. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90202-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90202-E)
14. Ritter C., Ibarra M.R., Morellon L., Blasco J., Garcia J., De Teresa J.M. Structural and magnetic properties of double perovskites $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$ ($\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$ and Ca_2). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000; 12(38): 8295—8308. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/38/306>
15. Goodenough J.B. Metallic oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1971; 5: 145—399. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(71\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0079-6786(71)90018-5)
16. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Szymczak H., Bärner K., Maignan A. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites. *European Physical Journal B*. 2002; 28(1): 75—80. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2002-00202-2>
17. Ульянов А.Н., Мазур А.С., Янг Д.С., Криворучко В.Н., Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Левченко Г.Г. Локальные структурные и магнитные неоднородности в наноразмерных $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ манганитах. *Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии*. 2011; 9(1): 107—114. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2011/1/nano_vol9_iss1_p0107p0114_2011.pdf
18. Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Гурский А.Л., Петров А.В., Желудкевич А.Л., Игнатенко О.В., Сердечно-ва М. Кислородная нестехиометрия и магнитные свойства легированных манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(1): 52—63. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-52-63>
19. dos Santos-Gómez L., Leon-Reina L., Porras-Vazquez J.M., Losilla E.R., Marrero-Lopez D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*. 2013; 239: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>
20. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*. 2001; 26: 12—19.
21. Kraus W. POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996; 29(3): 301—303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
22. Merzhanov A.G., Barzykin V.V., Shteinberg A.S., Gontkovskaya V.T. Methodological Principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating. *Thermochimica Acta*. 1977; 21(3): 301—332. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)85001-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)85001-6)
23. Sánchez-Rodríguez D., Eloussifi H., Farjas J., Roura P., Dammak M. Thermal gradients in thermal analysis experiments: Criteria to prevent inaccuracies when determining sample temperature and kinetic parameters. *Thermochimica Acta*. 2014; 589: 37—46. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.001>
24. Каланда Н.А. Термостимулированная десорбция кислорода в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2019; 21(1): 48—53. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-48-53>
25. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов. *Успехи химии*. 2004; 73(9): 899—916.
26. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. Изд-во Мир. 2000. 176 с.
27. Mizusaki J., Mori N., Takai H., Yonemura Y., Minamiue H., Tagawa H., Dokiya M., Inaba H., Naraya K., Sasamoto T., Hashimoto T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. *Solid State Ionics*, 2000; 129(1–4): 163—177. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)

References

1. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. 2004; 67: 1915—1994. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/11/R01>
2. Balagurov A.M., Bushmeleva S.N., Pomjaku-shin V.Yu., Sheptyakov D.V., Amelichev V.A., Gorbenco O.Yu., Kaul A.R., Gan'shina E.A., Perkins N.B. Magnetic structure of NaMnO_3 consistently doped with Sr and Ru.

Physical Review B. 2004; 70: 014427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014427>

3. Dunaevsky S.M. Magnetic phase diagrams of manganites in the area of their electronic doping (a Review). *Fizika Tverdogo Tela*. 2004; 46(2): 193—211. (In Russ.)

4. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jiráček Z., Savenko B.N. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites ($x = 0.5-0.56$). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004; 16(13): 2381—2394. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/13/017>

5. Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Kravchik V.P. Synthesis and properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Fizika Tverdogo Tela*. 2006; 48(4): 667—673. (In Russ.)

6. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2006; 177(19–25): 1737—1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>

7. Nagaev E.L. Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors. *Physica – Uspekhi*. 1996; 39(8): 781—806. <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n08ABEH000161>

8. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999; 142(2): 247—260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>

9. Yamazoe N., Furukawa S., Teraoka Y., Seiyama T. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. *Chemistry Letters*. 1982; 11(12): 2019—2022. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.2019>

10. van den Brink J., Khaliullin G., Khomskii D. Charge and orbital order in half-doped manganites. *Physical Review Letters*. 1999; 83(24): 5118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.5118>

11. Deshmukh A.V., Patil S.I., Bhagat S.M., Sagdeo P.R., Choudhary R.J., Phase D.M. Effect of iron doping on electrical, electronic and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009; 42(18): 185410. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185410>

12. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)

13. Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., v. Doorn R.H.E., Burggraaf A.J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*. 1993; 63–65: 816—822. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90202-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90202-E)

14. Ritter C., Ibarra M.R., Morellón L., Blasco J., García J., De Teresa J.M. Structural and magnetic properties of double perovskites $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$ ($\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$ and Ca_2). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000; 12(38): 8295—8308. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/38/306>

15. Goodenough J.B. Metallic oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1971; 5: 145—399. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(71\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0079-6786(71)90018-5)

16. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Szymczak H., Bärner K., Maigna A. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites. *European Physical Journal B*. 2002; 28(1): 75—80. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2002-00202-2>

17. Ulyanov A.N., Mazur A.S., Yang D.C., Krivoruchko V.N., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Levchenko G.G. Local structural and magnetic inhomogeneities in nanosized $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2011; 9(1): 107—114. (In Russ.)

18. Kalanda N.A., Yarmolich M.V., Gurskii A.L., Petrov A.V., Zhaludkevich A.L., Ignatenko O.V., Seredchenova M. Oxygen nonstoichiometry and magnetic properties of doped manganites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 52—63. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-52-63>

19. dos Santos-Gómez L., Leon-Reina L., Porras-Vázquez J.M., Losilla E.R., Marrero-López D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*. 2013; 239: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>

20. Kraus W. POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996; 29(3): 301—303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>

21. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*. 2001; 26: 12—19.

22. Merzhanov A.G., Barzykin V.V., Shteinberg A.S., Gontkovskaya V.T. Methodological Principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating. *Thermochimica Acta*. 1977; 21(3): 301—332. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)85001-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)85001-6)

23. Sánchez-Rodríguez D., Eloussifi H., Farjas J., Roura P., Dammak M. Thermal gradients in thermal analysis experiments: Criteria to prevent inaccuracies when determining sample temperature and kinetic parameters. *Thermochimica Acta*. 2014; 589: 37—46. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.001>

24. Kalanda N.A. Thermally stimulated oxygen desorption in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2018; 21(1): 48—53. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-48-53>

25. Tretyakov Yu.D. Development of inorganic chemistry as a fundamental basis for the creation of new generations of functional materials. *Uspekhi Khimii*. 2004; 73(9): 899—916. (In Russ.)

26. Stiller V. Arrhenius equation and non-equilibrium kinetics. VCH Pub. 1989. 176 p.

27. Mizusaki J., Mori N., Takai H., Yonemura Y., Minamiue H., Tagawa H., Dokiya M., Inaba H., Naraya K., Sasamoto T., Hashimoto T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. *Solid State Ionics*. 2000; 129(1–4): 163—177. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)

Информация об авторах / Information about the authors

Гурский Александр Леонидович — доктор физ.-мат. наук, профессор; Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5651-1000>; e-mail: algur106@tut.by

Каланда Николай Александрович — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7679-4968>; e-mail: kalanda@physics.by

Ярмолич Марта Викторовна — канд. физ.-мат. наук, заведующий отделом, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8005-2171>; e-mail: jarmolich@physics.by

Петров Александр Владимирович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1208-5913>; e-mail: petrov@physics.by

Киреев Петр Николаевич — канд. техн. наук, заведующий отделением, Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, ул. Платонова, д. 41, Минск, 220005, Республика Беларусь; e-mail: ptrkir@tut.by

Alexander L. Gurskii — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor; Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5651-1000>; e-mail: algur106@tut.by

Nikolay A. Kalanda — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7679-4968>; e-mail: kalanda@physics.by

Marta V. Yarmolich — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Department; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8005-2171>; e-mail: jarmolich@physics.by

Alexander V. Petrov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1208-5913>; e-mail: petrov@physics.by

Petr N. Kireev — Cand. Sci. (Eng.), Head of Department; Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 41 Platonov Str., Minsk 220005, Republic of Belarus; e-mail: ptrkir@tut.by

Поступила в редакцию 12.12.2022; поступила после доработки 25.01.2023; принята к публикации 01.02.2023

Received 12 December 2022; Revised 25 January 2023; Accepted 1 February 2023

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 1. С. 17—25.
DOI: 10.17073/1609-3577-2023-1-17-25

УДК 621.315.592

Теллурид кадмия для высокоэффективных солнечных элементов

© 2023 г. И. И. Марончук¹✉, Д. Д. Саникович¹, Е. В. Давыдова¹,
Н. Ю. Табачкова²

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

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

✉ Автор для переписки: igimar@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены проблемы производства порошков теллурида кадмия заданных чистоты и гранулометрического состава, предназначенных для изготовления высокоэффективных солнечных элементов. Получена опытная партия порошков, на основе которых изготовлены и исследованы образцы пленочных солнечных элементов с параметрами на уровне ведущих мировых стандартов. Методом рентгеновской дифрактометрии определен фазовый состав образцов порошков и пленок, методом растровой электронной микроскопии — структурный анализ и измерение элементного состава. Описано влияние наличия фазы свободного теллура в порошках на ресурсные характеристики полученных приборов. Показано, что в пленках избыток теллура, который расположен преимущественно по границам зерен, может приводить со временем к ухудшению электрофизических характеристик солнечных элементов из-за изменения параметров кристаллической структуры фазы теллурида кадмия, вызванного изменением стехиометрического состава. Структурные исследования пленок не выявили в них отличий до и после ресурсных испытаний. Разработана, обоснована и опробована новая технологическая схема получения порошков теллурида кадмия с учетом преимуществ и недостатков используемой ранее технологии, проведены эксперименты, подтверждающие правильность выбранных решений.

Ключевые слова: порошки, теллурид кадмия, тонкие пленки, напыление, солнечный элемент, фазовый состав, элементный состав

Для цитирования: Марончук И.И., Саникович Д.Д., Давыдова Е.В., Табачкова Н.Ю. Теллурид кадмия для высокоэффективных солнечных элементов. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(1): 17—25. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-17-25>

© 2023 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.

Cadmium telluride for high-efficiency solar cells

I. I. Maronchuk¹✉, D. D. Sanikovich¹, E. V. Davydova¹, N. Yu. Tabachkova²

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

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

✉ Corresponding author: igimar@mail.ru

Abstract. Problems of the synthesis of cadmium telluride powders having required purity and grain size distribution for high-efficiency solar cells have been analyzed. A test batch of powders has been synthesized and used for the manufacture and study of thin-film solar cell specimens exhibiting parameters compliant with the best worldwide standards. The phase composition of the powders has been studied using X-ray diffraction. Structural analysis and elemental composition measurements have been carried out using electron microscopy. The effect of free tellurium phase in the powders on the endurance of devices manufactured from the powder has been described. We show that excess tellurium in the film specimens whose atoms are predominantly localized along grain boundaries may cause temporal degradation of the electrical properties of the manufactured solar cells due to changes in the parameters of the crystalline structure of the cadmium telluride phase which are caused in turn by changes in the stoichiometric composition of the material. Structural studies of the film specimens have not revealed differences in the film structure before and after endurance tests. A new cadmium telluride powder process route has been developed, proven and tested taking into account the advantages and drawbacks of the previously used process and experiments confirming the correctness of the technical solutions chosen have been conducted.

Keywords: powders, cadmium telluride, thin films, sputter deposition, solar cell, phase composition, elemental composition

For citation: Maronchuk I.I., Sanikovich D.D., Davydova E.V., Tabachkova N.Yu. Cadmium telluride for high-efficiency solar cells. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(1): 17–25. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-17-25>

Введение

Известно, что энергетическая отрасль является опорой развития мировой экономики, однако, углеводородные ресурсы, составляющие ее основу, не безграничны, при этом стоимость их добычи, транспортировки и переработки ежегодно увеличивается, усугубляя уже существующие экологические проблемы [1]. Выходом из сложившейся ситуации является разработка, внедрение и развитие перспективных наукоемких технологий энергопреобразования и сбережения, основанных на принципиально новых, высокоэффективных и инновационных технических разработках [2, 3].

К таким перспективным направлениям энергетики можно отнести «солнечную» фотоэнергетику, тенденции развития которой за последние 15 лет значительно превосходят тенденции развития каких-либо других отраслей мировой промышленности [4, 5]. Необходимо отметить, что уже сейчас выработка солнечной энергии составляет более 3 % от всей генерируемой в мире, а ввод но-

вых мощностей солнечных электростанций в 2018 и 2019 гг. составил порядка 113 и 120 ГВт в год соответственно, таким образом превысив 650 ГВт [6]. Однако себестоимость «солнечной» электроэнергии на настоящий момент времени пока довольно высока в сравнении с другими традиционными методами генерации несмотря на ежегодное снижение. В 2018 г. в Европе она составила 69 долл. США/(МВт·ч) при средней стоимости электроэнергии, вырабатываемой на ТЭС и АЭС, ~ 50 долл. США/(МВт·ч) [4]. При этом цена в ряде контрактов на мировом рынке «солнечной» энергетики уже в 2016 г. опускалась ниже 30 долл. США/(МВт·ч), что, по экспертному мнению, связано с рядом территориальных экономических факторов [7].

В настоящее время более 90 % действующих мировых производителей солнечных модулей используют в качестве основного материала кремний [4]. Однако существуют и другие перспективные в данной отрасли материалы, в частности теллурид кадмия (CdTe), эффективность модулей на основе которого обусловлена, прежде всего,

большим значением коэффициента поглощения и оптимальной шириной запрещенной зоны, составляющей 1,5 эВ [8—10]. Необходимо отметить, что большое влияние на электрофизические свойства CdTe и, следовательно, на параметры солнечных элементов (СЭ) оказывают собственные точечные дефекты и даже незначительные отклонения от стехиометрического состава [11—14]. Поэтому инновационные работы в области материаловедения соединения CdTe актуальны. Исследовательские работы в области создания высокоэффективных СЭ на основе тонких пленок CdTe движутся ускоренными темпами, что позволит в ближайшее время сократить затраты на получаемую ими энергию до 60 %, значительно опередив в цене за 1 Вт кремниевые фотоэлектрические преобразователи энергии [2].

Согласно данным Национальной лаборатории по возобновляемой энергетике (NREL, США) за 2022 г., максимально достигнутая эффективность тонкопленочных СЭ на основе CdTe, полученных ведущим мировым производителем подобных модулей — компанией First Solar, составляла 22,1 % [15]. Этой компании принадлежит и предыдущий рекордный показатель в 21,5 % в 2016 г. Директор компании First Solar считает, что целью работы его предприятия является подтверждение постоянного конкурентного преимущества CdTe по сравнению с традиционной технологией кристаллического кремния.

Типичная структура СЭ на основе CdTe показана на рис. 1 [9]. Основными технологиями получения таких СЭ являются процессы сублимации, химического напыления, химического осаждения из газовой фазы, а также эпитаксия и трафаретная печать [16—20].

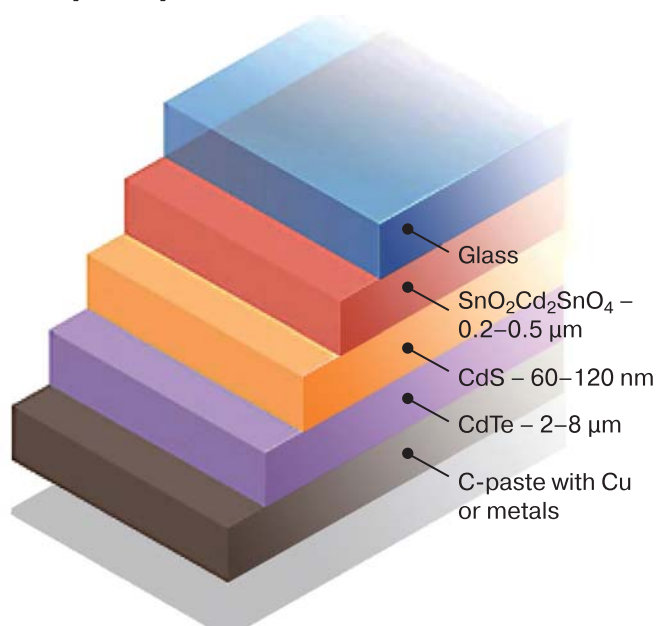


Рис. 1. Типичная структура СЭ на основе CdTe [9]

Fig. 1. Typical CdTe SC structure [9]

С учетом сказанного выше, изучение проблем, связанных с интенсивным развитием солнечной энергетики и со снижением себестоимости получаемой СЭ энергии, носит глобальный характер и является актуальной задачей. Необходимо развивать любые технологические направления, способные повысить эффективность приборов солнечной энергетики с целью улучшения уже имеющихся характеристик, снизив цену за 1 Вт при ее получении.

Целью исследований являлась разработка технологических основ получения порошков CdTe заданных стехиометрического и гранулометрического составов и элементной чистоты для производства высокоэффективных тонкопленочных СЭ, а также исследование их свойств.

Образцы и методы исследования

Опытная партия порошков CdTe произведена ООО «АДВ–Инжиниринг» (АДВ) для изготовления СЭ одним из ведущих немецких производителей высокоэффективных тонкопленочных солнечных модулей из CdTe и поставщиком фотоэлектрических систем под ключ — фирмой Calyxo. Порошки CdTe получены стандартным способом, используемым в АДВ, из исходных компонентов с чистотой не хуже марки 5N, произведенных по уникальной технологии [21—24]. Способ получения порошков основан на процессе прямого синтеза в квазигерметичном кварцевом реакторе и включает в себя переделы, связанные со спеканием, отжигом, измельчением и рассевом синтезированного материала, согласно необходимым заказчику требованиям по чистоте и гранулометрическому составу [25].

На основе опытной партии порошков с использованием различных технологических параметров напыления тонких пленок специалистами фирмы Calyxo были изготовлены опытные СЭ стандартного размера $1200 \times 600 \times 6,9 \text{ мм}^3$ с использованием оригинальной, запатентованной технологии [26]. Исследования электрофизических параметров полученных опытных СЭ показали их соответствие промышленно выпускаемым образцам класса мощности CX3 [26], а по некоторым показателям даже превысили их. Некоторые электрофизические параметры этих СЭ приведены в табл. 1.

Однако при проведении ресурсных испытаний по методике производителя [26], было выявлено, что деградация опытных СЭ проходит интенсивней, чем в стандартно изготовленных.

С целью выявления причины нестабильности свойств СЭ при ресурсных испытаниях были проведены исследования порошков и пленок на их основе в ЦКП НИТУ МИСИС. Объектами исследований являлись порошки CdTe чистотой

Таблица 1 / Table 1

Сравнение некоторых электрофизических параметров опытных солнечных элементов и солнечных элементов класса CX3 на основе тонких пленок теллурида кадмия

Comparison between some electrical parameters of test solar cells and CX3 Grade cadmium telluride thin-film solar cells

Электрофизический параметр	Солнечный элемент	
	Опытный образец	CX3
Номинальная мощность $P_{\text{мрр}}$, Вт	87,0	85,0
Ток короткого замыкания I_{sc} , А	2,2	2,0
Холостое напряжение $V_{\text{ос}}$, В	60,5	62,0

не хуже 5N (99,999 % (мас.) по основному веществу), произведенные в АДВ. В качестве эталонных образцов использовали порошки, применяемые на производстве в фирме Caluxo, с идентичным гранулометрическим составом в диапазоне от 125 до 250 мкм. Кроме того, исследовали структуру поверхности пленок, полученных из этих порошков специалистами фирмы Caluxo при стандартных технологических параметрах изготовления СЭ, до и после ресурсных испытаний.

Исследования фазового состава материалов осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре D8 Discover фирмы Bruker AXS. Структурный анализ и исследование элементного состава образцов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6480LV фирмы JEOL с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA DRY COOL производства компании Oxford instruments.

Результаты и их обсуждение

При исследовании фазового состава и параметров кристаллической структуры образцов выявлено, что в порошке, произведенном АДВ, кроме фазы CdTe, содержится крайне небольшое количество (следы, на уровне предела обнаружения метода) избыточного теллура. Порошок Caluxo и пленки на его основе, по данным рентгеновской дифрактометрии, однофазны, причем параметр кристаллической решетки фазы CdTe в пленке после ресурсных испытаний не изменялся. В пленках, полученных из порошков АДВ, избыточного теллура обнаружено не было, однако, параметр решетки фазы CdTe после ресурсных испытаний изменился, чего не произошло в покрытии из порошков, стандартно применяемых в Caluxo. На наш взгляд, это вызвано наличием избыточного теллура, содержащегося в порошках и присут-

ствующего в пленках в аморфной фазе на границах зерен. Данные по исследованию фазового состава образцов CdTe приведены в табл. 2.

Исследования образцов тонких пленок CdTe, полученных из порошков Caluxo и АДВ, методом растровой электронной микроскопии во вторичных электронах не выявили в них отличий как до, так и после ресурсных испытаний. Покрытия сплошные и однородные, пор и трещин не обнаружено, размеры зерен изменяются в диапазоне от 1 до 5 мкм. Структура и морфология пленок после ресурсных испытаний не менялись.

Элементный состав пленок до и после ресурсных испытаний в различных точках оставался неизменным в пределах погрешности измерений методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Свободный теллур в образцах АДВ идентифицировать не удалось, так как он присутствовал в количестве ниже допустимого предела измерения используемого метода, а также, возможно, из-за его расположения преимущественно по границам зерен.

На рис. 2 приведены примеры изображений морфологии пленок из порошков Caluxo до и после ресурсных испытаний соответственно, полученных на растровом электронном микроскопе.

Для устранения описанных выше недостатков была существенно усовершенствована имеющаяся технология получения порошков CdTe. Разработана, обоснована и опробована новая технологическая схема получения порошков CdTe, основанная на методе прямого синтеза в квазигерметичном кварцевом реакторе (рис. 3) и учитывающая преимущества и недостатки предыдущей технологии. Кроме того, на ряде переделов усовершенствованы технологическая оснастка и параметры проведения процессов.

Условно схему можно разбить на четыре технологических группы.

1. Подготовка основных и вспомогательных материалов, технологической оснастки и оборудования к основным процессам. К этой технологической группе необходимо (можно) отнести следующие процессы:

- химико-механическая подготовка основных материалов, которые используют в процессе синтеза, включающая при необходимости их измельчение путем проведения процессов грануляции исходных материалов;
- химико-механическая подготовка и отжиг кварцевой и графитовой оснастки, используемой в основных технологических переделах;
- измерение температурных полей (профилей) печных блоков технологического оборудования;
- контроль состояния, профилактики и ремонта основного и вспомогательного оборудования.

Таблица 2 / Table 2

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры исследуемых образцов теллурида кадмия
Phase composition and lattice parameters of cadmium telluride specimens

Образец	Фазовый состав	Концентрация, % (об.)	Параметры решетки, нм
Порошок Calyxo	CdTe	100	$a = 0,6483$
Порошок АДВ	CdTe Te	96 4	$a = 0,6483$ $a = 0,4457$ $c = 0,5929$
Пленки Calyxo до ресурсных испытаний	CdTe	100	0,6492
Пленки АДВ до ресурсных испытаний	CdTe	100	0,6490
Пленки Calyxo после ресурсных испытаний	CdTe	100	0,6492
Пленки АДВ после ресурсных испытаний	CdTe	100	0,6492

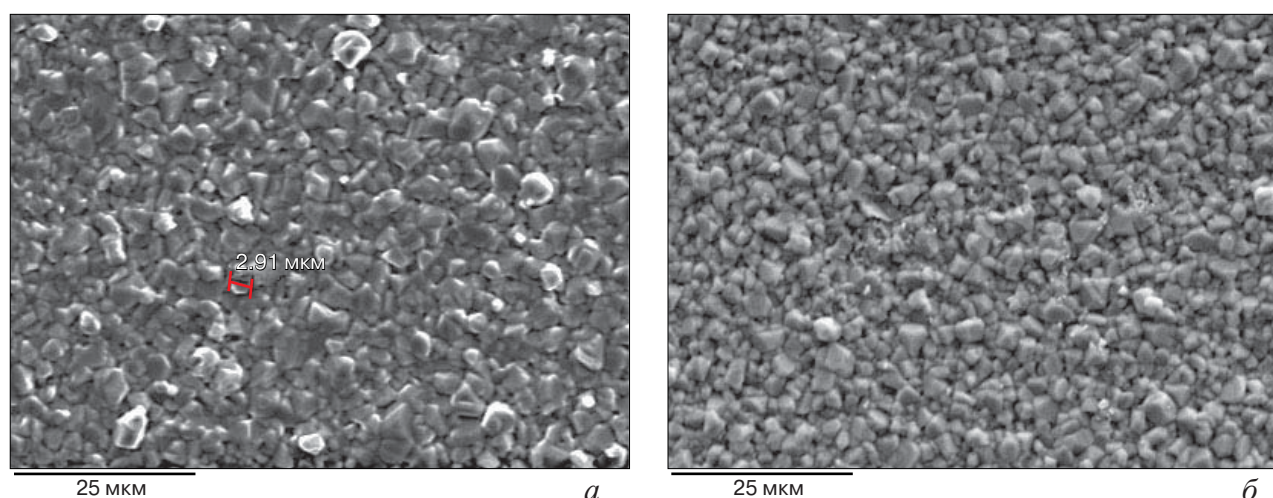


Рис. 2. Изображение морфологии пленки из порошков Calyxo до (а) и после (б) ресурсных испытаний, полученное на электронном микроскопе

Fig. 2. SEM morphology of films made from Calyxo powders (a) before and (b) after endurance tests

2. Проведение процессов синтеза CdTe, его специализированных отжига и сплавления для получения высококачественного материала заданного стехиометрического состава. К этой группе относятся работы по проведению таких процессов, как:

- получение CdTe основанного на методе прямого синтеза в кварцевом квазигерметичном реакторе;
- разделение синтезированного материала на слитки CdTe и CdTe со стенок тигля и реактора;
- специализированный (с использованием специального оборудования и оснастки) отжиг и сплавление материалов по разделенным группам с целью получения CdTe необходимого стехиометрического состава;
- сплавление CdTe мелкой фракции.

3. Проведение процессов измельчения полученных по технологическим операциям материалов для производства порошков готовой продукции необходимого гранулометрического состава (дробле-

ние и рассев), проведения процессов объединения и усреднения. Группа включает в себя работы по следующим процессам:

- измельчение на щековой дробилке и дисковом истерателе материалов, поступающих с операций синтеза и сплавления;
- ручное дробление и измельчение на дисковом истерателе с рассевом материала на необходимые заказчику гранулометрические фракции с использованием калиброванных сит и вибрационного стола;
- усреднение состава полученного материала путем перемешивания в установке, работающей по принципу «пьяная бочка».

4. Проведение промежуточного и итогового контроля качества материалов, к которому можно отнести процессы контроля:

- исходных материалов, а также готовой продукции на элементный состав масс-спектральным и атомно-эмиссионным (в некоторых случаях) методами анализа;

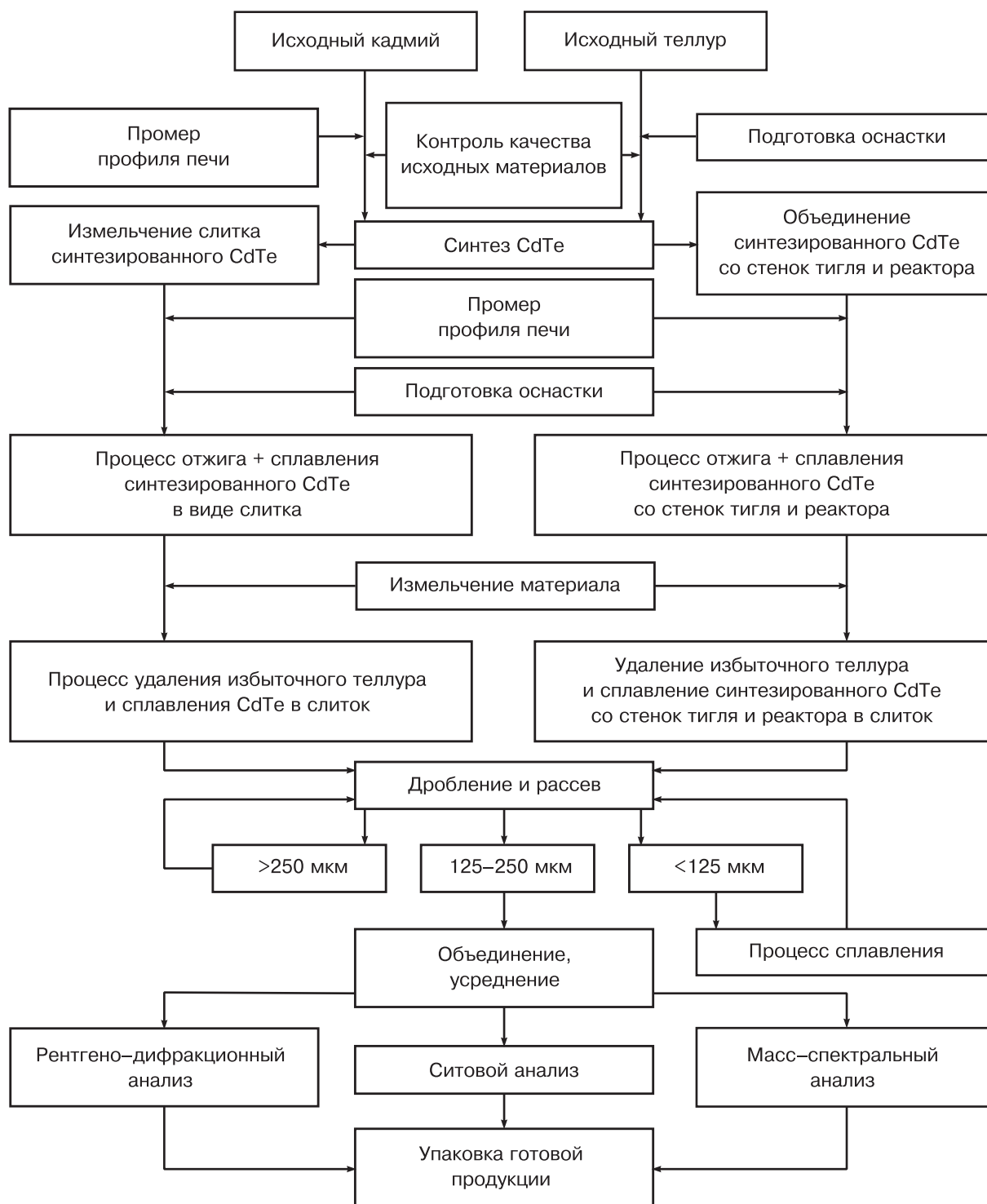


Рис. 3. Технологическая схема получения порошков CdTe заданных свойств и гранулометрического состава

Fig. 3. CdTe powder process route providing required properties and grain size distribution

– гранулометрического состава готовой продукции методом ситового анализа;

– фазового и стехиометрического состава готовой продукции рентгенодифракционным методом.

На первом этапе отработки процессов по новой схеме после каждого технологического передела проводили исследования полученных материалов на фазовый и элементный составы. Фазовый состав

исследовали по методике, описанной выше, элементный состав проверяли в Испытательном аналитико-сертификационном центре АО «Гиредмет» искровым масс-спектральным методом анализа на установке с двойной фокусировкой JMS-01-BM2 (производства фирмы JEOL, Япония).

На основе описанной выше схемы были проведены эксперименты, подтверждающие правильность выбранных решений: полученные материалы

имели чистоту по основному веществу (CdTe) не хуже марки 5N, фазы избыточного теллура или кадмия в полученном порошке CdTe выявлены не были.

Заключение

Используя процессы получения порошков CdTe на основе метода прямого синтеза изготовлена партия этого материала заданной чистоты и гранулометрического состава, на основе которой по оригинальной технологии изготовлены опытные СЭ, имеющие характеристики на уровне ведущих мировых стандартов. Осуществлены ресурсные испытания изготовленных СЭ.

Исследовано влияние наличия фазы свободного теллура в порошках на ресурсные характеристики изготовленных приборов при сопоставлении свойств полученных авторами порошков CdTe и порошков, используемых производителем, а также в пленках на их основе. Показано, что при наличии второй фазы в пленках CdTe избыточный теллур располагается преимущественно по границам зерен и может приводить к изменению электрофизических характеристик во время безаварийной эксплуатации изготовленных из них СЭ. Выявлено, что при этом происходит изменение параметров кристаллической структуры фазы CdTe в пленках, вызванное изменением стехиометрического состава фазы CdTe. Одновременно проведены исследования образцов тонких пленок методом рас-

творой электронной микроскопии во вторичных электронах, не выявившие в них отличий как до, так и после ресурсных испытаний: покрытия были сплошные и однородные, пор и трещин не обнаружено, размеры зерен изменялись в диапазоне от 1 до 5 мкм. Структура и морфология пленок после ресурсных испытаний не менялись.

Разработана, обоснована и опробована новая технологическая схема получения порошков CdTe, основанная на методе прямого синтеза с учетом преимуществ и недостатков предыдущей технологии. Проведены эксперименты, подтверждающие правильность выбранных решений. Получены порошки чистотой по основному веществу (CdTe) не хуже марки 5N, фазы избыточного теллура или кадмия в которых не выявлены.

Основным преимуществом разработанной технологии является относительная простота ее аппаратного оформления при высоком выходе высококачественной продукции, а также масштабируемость производственных мощностей, что в значительной мере способствует возможности получения конкурентного ценообразования на изготовленную продукцию и как следствие снижению цены за 1 Вт на СЭ.

Дальнейшие работы, планируемые нами в данном направлении, заключаются в производстве опытных СЭ на основе порошков CdTe, полученных по новой технологической схеме, и исследовании их свойств.

Библиографический список

1. Марончук И.И., Широков И.Б. Методы определения водосодержания в нефти и нефтепродуктах, остаточного содержания нефтепродуктов в воде. *Энергетические установки и технологии*. 2017; 3(4): 130—145.
2. Марончук И.И., Санников Д.Д., Мирончук В.И. Солнечные элементы: современное состояние и перспективы развития. *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*. 2019; 62(2): 105—123. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-2-105-123>
3. Широков И.Б., Марончук И.И. Современное состояние развития основных типов неатомных анаэробных двигательных и энергетических установок (обзор). *Энергетические установки и технологии*. 2019; 5(2): 37—50.
4. Jäger-Waldau A. PV status report 2018. Luxembourg: Publications office of the European Union; 2018. 88 p. <https://doi.org/10.2760/924363>
5. Luceno-Sánchez J.A., Díez-Pascual A.M., Capilla R.P. Materials for photovoltaics: state of art and recent developments. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019; 20(4): 976. <https://doi.org/10.3390/ijms20040976>
6. Jäger-Waldau A. PV status report 2019. Luxembourg: Publications office of the European Union; 2019. 85 p. https://joint-research-centre.ec.europa.eu/system/files/2019-11/kjna29938enn_1.pdf
7. Jäger-Waldau A. PV status report 2017. Luxembourg: Publications office of the European Union; 2017. 90 p. <https://doi.org/10.2760/452611>
8. Meyer P.V. Technical and economic optimization for CdTe PV at the turn of the millennium. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*. 2000; 8(1): 161—169. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1.0.CO;2-A)
9. Cadmium Telluride Solar Cells (данные, представленные Национальной лабораторией по возобновляемой энергетике (NREL, США) о разработках в области получения солнечных батарей на основе теллурида кадмия) URL: <https://www.nrel.gov/pv/cadmium-telluride-solar-cells.html> (дата обращения: 08.03.2023).
10. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики; под ред. Т. Коутса, Дж. Микина / пер. с англ. М.: Мир; 1988. 306 с.
11. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications. Elsevier; 2010. 296 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17817-0>
12. Ivanov Y.M. Configuration of the cadmium telluride homogeneity boundaries. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014; 59(14): 1705—1714. <https://doi.org/10.1134/S0036023614140034>
13. Медведев С.А., Мартынов В.Н., Кобелева С.П. О возможности существования антиструктурных де-

фектов в нелегированном CdTe. *Известия АН СССР. Кристаллография*. 1983; 28(2): 394.

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

15. National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart (данные, представленные Национальной лабораторией по возобновляемой энергетике (NREL, США) о разработках солнечных элементов с максимальной эффективностью за 2022 год). URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (дата обращения: 08.03.2023).

16. Колмоєц А.Г., Хрипко С.Л. Влияние технологии получения тонких пленок теллурида кадмия на эффективность работы солнечных элементов на их основе. *Металургия*. 2019; (1(41)): 60—63.

17. McCandless B.E., Sites J.R. Cadmium telluride solar cells. In: *Handbook of photovoltaic science and engineering*; A. Luque, S. Hegedus, eds. John Wiley & Sons, Ltd; 2011. P. 600—641. <https://doi.org/10.1002/9780470974704.ch14>

18. Khrypunov G.S., Vambol S., Deyneko N., Suchikova Y. Increasing the efficiency of film solar cells based on cadmium telluride. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016; 84(6/5): 12—18. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85617>

19. Колтун М.М. Солнечные элементы. М.: Наука; 1987. 191 с.

20. Geisthardt R.M., Topic M., Sites J.R. Status and potential of CdTe solar-cell efficiency. *IEEE Journal of Photovoltaic*. 2015; 5(4): 1217—1221. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2434594>

21. Патент (РФ) № 2776574, Кл. C01B 19/02 C22B 9/04. Давыдова Е.В., Егоров М.А., Марончук И.И., Сани-

кович Д.Д. Способ глубокой очистки металлов. Заявл.: 17.06.2021, опубл.: 22.07.2022. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2776574C1/ru>

22. Патент (РФ) № 2777064, Кл. C01B 19/02 C22B 9/04. Давыдова Е.В., Егоров М.А., Марончук И.И., Санникович Д.Д. Устройство для глубокой очистки металлов. Заявл.: 17.06.2021; опубл.: 01.08.2022. URL: <https://patent.ru/patent/RU2776574C1>

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

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

25. АДВ-Инжиниринг. Теллурид кадмия. (данные о свойствах порошков теллурида кадмия предоставленные ООО АДВ-Инжиниринг и производимых в организации согласно действующих в компании технических условий). URL: <https://www.adv-engineering.ru/metal/?type=a2-b4&title=%D0%A2%D0%B5%D0%BB%D0%BB%D1%83%D1%80%D0%B8%D0%B4%20%D0%BA%D0%B0%D0%B4%D0%BC%D0%B8%D1%8F> (дата обращения: 08.03.2023).

26. Calyxo GmbH – CdTe Thin Film Solar Module (данные предоставленные немецкой компанией Calyxo GmbH в рекламном фильме о получении тонкопленочных солнечных модулей на основе теллурида кадмия). URL: <https://www.youtube.com/watch?v=Hj6S1pdnlo8&t=21s> (дата обращения: 08.03.2023).

References

1. Shirokov I.B., Maronchuk I.I. Methods for determining water content in oil and petroleum products, residual content of oil products in water. *Energeticheskie ustanovki i tekhnologii*. 2017; 3(4): 130—145. (In Russ.)

2. Maronchuk I.I., Sanikovich D.D., Mironchuk V.I. Solar cells: current state and development prospects. *ENERGETIKA. Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations*. 2019; 62(2): 105—123. (In Russ.). <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-2-105-23>

3. Shirokov I.B., Maronchuk I.I. The current state of development of the main types of non-nuclear anaerobic motor and energy systems (review). *Energeticheskie ustanovki i tekhnologii*. 2019; 5(2): 37—50. (In Russ.)

4. Jäger-Waldau A. PV status report 2018. Luxembourg: Publications office of the European Union; 2018. 88 p. <https://doi.org/10.2760/924363>

5. Luceno-Sanchez J.A., Diez-Pascual A.M., Capilla R.P. Materials for photovoltaics: state of art and recent developments. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019; 20(4): 976. <https://doi.org/10.3390/ijms20040976>

6. Jäger-Waldau A. PV status report 2019. Luxembourg: Publications office of the European Union; 2019. 85 p. https://joint-research-centre.ec.europa.eu/system/files/2019-11/kjna29938enn_1.pdf

7. Jäger-Waldau A. PV status report 2017. Luxembourg: Publications office of the European Union; 2017. 90 p. <https://doi.org/10.2760/452611>

8. Meyer P.V. Technical and economic optimization for CdTe PV at the turn of the millennium. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*. 2000; 8(1): 161—169. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:13.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:13.0.CO;2-A)

9. Bonnet D., Meyers P. Cadmium-telluride — material for thin film solar cells. *Journal of Materials Research*. 1998; 13(10): 2740—2753. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0376>

10. Coutts T.J., Meakin J.D., eds. Current Topic in Photovoltaics. Academic Press; 1985. 279 p. (Russ. Transl.: *Sovremennye problemy poluprovodnikovoi fotoenergetiki*; Kouts T., Mikin Dzh., eds. Moscow: Mir; 1988. 306 p.)

11. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications Elsevier; 2010. 296 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17817-0>

12. Ivanov Y.M. Configuration of the cadmium telluride homogeneity boundaries. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014; 59(14): 1705—1714. <https://doi.org/10.1134/S0036023614140034>

13. Medvedev S.A., Martynov V.N., Kobleleva S.P. On the possibility of the existence of antistructural defects in

undoped CdTe. *Izvestiya AN SSSR. Kristallografiya*. 1983; 28(2): 394. (In Russ.)

14. Kobeleva S.P. Determination of stoichiometry deviation in wide-band II–VI semiconductors on the basis of equilibrium vapor phase composition. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 107–114. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-107-114>

15. National Renewable Energy Laboratory. Best research–cell efficiency chart (data provided by the National Renewable Energy Laboratory (NREL, USA) on the development of solar cells with maximum efficiency for 2022). <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed on 08.03.2023).

16. Kolomoets H., Khripko S. Influence of technology of receipt of thin-films of cadmium telluride on efficiency of work of sun elements on their basis. *Metallurgiya*. 2019; (1(41)): 60–63. (In Russ.).

17. McCandless B.E., Sites J.R. Cadmium telluride solar cells. In: *Luque A., Hegedus S., eds. Handbook of photovoltaic science and engineering*; John Wiley & Sons, Ltd; 2011. P. 600–641. <https://doi.org/10.1002/9780470974704.ch14>

18. Khrypunov G.S., Vambol S., Deyneko N., Suchikova Y. Increasing the efficiency of film solar cells based on cadmium telluride. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016; 84(6/5): 12–18. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85617>

19. Koltun M.M. Solar cells. Moscow: Nauka; 1987. 191 p. (In Russ.)

20. Geisthardt R.M., Topic M., Sites J.R. Status and potential of CdTe solar–cell efficiency. *IEEE Journal of Photovoltaic*. 2015; 5(4): 1217–1221. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2434594>

21. Patent (RU) No 2776574, Кл. C01B 19/02 C22B 9/04. Method for deep cleaning of metals. Davydova E.V., Egorov M.A., Maronchuk I.I., Sanikovich D.D. Appl.: 17.06.2021, publ.: 22.07.2022. (In Russ.). <https://patents.google.com/patent/RU2776574C1/ru>

22. Patent (RU) No 2777064, Кл. C01B 19/02 C22B 9/04. Davydova E.V., Egorov M.A., Maronchuk I.I., Sanikovich D.D. Device for deep cleaning of metals. Appl.: 17.06.2021; publ.: 01.08.2022. (In Russ.). <https://patenton.ru/patent/RU2776574C1>

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

24. Abryutin V.N., Maronchuk I.I., Potolokov N.A., Sanikovich D.D., Cherkashina N.I. Deep refinement of tellurium: equipment and process improvement through process simulation. *Modern Electronic Materials*. 2022; 8(3): 97–105. <https://doi.org/10.3897/j.moem.8.3.97596>

25. ADV–engineering. Cadmium telluride (data on the properties of cadmium telluride powders provided by ADV–Engineering LLC and produced in the organization in accordance with the technical specifications in force in the company). (In Russ.). <https://www.adv-engineering.ru/metal/?type=a2-b4&title=%D0%A2%D0%B5%D0%B%D0%BB%D1%83%D1%80%D0%B8%D0%B4%20%D0%BA%D0%B0%D0%B4%D0%BC%D0%B8%D1%8F> (accessed on 08.03.2023).

26. Calyxo GmbH — CdTe Thin Film Solar Module. <https://www.youtube.com/watch?v=Hj6S1pdnlo8&t=21s> (accessed on 08.03.2023).

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

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

Табачкова Наталия Юрьевна — канд. физ.–мат. наук, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0169-5014>; e–mail: ntabachkova@gmail.com

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

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

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

Nataliya Yu. Tabachkova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0169-5014>; e–mail: ntabachkova@gmail.com

Поступила в редакцию 13.12.2022; поступила после доработки 24.12.2022; принята к публикации 17.01.2023

Received 13 December 2022; Revised 24 December 2022; Accepted 17 January 2023

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 1. С. 26—35.

DOI: 10.17073/1609-3577-2023-1-26-35

УДК 621.315; 537.9

Магнитоэлектрический эффект в трехслойных градиентных композитах LiNbO_3/Ni /метглас

© 2023 г. В. В. Куц¹✉, А. В. Турутин¹, А. М. Кислюк¹, И. В. Кубасов¹,
Р. Н. Жуков¹, А. А. Темиров¹, М. Д. Малинкович¹,
Н. А. Соболев^{1,2}, Ю. Н. Пархоменко^{1,3}

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

² *Университет Авейру, 3810–193 Авейру, Португалия*

³ *АО «Государственный научно–исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: viktor.kuts.3228@yandex.ru

Аннотация. Исследовано влияние отжига в постоянном магнитном поле на величину магнитоэлектрического (МЭ) коэффициента в трехслойных градиентных МЭ композитах LiNbO_3/Ni /метглас. Продемонстрирована методика электрохимического осаждения никеля на бидоменные кристаллы ниобата лития. Показано, что оптимальная для формирования максимальной остаточной намагниченности слоя Ni температура отжига в постоянном магнитном поле составляет 350 °С. В образцах, отожженных при данной температуре, был достигнут максимальный сдвиг зависимости МЭ коэффициента от напряженности внешнего постоянного магнитного поля относительно значения $H_{dc} = 0$. Значение квазистатического МЭ коэффициента в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля составило 1,2 В/(см · Э). Максимальное значение МЭ коэффициента было достигнуто на частоте изгибного резонанса структуры 278 Гц и составило 199,3 В/(см · Э) без приложения внешнего магнитного поля. Полученные в работе значения МЭ коэффициента в трехслойных градиентных композитах LiNbO_3/Ni /метглас не уступают аналогичным значениям для большинства МЭ композитных материалов, опубликованных ранее.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, композитные структуры, подмагничивающий слой, бидоменный ниобат лития, метглас, никель

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–19–00808, <https://rscf.ru/project/22-19-00808/>

Для цитирования: Куц В.В., Турутин А.В., Кислюк А.М., Кубасов И.В., Жуков Р.Н., Темиров А.А., Малинкович М.Д., Соболев Н.А., Пархоменко Ю.Н. Магнитоэлектрический эффект в трехслойных градиентных композитах LiNbO_3/Ni /метглас. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(1): 26—35. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-26-35>

Magnetoelectric effect in trilayered gradient composites $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{Metglas}$

V. V. Kuts¹✉, A. V. Turutin¹, A. M. Kislyuk¹, I. V. Kubasov¹, R. N. Zhukov¹,
A. A. Temirov¹, M. D. Malinkovich¹, N. A. Sobolev^{1,2}, Yu. N. Parkhomenko^{1,3}

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

² *Department of Physics and I3N, University of Aveiro, 3810–193 Aveiro, Portugal*

³ *Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC),
2–1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation*

✉ Corresponding author: viktor.kuts.3228@yandex.ru

Abstract. In this work the effect of annealing in a constant magnetic field on the magnetoelectric (ME) coefficient in three-layered gradient composites $\langle \text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{Metglas} \rangle$ is investigated. A technique of nickel electrochemical deposition on bidomain lithium niobate crystals was demonstrated. It is shown that the optimum temperature for the formation of the maximum remanent magnetization of the Ni layer in a constant magnetic field is 350 °C. In the samples annealed at this temperature, the maximum shift of the dependence of the ME coefficient on the external constant magnetic field relative to the value of 0 Oe was achieved. Quasistatic ME coefficient value was 1.2 V/(cm · Oe) without applying of external DC magnetic field. The maximum value of the ME coefficient was reached 199.3 V/(cm · Oe) at bending resonance of 278 Hz without external DC magnetic field. Obtained in this work values of ME coefficients don't yield to most of ME composite materials which were published before.

Keywords: magnetoelectric effect, composite structures, magnetising layer, bidomain lithium niobate, metglas, nickel

Acknowledgments: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22–19–00808, <https://rscf.ru/project/22-19-00808/>

For citation: Kuts V.V., Turutin A.V., Kislyuk A.M., Kubasov I.V., Zhukov R.N., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Sobolev N.A., Parkhomenko Yu.N. Magnetoelectric effect in trilayered gradient composites $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{Metglas}$. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(1): 26–35. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-26-35>

Введение

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект заключается в изменении поляризации материала под воздействием внешнего магнитного поля (прямой эффект) или изменении намагниченности материала в присутствии электрического поля (обратный эффект) [1]. Интерес к композитным МЭ материалам связан с возможностью изготовления на их основе целого ряда устройств, обладающих уникальными свойствами, таких как, например, микроволновые фазовращатели, электронно–настраиваемые СВЧ–резонаторы и линии задержки, системы сбора

бросовой тепловой энергии, магнитоэлектрическая энергонезависимая память, микромеханические магнитоэлектрические антенны, магнитоэлектрические гираторы и сверхчувствительные сенсоры магнитных полей [2–6].

Наибольшее значение МЭ коэффициента наблюдается в композитных структурах, состоящих из последовательных слоев пьезоэлектрических и магнитоэлектрических материалов [7]. МЭ композиты, в которых на пьезоэлектрические материалы различными способами (магнетронное напыление, электрохимическое осаждение, приклеивание с помощью эпоксидной смолы) наносятся аморфные

металлы (метглас), обладают наибольшими значениями МЭ коэффициента [7]. Для достижения максимального МЭ коэффициента (рабочей точки) такие структуры требуют приложения внешнего постоянного подмагничивающего поля. Это связано с тем, что пьезомагнитный коэффициент (q) нелинейно зависит от магнитного поля с максимумом при некотором оптимальном значении. Обычно внешнее подмагничивающее поле прикладывается при помощи соленоидов, катушек Гельмгольца или постоянных магнитов, расположенных на определенном расстоянии от МЭ образца. Необходимость подавать внешнее магнитное поле для эффективной работы МЭ композитов является существенным недостатком этих материалов вследствие увеличения размеров устройств.

В литературе описано несколько способов по достижению рабочей точки в МЭ композитах без использования внешних источников магнитного поля. Одним из подходов для достижения рабочей точки является создание механических напряжений в МЭ структуре [8, 9]. Предварительная механическая деформация МЭ структуры обуславливает изменение магнитострикционного коэффициента, что приводит при определенной конфигурации к достижению максимального значения q [9]. Другим методом смещения магнитострикционного коэффициента в рабочую точку является использование дополнительных слоев, влияющих на магнитострикционную фазу за счет собственной остаточной намагниченности. В статье [10] при помощи локального нагрева лазером магнитострикционного слоя (метглас) был создан приповерхностный слой с рекристаллизованным материалом, содержащим фазу α -Fe. Эта фаза после помещения ее в постоянное магнитное поле сохраняет остаточную намагниченность, которая способна воздействовать на более магнитомягкий метглас, и как следствие порождать ненулевой МЭ коэффициент в отсутствие внешнего магнитного поля. В работе [11] продемонстрировано, что в трехслойной структуре метглас/Ni/PZT ненулевое значение МЭ коэффициента без подачи внешнего магнитного поля может быть достигнуто благодаря воздействию остаточной намагниченности более магнитотвердого материала (никель) на более магнитомягкий материал (метглас). Было достигнуто значение МЭ коэффициента в 1,6 В/(см $\cdot$ Э). В качестве подмагничивающего слоя также возможно использовать антиферромагнитные тонкие слои $Mn_{70}Ir_{30}$ [12].

Нами ранее было показано, что применение бидоменных кристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$, LN) в композитных МЭ материалах в качестве пьезоэлектрической фазы позволяет значительно увеличить МЭ коэффициент [13, 14]. Лучшие образцы имеют рекордную чувствительность к пере-

менному магнитному полю среди композитных МЭ материалов, предел детектирования магнитных полей в работе [15] составил 92 фТл/Гц $^{1/2}$ на частоте изгибного резонанса 6862 Гц. Поскольку шум от внешних акустических вибраций резко снижает чувствительность МЭ структур к магнитным полям, в работе [16] нами была разработана и протестирована камертонная конструкция МЭ сенсора. При использовании чувствительного элемента на основе МЭ композита в форме камертона происходит эффективное подавление фонового акустического и теплового возбуждения. Было показано, что такая конструкция снижает влияние внешнего шума до 7 раз и увеличивает чувствительность к магнитному полю по сравнению с единичным МЭ датчиком.

Ниже представлены результаты отработки технологии электрохимического осаждения никеля на пластины LN Y + 128°-среза и исследования влияния отжига в магнитном поле на МЭ коэффициент в трехслойных градиентных композитах $LiNbO_3$ /Ni/метглас.

Образцы и методы исследования

В качестве основы для МЭ структур использовали кристаллы LN Y + 128°-среза. Отработку режимов отжига слоев никеля проводили на образцах с линейными размерами 5 $\times$ 30 $\times$ 0,5 мм 3 . После того, как был определен оптимальный режим отжига, измерения выполняли на более длинном образце с размерами 5 $\times$ 50 $\times$ 0,5 мм 3 . Увеличение длины структуры позволяет уменьшить резонансную частоту изгибной моды и повысить чувствительность МЭ структуры к низкочастотным магнитным полям, что важно для последующих применений в биомедицинских устройствах [17]. В пластинах LN с помощью диффузионного отжига [13] формировали сегнетоэлектрическую бидоменную структуру. Никель, выступавший в качестве подмагничивающего слоя, наносили на бидоменные кристаллы LN методом электрохимического осаждения. В качестве электрода для проведения осаждения использовали пленку титана толщиной ~100 нм, нанесенную на одну из сторон кристалла методом магнетронного распыления. После формирования на поверхности LN слоя никеля, образцы отжигали в постоянном магнитном поле. В качестве магнитострикционного слоя использовали метглас марки 2826MB, который наносили на структуры LN/никель при помощи эпоксидного клея после их отжига в магнитном поле.

Электрохимическое осаждение. Схема установки для электрохимического осаждения представлена на рис. 1. Источник питания 1 стабилизирует значение тока, протекающего между никелевым

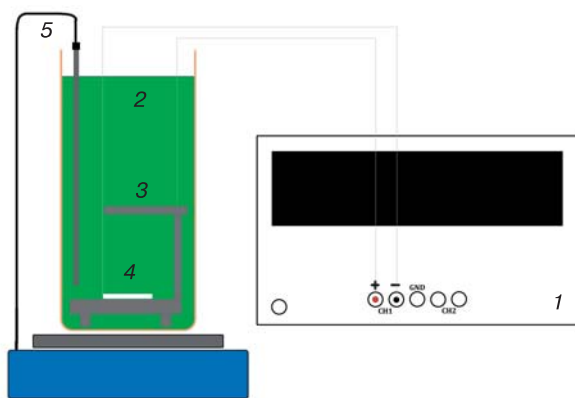


Рис. 1. Схема установки для проведения электрохимического осаждения никеля

Fig. 1. Schematic of nickel electrochemical deposition plant

анодом 3 и бидоменным кристаллом LN 4, которые находятся в растворе 2.

Процессы электрохимического осаждения проводили при температуре 65 °С. В качестве электролита использовали водный раствор сульфата никеля (концентрация — 300 г/л) и борной кислоты (90 г/л). Ток в цепи ограничивали значением в 25 мА.

Скорость электрохимического осаждения зависит от многих параметров, в том числе от площади осаждаемой поверхности, поэтому она отличается для разных образцов. Так, для образца длиной 50 мм скорость осаждения составила 1 мкм/мин, а для образцов длиной 30 мм — 1,3 мкм/мин. Итоговая толщина слоя никеля составляла 10 мкм.

Отжиг в постоянном магнитном поле. Схематическое изображение установки для проведения отжига в постоянном магнитном поле представлено

на рис. 2. Внешний корпус 1 изготовлен из шамотного кирпича. Электрический ток, вырабатываемый источником питания 7, пропускается через нихромовую проволоку нагревательного элемента 3, разогревая алюминиевый теплораспределитель 2. Образцы 5 расположены вдоль направления силовых линий внешнего однородного магнитного поля 6.

Для определения влияния температуры отжига на МЭ свойства изготовленных образцов была проведена серия отжигов при температуре 350, 360, 380 и 390 °С с временем выдержки 2 мин. Индукция внешнего магнитного поля составляла 330 мТл.

Методика измерений магнитоэлектрического эффекта. Принципиальная схема измерительной установки представлена на рис. 3. С генератора синхронного детектора (локина) 1 на катушки Гельмгольца 2 подается переменный синусоидальный сигнал. Исследуемый образец 3 деформируется под воздействием переменного магнитного поля, вследствие чего на рабочих гранях пьезоэлектрического кристалла LN образуется разность потенциалов, которая регистрируется синхронным детектором. Процесс измерения компьютеризирован, данные сохраняются в память компьютера 4.

При квазистатических измерениях напряженность постоянного внешнего магнитного поля изменялась в диапазоне от –8 Э, амплитуда и частота переменного магнитного поля составляли 0,1 Э и 117 Гц соответственно.

Динамические измерения проводили в частотном диапазоне от 10 Гц до 1 кГц при подаче переменного магнитного поля амплитудой 0,1 Э.

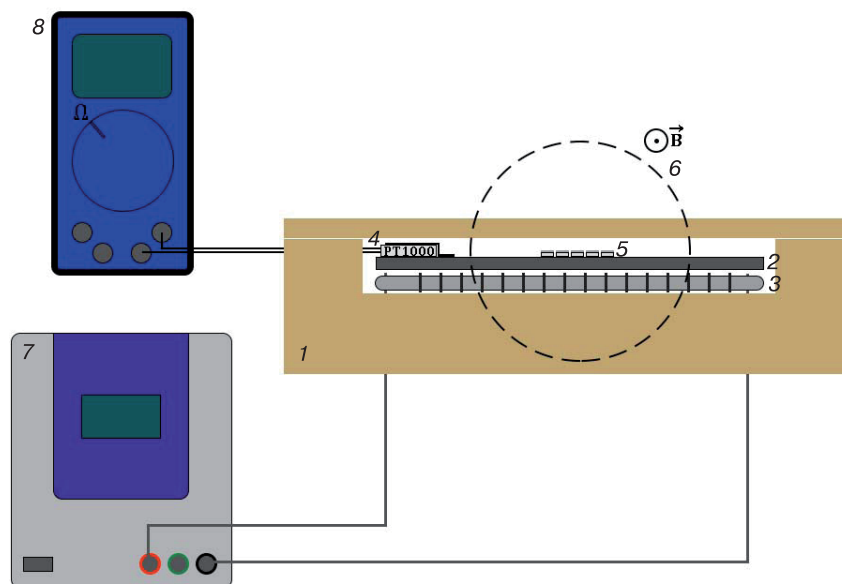


Рис. 2. Схематическое изображение установки для отжига МЭ структур в постоянном магнитном поле:

1 — внешний корпус печи; 2 — алюминиевый теплораспределитель; 3 — нагревательный элемент; 4 — терморезистор PT1000; 5 — образцы; 6 — внешнее однородное магнитное поле; 7 — источник питания; 8 — мультиметр

Fig. 2. Schematic of installation for annealing of ME structures in permanent magnetic field: (1) external furnace enclosure; (2) aluminum heat distributor; (3) heating element; (4) PT1000 thermistor; (5) specimens; (6) external uniform magnetic field; (7) power source; (8) multimeter

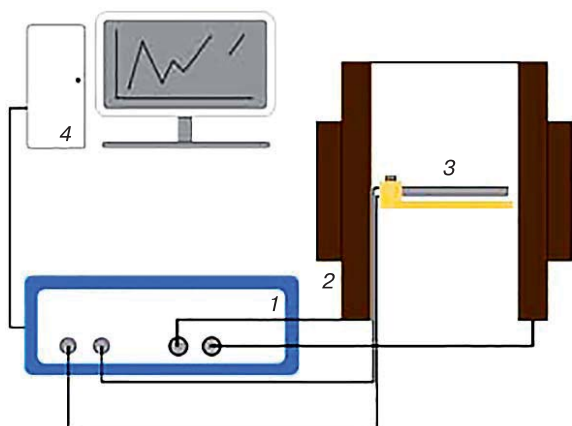


Рис. 3. Принципиальная схема установки для измерения МЭ коэффициента

Fig. 3. Schematic diagram of ME coefficient measuring setup

Каждый образец исследовали при подаче оптимального постоянного магнитного поля и без подачи постоянного магнитного поля.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений квазистатического МЭ коэффициента α образцов размером $5 \times 30 \times 0,5 \text{ мм}^3$, отожженных в магнитном поле при различных температурах, представлены на рис. 4. Значения МЭ коэффициентов без подачи постоянного поля варьируются у различных образцов от 0,1 до 0,2 В/(см·Э). Наблюдается последовательное смещение кривой зависимости МЭ коэффициента от магнитного поля в сторону значения $H_{dc} = 0$ при увеличении температуры отжига образцов. Так, наибольшее значение смещения графика относительно начала координат составляет 2,8 Э и соот-

ветствует образцу, который был отожжен в магнитном поле при температуре 350 °С. Наименьшее смещение графика составляло 1 Э и было получено для образца, который был отожжен в магнитном поле при температуре 390 °С. В дальнейшем при изготовлении МЭ образца длиной 50 мм для достижения максимального ненулевого МЭ коэффициента без подачи внешнего магнитного поля использовали отжиг при температуре 350 °С.

После определения оптимальных параметров отжига были проведены измерения квазистатического и динамического МЭ коэффициента структуры длиной 50 мм с подмагничивающим слоем никеля до и после отжига. Образец был отожжен во внешнем магнитном поле при температуре 350 °С. Результаты измерений представлены на рис. 5.

Результаты измерения зависимости МЭ коэффициента от напряженности постоянного магнитного поля представлены на рис. 5, а. После проведения отжига график зависимости МЭ коэффициента сместился на 0,3 Э вправо, что привело к появлению ненулевого МЭ эффекта в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля. МЭ коэффициент при $H_{dc} = 0$ составил 1,2 В/(см·Э). Также после отжига наблюдается увеличение максимального значения МЭ коэффициента при оптимальном поле с напряженностью около 2 Э до значения примерно 5,8 В/(см·Э).

На рис. 5, б представлены результаты измерения зависимости МЭ коэффициента от частоты переменного магнитного поля. Измерения были проведены при оптимальном постоянном магнитном поле 2 Э и без приложения внешнего магнитного поля. Максимальное значение МЭ коэффициента достигнуто на частоте изгибного резонанса струк-

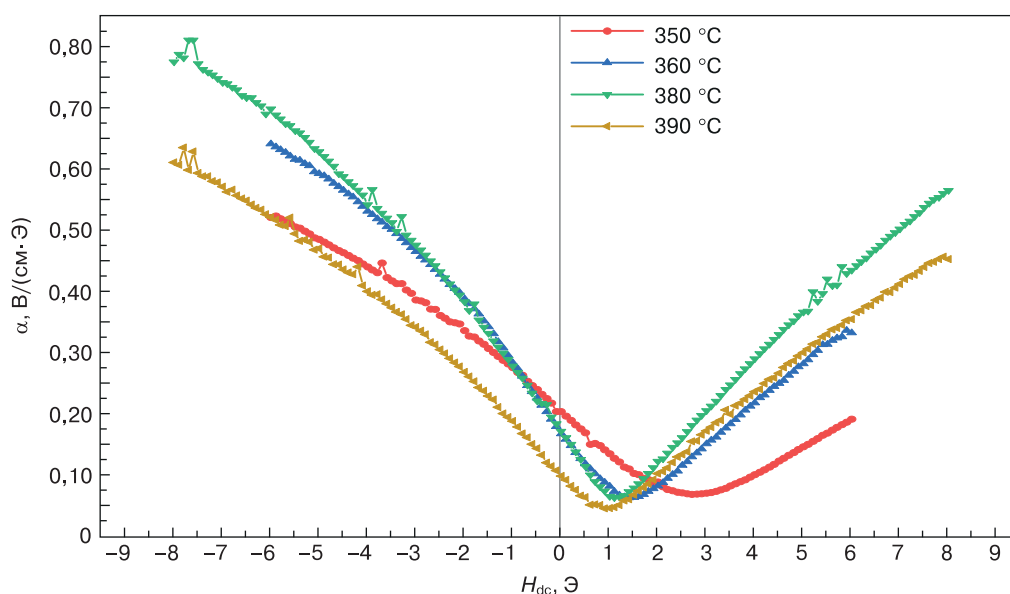


Рис. 4. Результаты квазистатических измерений МЭ коэффициента градиентных структур $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{метглас}$, отожженных при различных температурах в постоянном магнитном поле

Fig. 4. Results of quasi-static ME coefficient measurements for $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{Metglas}$ structures annealed at different temperatures in a permanent magnetic field

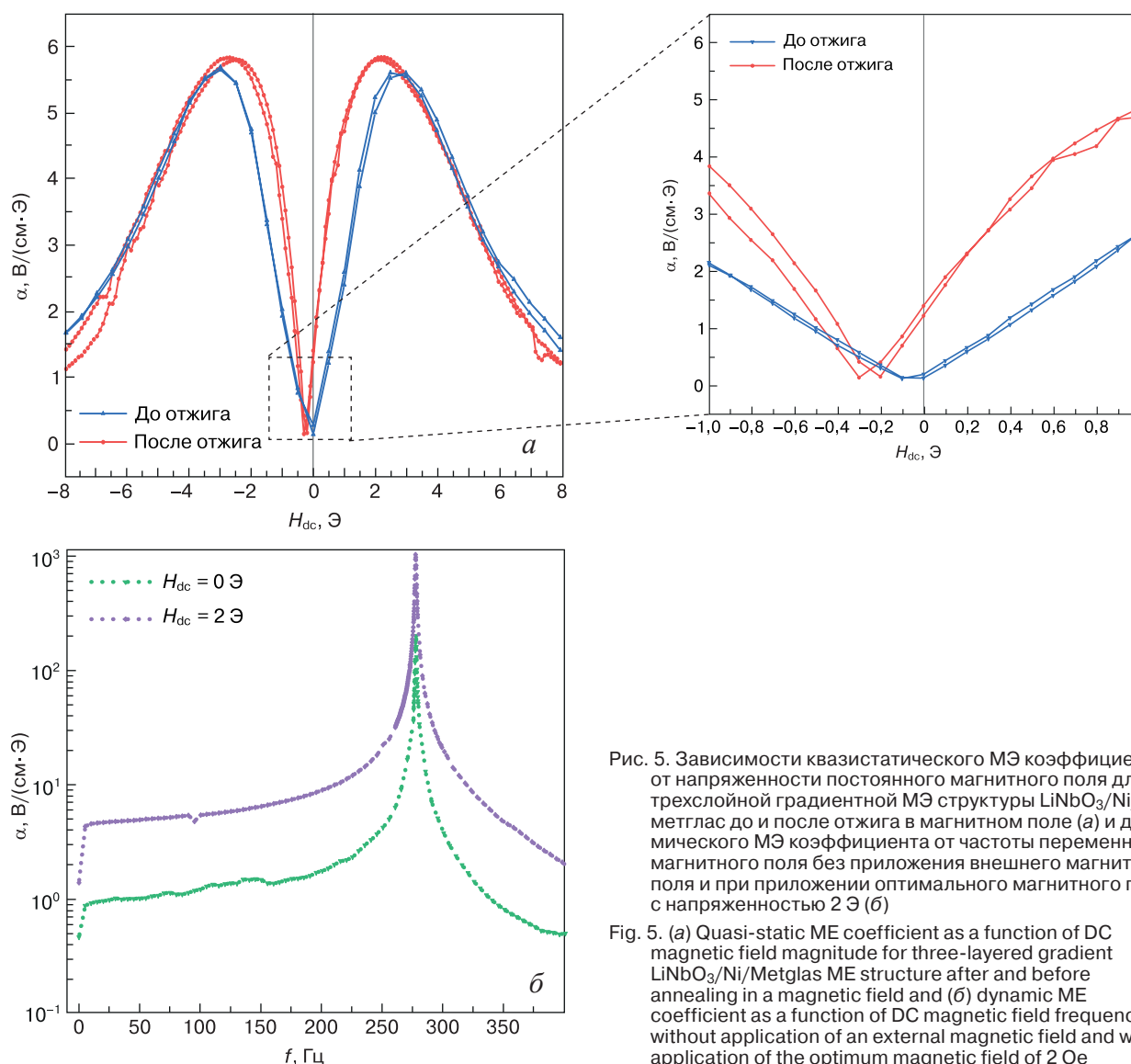


Рис. 5. Зависимости квазистатического МЭ коэффициента от напряженности постоянного магнитного поля для трехслойной градиентной МЭ структуры $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{метглас}$ до и после отжига в магнитном поле (а) и динамического МЭ коэффициента от частоты переменного магнитного поля без приложения внешнего магнитного поля и при приложении оптимального магнитного поля с напряженностью 2 Э (б)

Fig. 5. (a) Quasi-static ME coefficient as a function of DC magnetic field magnitude for three-layered gradient $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{Metglas}$ ME structure after and before annealing in a magnetic field and (б) dynamic ME coefficient as a function of DC magnetic field frequency without application of an external magnetic field and with application of the optimum magnetic field of 2 Oe

туры 278 Гц. Без приложения внешнего магнитного поля МЭ коэффициент составил 199.3 В/(см·Э), а при оптимальном магнитном поле 1024 В/(см·Э).

В табл. 1 приведены результаты сравнения полученных в настоящей работе и известных из литературы значений квазистатического и динамического (на частоте резонанса) МЭ коэффициента без приложения внешнего магнитного поля для различных конфигураций МЭ композитных структур.

Полученные в данной работе значения МЭ коэффициента α в трехслойных градиентных композитах $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{метглас}$ не уступают большинству МЭ композитных материалов. Лишь для структур на основе свинецсодержащих пьезоэлектрических керамик (PZT) наблюдается больший МЭ коэффициент. Представленные нами трехслойные градиентные композиты $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{метглас}$ требуют оптимизации соотношения толщин Ni и метгласа для увеличения МЭ коэффициента без приложения внешнего магнитного поля.

Заключение

Представлена технология осаждения никеля на бидоменные кристаллы LN Y + 128°-срез. Показано влияние отжига электрохимически осажденных слоев никеля в постоянном магнитном поле на МЭ коэффициент структур. Оптимальная температура отжига составила 350 °С. При данной температуре был достигнут максимальный сдвиг зависимости МЭ коэффициента относительно $H_{dc} = 0$. После определения оптимальных параметров отжига были проведены измерения квазистатического и динамического МЭ коэффициента структуры длиной 50 мм с подмагничивающим слоем никеля до и после отжига. МЭ коэффициент при $H_{dc} = 0$ составил 1,2 В/(см·Э) при смещении кривой зависимости МЭ коэффициента по полю на 0,3 Э. Максимальное значение МЭ коэффициента достигнуто на частоте изгибного резонанса структуры 278 Гц. Без приложения внешнего магнитного поля МЭ коэффициент составил 199,3 В/(см·Э).

Таблица 1 / Table 1

Сравнение магнитоэлектрических коэффициентов для различных композитных структур без приложения внешнего магнитного поля ($H_{dc} = 0$)

Comparison between ME coefficients for different composite structures without application of an external magnetic field ($H_{dc} = 0$)

МЭ композит	α , В/(см · Э)	
	Квазистатический	Динамический
FeCuNbSiB/Ni-PZT-FeCuNbSiB/Ni [18]	—	183,2 (при $f_r = 158,34$ кГц)
FeCuNbSiB/Terfenol-D/Be-bronze/PZT [19]	20 (при $f_{AC} = 37$ кГц)	0,33 (при $f_r = 1300$ Гц); 11,5 (при $f_r = 37$ кГц)
Ni/PZT/FeNi [20]	0,225 (при $f_{AC} = 1$ кГц)	—
FeNi/PZT/Ni в виде кольца [21]	0,035 (при $f_{AC} = 1$ кГц)	—
Metglas/PZT/Ni с неодимовым магнитом в виде массы на окончании кантилевера [22]	—	55,7 (при $f_r = 270$ Гц)
Частично отожженный Metglas/PMN-PZT [23]	20 (при $f_{AC} = 1$ кГц)	1220 (при $f_r = 23,32$ кГц)
CFO _{0,55} -CNT _{0,1} -PVDF _{0,35} /P(VDF-TrFE)/CFO _{0,55} -CNT _{0,1} -PVDF _{0,35} [24]	0,0167 (при $f_{AC} = 1$ кГц)	—
NKNLS-NZF/Ni/NKNLS-NZF [25]	11,78 (при $f_{AC} = 100$ Гц)	27,3 (при $f_r = 23,32$ кГц, $H_{dc} = 34$ Э)
FeCuNbSiB/Terfenol-D/Be-bronze/PMN-PT [26]	20 (при $f_{AC} = 31$ кГц)	33 (при $f_r = 23,13$ кГц)
Ta-Pt-AlN-Cr-Au/Si-Ta-Cu-Mn ₃ Ir-(Fe ₉₀ Co ₁₀) ₇₈ Si ₁₂ B ₁₀ -Ta-Cu-Mn ₃ Ir-(Fe ₉₀ Co ₁₀) ₇₈ Si ₁₂ B ₁₀ [27]	0,3 (при $f_{AC} = 797$ Гц)	—
SrFe ₁₂ O ₁₉ /Metglas/PZT [28]	1 (при $f_{AC} = 1$ кГц)	29 (при $f_r = 120$ кГц)
Metglas/PVDF/Ni [29]	—	38,24 (при $f_r = 48,8$ кГц)
Metglas/Terfenol-D/PZT [30]	—	16 (при $f_r = 40$ кГц)
PZT/Ni/Metglas [11]	1,6 (при $f_{AC} = 100$ Гц)	15 (при $f_r = 170$ Гц)
Metglas/PZT/Metglas [31]	12 (при $f_{AC} = 1$ кГц)	380 (при $f_r = 33,7$ кГц)
PZT/NZFO/PZT [32]	0,037 (при $f_{AC} = 1$ кГц)	—
AlN/Ta-Cu-Mn ₇₀ Ir ₃₀ -Fe _{70,2} Co _{7,8} Si ₁₂ B ₁₀ [12]	—	96,7 (при $f_r = 1197$ Гц)
LiNbO ₃ /Ni/метглас	1,2 (при $f_{AC} = 117$ Гц)	199,3 (при $f_r = 278$ Гц)
Обозначения: f_{AC} — частота модуляции магнитного поля для квазистатического измерения МЭ эффекта; f_r — частота изгибного резонанса структуры.		

Достигнутые результаты конкурентоспособны по сравнению с ранее опубликованными структурами. Дальнейшее увеличение МЭ коэффициента без приложения внешнего магнитного поля возможно за счет выбора оптимального соотношения

толщин никеля и метгласа, исключения клеевого слоя между никелем и метгласом и изменения состава подмагничивающего слоя (использование материалов с большей остаточной намагниченностью).

Библиографический список / References

1. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*. 2006; 442: 759—765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>

2. Vopson M.M. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid*

- State and Materials Sciences*. 2015; 40: 223—250. <https://doi.org/10.1080/10408436.2014.992584>
3. Nan C.W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*. 2008; 103(3): 031101—031136. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>
 4. Bichurin M., Viehland D., Srinivasan G. Magneto-electric Interactions in ferromagnetic–piezoelectric layered structures: Phenomena and devices. *Journal of Electroceramics*. 2007; 19(4): 243—250. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9058-x>
 5. Tu C., Chu Z.-Q., Spetzler B., Hayes P., Dong C.-Z., Liang X.-F., Chen H.-H., He Y.-F., Wei Y.-Y., Lisenkov I., Lin H., Lin Y.-H., McCord J., Faupel F., Quandt E., Sun N.-X. mechanical–resonance–enhanced thin–film magnetoelectric heterostructures for magnetometers, mechanical antennas, tunable RF inductors, and filters. *Materials (Basel)*. 2019; 12(14): 22—52. <https://doi.org/10.3390/ma12142259>
 6. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005; 38(8): 123—152. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>
 7. Palneedi H., Annapureddy V., Priya S., Ryu J. Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications. *Actuators*. 2016; 5(1): 9—40. <https://doi.org/10.3390/act5010009>
 8. Yang S., Xu J., Zhang X., Fan S., Zhang C., Huang Y., Li Q., Wang X., Cao D., Xu J. Self-biased Metglas/PVDF/Ni magnetoelectric laminate for AC magnetic sensors with a wide frequency range. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2022; 55(17): 175002—175003. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac4cf5>
 9. Jing W.Q., Fang F. Stress-induced self-biasing of magnetoelectric coupling in embedded Ni/PZT/FeNi composite. *Applied Physics Letters*. 2015; 106(21): 212901—212902. <https://doi.org/10.1063/1.4921743>
 10. Pourhosseiniasl M., Yu Z., Chu Z., Yang J., Xu J., Hou Y., Dong S. Enhanced self-bias magnetoelectric effect in locally heat-treated ME laminated composite. *Applied Physics Letters*. 2019; 115(11): 112901—112902. <https://doi.org/10.1063/1.5116625>
 11. Mandal S.K., Sreenivasulu G., Petrov V.M., Srinivasan G. Magnetization-graded multiferroic composite and magnetoelectric effects at zero bias. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011; 84(1): 011432—014440. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.014432>
 12. Lage E., Kirchhof C., Hrkac V., Kienle L., Jahns R., Knöchel R., Quandt E., Meyners D. Biasing of magnetoelectric composites. *Nature Materials*. 2012; 11(6): 523—529. <https://doi.org/10.1038/nmat3306>
 13. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Bidomain ferroelectric crystals: properties and prospects of application. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 571—616. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080035>
 14. Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kuts V.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Sobolev N.A. Ultra-sensitive magnetoelectric sensors of magnetic fields for biomedical applications. *Nanobiotechnology Reports*. 2022; 17: 261—289. <https://doi.org/10.1134/S2635167622030223>
 15. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Parkhomov O.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Magnetoelectric metglas/bidomain y +140°-cut lithium niobate composite for sensing FT magnetic fields. *Applied Physics Letters*. 2018; 112(26): 262906—263100. <https://doi.org/10.1063/1.5038014>
 16. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019; 486: 165209—165253. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.061>
 17. Liang X., Matyushov A., Hayes P., Schell V., Dong C., Chen H., He Y., Will-Cole A., Quandt E., Martins P., McCord J., Medarde M., Lanceros-Méndez S., Van Dijken S., Sun N., Sort J. Roadmap on magnetoelectric materials and devices. *IEEE Transactions of Magnetism*. 2021; 57(8): 4000157—400400213. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2021.3086635>
 18. Huang D., Lu C., Han B., Wang X., Li C., Xu C., Gui J., Lin C. Giant self-biased magnetoelectric coupling characteristics of three-phase composite with end-bonding structure. *Applied Physics Letters*. 2014; 105(1): 0263502—0263507. <https://doi.org/10.1063/1.4904799>
 19. Zhang H., Lu C., Sun Z. Large self-biased magnetoelectric response in four-phase heterostructure with multiple low-frequency peaks. *Applied Physics Letters*. 2015; 106(3): 033505—0335101. <https://doi.org/10.1063/1.4906414>
 20. Jing W.Q., Fang F. Stress-induced self-biasing of magnetoelectric coupling in embedded Ni/PZT/FeNi composite. *Applied Physics Letters*. 2015; 106(21): 212901—212902. <https://doi.org/10.1063/1.4921743>
 21. Kumar A., Arockiarajan A. Temperature dependent magnetoelectric (ME) response in press-fit FeNi/PZT/Ni self-biased ring composite. *Journal of Applied Physics*. 2019; 106(9): 094102—094103. <https://doi.org/10.1063/1.5108708>
 22. Deka B., Lee Y.W., Yoo I.R., Gwak D.W., Cho J., Song H.C., Choi J.J., Hahn B.D., Ahn C.W., Cho K.H. Designing ferroelectric/ferromagnetic composite with giant self-biased magnetoelectric effect. *Applied Physics Letters*. 2019; 115(19): 192901—192903. <https://doi.org/10.1063/1.5128163>
 23. Pourhosseiniasl M.J., Yu Z., Chu Z., Yang J., Xu J.J., Hou Y., Dong S. Enhanced self-bias magnetoelectric effect in locally heat-treated ME laminated composite. *Applied Physics Letters*. 2019; 115(11): 112901—112902. <https://doi.org/10.1063/1.5116625>
 24. Jing W.Q., Fang F. A flexible multiferroic composite with high self-biased magnetoelectric coupling. *Composites Science and Technology*. 2017; 153: 145—150. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.10.010>
 25. Yang S.C., Park C.S., Cho K.H., Priya S. Self-biased magnetoelectric response in three-phase laminates. *Journal of Applied Physics*. 2010; 108(9): 093706—6. <https://doi.org/10.1063/1.3493154>
 26. Huang D., Lu C., Bing H. Multipeak self-biased magnetoelectric coupling characteristics in four-phase Metglas/Terfenol-D/Be-bronze/PMN-PT structure. *AIP Advances*. 2015; 5(4): 047140—047147. <https://doi.org/10.1063/1.4919248>
 27. Jovičević K.M., Thormählen L., Rübisch V., Toxværd S.D., Höft M., Knöchel R., Quandt E., Meyners D., McCord J. Antiparallel exchange biased multilayers for low magnetic noise magnetic field sensors. *Applied Physics Letters*. 2019; 114(19): 192410—192429. <https://doi.org/10.1063/1.5092942>
 28. Ma J.N., Xin C.Z., Ma J., Lin Y.H., Nan C.W. A cost-effective self-biased magnetoelectric effect in SrFe₁₂O₁₉/

Metglas/Pb(Zr,Ti)O₃ laminates. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016; 49(40): 405002—405007. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/49/40/405002>

29. Yang S., Xu J., Zhang X., Fan S., Zhang Ch.-Y., Huang Y.-C., Li Q., Wang X., Cao D., Li Sh. Self-biased Metglas/PVDF/Ni magnetoelectric laminate for AC magnetic sensors with a wide frequency range. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2022;55(17): 175002—175003. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac4cf5>

30. Chen L., Li P., Wen Y., Zhu Y. Near-flat self-biased magnetoelectric response in three-phase Metglas/Terfenol-D/PZT-laminated composites. *IEEE Transac-*

tions on Magnetics. 2015; 51(11). <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2451140>

31. Li M., Wang Z., Wang Y., Li J., Viehland D. Giant magnetoelectric effect in self-biased laminates under zero magnetic field. *Applied Physics Letters*. 2013; 102(8): 082404—082601. <https://doi.org/10.1063/1.4794056>

32. Mandal S.K., Sreenivasulu G., Petrov V.M., Srinivasan G. Flexural deformation in a compositionally stepped ferrite and magnetoelectric effects in a composite with piezoelectrics. *Applied Physics Letters*. 2010; 96(19): 192502—192503—3. <https://doi.org/10.1063/1.3428774>

Информация об авторах / Information about the authors

Куц Виктор Викторович — младший научный сотрудник, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9780-5686>; e-mail: viktor.kuts.3228@yandex.ru

Турутин Андрей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>; e-mail: aturutin92@gmail.com

Кислюк Александр Михайлович — научный сотрудник, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>; e-mail: akislyuk94@gmail.com

Кубасов Илья Викторович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>; e-mail: kubasov.ilya@gmail.com

Жуков Роман Николаевич — научный сотрудник, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4997-3837>; e-mail: rom_zhuk94@gmail.com

Темиров Александр Анатольевич — научный сотрудник, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9965-1046>; e-mail: temirov.alex@yandex.ru

Малинкович Михаил Давыдович — канд. физ.-мат. наук, доцент, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9531-6072>; e-mail: malinkovich@yandex.ru

Viktor V. Kuts — Junior Researcher, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9780-5686>; e-mail: viktor.kuts.3228@yandex.ru

Andrei V. Turutin — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>; e-mail: aturutin92@gmail.com

Alexander M. Kislyuk — Researcher, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>; e-mail: akislyuk94@gmail.com

Ilya V. Kubasov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>; e-mail: kubasov.ilya@gmail.com

Roman N. Zhukov — Researcher, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4997-3837>; e-mail: rom_zhuk94@gmail.com

Alexander A. Temirov — Researcher, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9965-1046>; e-mail: temirov.alex@yandex.ru

Mikhail D. Malinkovich — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9531-6072>; e-mail: malinkovich@yandex.ru

Соболев Николай Андреевич — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков, лаборатория ФНС; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; доктор естественных наук, профессор; Университет Авейру, 3810–193 Авейру, Португалия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9420-8130>; e-mail: niksob@gmail.com

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.–мат. наук, профессор, научный руководитель, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; научный консультант, 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

Nikholai A. Sobolev — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; PhD, Associate Professor, Department of Physics; Universidade de Aveiro, 3810–193 Aveiro, Portugal; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9420-8130>; e-mail: niksob@gmail.com

Yuri N. Parkhomenko — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Scientific Consultant, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; Scientific Consultant; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>; e-mail: parkh@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022; поступила после доработки 23.01.2023; принята к публикации 31.01.2023
Received 29 November 2022; Revised 23 January 2023; Accepted 31 January 2023

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 1. С. 36—45.
DOI: 10.17073/1609-3577-2023-1-36-45

УДК 621.315.592

К вопросу о корректном определении концентрации электронов в n -GaSb по данным электрофизических измерений

© 2023 г. Ю. Н. Пархоменко^{1,2}, А. Г. Белов¹, Е. В. Молодцова¹,
Р. Ю. Козлов^{1,2}, С. С. Кормилицина^{1,2,✉}, Е. О. Журавлев^{1,2}

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

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

✉ Авторы для переписки: kormilicina_0796@mail.ru; IADenisov@rosatom.ru

Аннотация. Проведены расчеты концентраций электронов проводимости в n -GaSb при температуре 295 и 77 К с учетом непараболичности зоны проводимости. Показано, что при температуре $T = 295$ К концентрация «тяжелых» электронов в L -долине зоны проводимости превосходит концентрацию «легких» электронов в Γ -долине. Наоборот, при $T = 77$ К электроны проводимости сосредоточены, в основном, в Γ -долине. Представлены результаты холловских измерений на легированных теллуром образцах n -GaSb, полученных методом Чохральского. Показано, что при анализе этих данных, полученных при $T = 295$ К, необходимо учитывать наличие двух типов электронов (легких и тяжелых), причем концентрации их определить невозможно. Кажущееся увеличение концентрации электронов при переходе от 295 к 77 К на самом деле отсутствует. Концентрации электронов проводимости при $T = 77$ К из холловских данных определяется корректно.

Ключевые слова: концентрация электронов проводимости, антимонид галлия, «легкие» и «тяжелые электроны»

Для цитирования: Пархоменко Ю.Н., Белов А.Г., Молодцова Е.В., Козлов Р.Ю., Кормилицина С.С., Журавлев Е.О. К вопросу о корректном определении концентрации электронов в n -GaSb по данным электрофизических измерений. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(1): 36—45. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-36-45>

Correct determination of electron concentration in n -GaSb from Hall data

Yu. N. Parkhomenko^{1,2}, A. G. Belov¹, E. V. Molodtsova¹, R. Yu. Kozlov^{1,2},
S. S. Kormilitsina^{1,2}, , E. O. Zhuravlev^{1,2}

¹ *Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC),
2–1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation*

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

 Corresponding authors: kormilitsina_0796@mail.ru; IADenisov@rosatom.ru

Abstract. The calculation of conductivity electron concentrations in n -GaSb at $T = 295$ K and $T = 77$ K have been made. The concentration of “heavy” electrons in the L -valley of conduction band at $T = 295$ K has been shown to exceed “light” electron one in the Γ -valley. On the contrary, at $T = 77$ K the conductivity electrons are gathered in the Γ -valley.

The results of Hall measurements made on tellurium-doped samples of n -GaSb obtained by the Czochralski method have been represented. It has been shown that upon analysing Hall data at $T = 295$ K, it is necessary to take into account the presence of two types of electrons (“light” and “heavy”); their concentrations are not possible to be determined. Seeming increase in electron concentration upon transition from $T = 295$ K to 77 K really does not take place. The electron concentration at $T = 77$ K may be determined correctly from the Hall data.

Key words: conductivity electron concentration, gallium antimonide, “light” and “heavy electrons”

For citation: Parkhomenko Yu.N., Belov A.G., Molodtsova E.V., Kozlov R.Yu., Kormilitsina S.S., Zhuravlev E.O. Correct determination of electron concentration in n -GaSb from Hall data. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(1): 36–45. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-36-45>

Введение

В АО «Гиредмет» в течение ряда лет ведутся работы по созданию бесконтактных неразрушающих методов контроля концентрации свободных носителей заряда (**КНЗ**) в сильнолегированных полупроводниковых материалах при комнатной температуре. Записывается спектр отражения исследуемого образца в дальней инфракрасной (**ДИК**) области, после чего путем математической обработки полученного спектра отражения определяют характеристические частоты и вычисляют значения КНЗ. Такие исследования были выполнены для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [1], $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [2], n -GaAs [3], n -InAs [4]. Значения КНЗ, полученные оптическим методом, обычно сопоставляются с данными электрофизических измерений.

Настоящая работа является продолжением упомянутого выше цикла работ, но не затрагивает непосредственно оптические измерения (это задача самостоятельного исследования). В отличие от перечисленных выше полупроводниковых соединений, применительно к n -GaSb интерпретация данных электрофизических измерений при

комнатной температуре — это достаточно сложная задача, требующая отдельного рассмотрения. Полученные результаты в дальнейшем будут использованы при расчетах значений оптических параметров n -GaSb.

Цель работы — проведение расчетов концентраций и эффективных масс электронов проводимости в n -GaSb при температуре $T = 295$ и 77 К. Насколько известно авторам, статистика электронов проводимости при этих температурах отсутствует.

Зонная структура и электрические свойства n -GaSb давно и хорошо изучены (см, например, работы [5—17] и обзоры [18, 19]). Вместе с тем, остается ряд не выясненных вопросов, относящихся к интерпретации данных электрофизических измерений. Например, нуждается в объяснении тот факт, что значение концентрации электронов проводимости при понижении температуры образца от комнатной до температуры жидкого азота, согласно мнению авторов работ [20, 21], возрастает.

Отметим, что значения концентрации и подвижности электронов рассчитываются из данных холловских измерений по простым формулам,

предполагающим, что в образцах n -GaSb существуют электроны только одного типа. Ниже будет показано, что такой подход не вполне правомерен и нуждается в корректировке.

Теоретическая часть

Известно, что зона проводимости GaSb характеризуется наличием нескольких долин (см., например, работы [12–18]. На рис. 1 представлена схема зонной структуры GaSb, приведенная в работе [22].

В работе [22] также приведены формулы, описывающие температурные зависимости энергетических зазоров E_g и E_L :

$$E_g = 0,813 - \frac{3,78 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 94}; \quad (1)$$

$$E_L = 0,902 - \frac{3,97 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 94}, \quad (2)$$

где T — абсолютная температура.

Из формул (1) и (2) можно рассчитать значения энергетических зазоров при температурах 295 и 77 К, соответственно:

– для $T = 295$ К:

$$E_{g295} = 0,728 \text{ эВ}; E_{L295} = 0,813 \text{ эВ};$$

$$\Delta E_{295} = E_{L295} - E_{g295} = 0,085 \text{ эВ} = 85 \text{ мэВ};$$

– для $T = 77$ К:

$$E_{g77} = 0,800 \text{ эВ}; E_{L77} = 0,888 \text{ эВ};$$

$$\Delta E_{77} = E_{L77} - E_{g77} = 0,088 \text{ эВ} = 88 \text{ мэВ}.$$

Таким образом, зазор ΔE практически не зависит от температуры.

Учитывая, что для $T = 295$ К $kT = 25,4$ мэВ ($k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К — постоянная Больцмана), а для $T = 77$ К $kT = 6,63$ мэВ, получаем, что $\Delta E_{295}/kT = 3,35$ и $\Delta E_{77}/kT = 13,3$. Следовательно, можно ожидать, что при температуре жидкого азота все электроны проводимости будут сосредоточены в Γ -долине, а при комнатной температуре — распределены по Γ - и L -долинам. Расчеты, приведенные ниже, подтверждают это предположение.

Рассмотрим статистику электронов проводимости в n -GaSb сначала при комнатной температуре ($T = 295$ К). Γ -долина зоны проводимости описывается кейновским законом дисперсии [23]; при этом справедливы следующие соотношения [24; см. Приложение А]:

$$n_1 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}\pi^2} \frac{(kTE_g)^{3/2}}{P_{cv}^3} {}^0L_0^{3/2}(\eta, \beta); \quad (3)$$

$$\frac{m_1}{m_0} = \frac{3\hbar^2 E_g}{4P_{cv}^2} \frac{{}^0L_0^{3/2}(\eta, \beta)}{{}^0L_{-1}^{3/2}(\eta, \beta)} \frac{1}{m_0}. \quad (4)$$

Здесь n_1 , m_1 — концентрация и эффективная масса электронов в Γ -долине соответственно; m_0 — масса свободного электрона, $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-28}$ г; P_{cv} — матричный элемент взаимодействия зоны проводимости и зоны легких дырок (в точке Γ зоны Бриллюэна), $P_{cv} = 8,7 \cdot 10^{-8}$ эВ · см [25]; $\hbar = h/2\pi$, где $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг · с — постоянная Планка. Предполагается, что значение параметра P_{cv} не зависит от энергии и температуры [25]; такая форма записи существенно упрощает процедуру расчета.

В формулах (3) и (4) используются двухпараметрические интегралы Ферми:

$$m {}^nL_k^n(\eta, \beta) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \frac{x^m (x + \beta x^2)^n}{(1 + 2\beta x)^k} dx, \quad (5)$$

где

$$f_0 = [1 + \exp(x - \eta)]^{-1}, \quad (6)$$

где $\eta = E_F/kT$ — приведенный уровень Ферми (отсчитывается вверх от дна зоны проводимости в точке Γ); $\beta = kT/E_g$ — параметр характеризующий непараболичность Γ -долины зоны проводимости.

В отличие от Γ -долины, L -долину зоны проводимости можно считать параболической. Она состоит из четырех эллипсоидов вращения. Продольная эффективная масса $m_{2l} = 0,95m_0$, а поперечная $m_{2t} = 0,11m_0$ [22], т. е. коэффициент анизотропии $K_1 = m_{2l}/m_{2t} = 8,64$. Соответственно, эффективная масса плотности состояний (в расчете на один эллипсоид) составляет

$$m_d^{(1)} = \sqrt[3]{m_t^2 m_l} = m_t K_1^{1/3} = 0,2257 m_0. \quad (7)$$

Концентрация электронов в L -зоне n_2 , описывается соотношением

$$n_2 = M \frac{8\pi}{3h^3} \left(2m_d^{(1)} kT \right)^{3/2} F_{3/2}(\eta - 3,35). \quad (8)$$

Здесь $M = 4$ — число эллипсоидов в L -долине; $F_{3/2}(\eta)$ — однопараметрический интеграл Ферми.

Интеграл ${}^0L_{3/2}(\eta, \beta)$ переходит в интеграл $F_{3/2}(\eta)$ при $\beta \rightarrow 0$, т. е. в том случае, когда непараболичностью зоны можно пренебречь. В формуле (8) в аргументе интеграла $F_{3/2}$ стоит $(\eta - 3,35)$, так как L -долина расположена выше Γ -долины по энергии на $3,35kT$.

В результате для $T = 295$ К формулы (3), (4) и (8) преобразуются к следующему виду:

$$n_1 = 2,376 \cdot 10^{17} \cdot {}^0L_0^{3/2}(\eta, 0,0349); \quad (9)$$

$$\frac{m_1}{m_0} = 0,0550 \frac{{}^0L_0^{3/2}(\eta, 0,0349)}{{}^0L_{-1}^{3/2}(\eta, 0,0349)}; \quad (10)$$

$$n_2 = 7,900 \cdot 10^{18} \cdot F_{3/2}(\eta - 3,35). \quad (11)$$

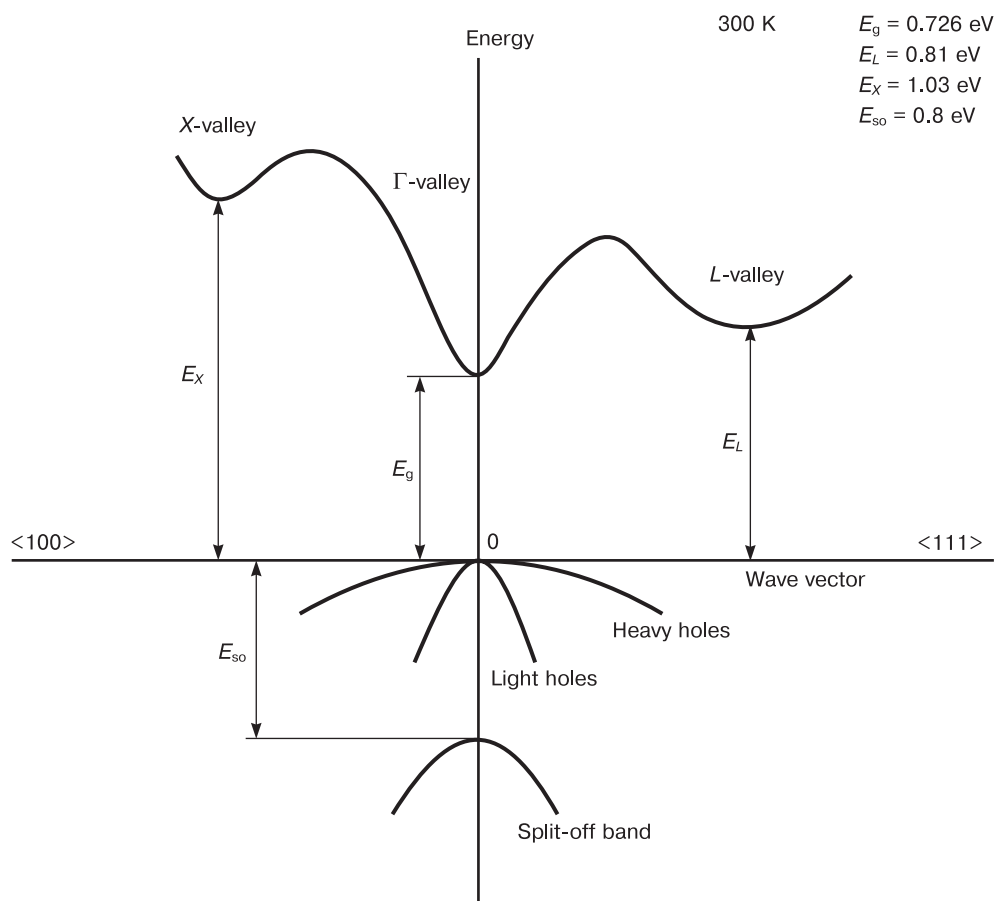


Рис. 1. Зонная структура GaSb [22]

Fig. 1. Band structure of GaSb [22]

Таблица 1 / Table 1

Расчетные значения параметров для $T = 295 \text{ K}$ Calculated parameters for $T = 295 \text{ K}$

η	${}^0L_0^{3/2}(\eta, 0,0349)$	${}^0L_{-1}^{3/2}(\eta, 0,0349)$	n_1, cm^{-3}	m_1/m_0	$F_{3/2}(\eta - 3,35)$	n_2, cm^{-3}
-4	0,02746	0,02341	$6,525 \cdot 10^{15}$	0,0645	$8,540 \cdot 10^{-4}$	$6,747 \cdot 10^{15}$
-3,5	0,04510	0,03843	$1,072 \cdot 10^{16}$	0,0646	$1,408 \cdot 10^{-3}$	$1,112 \cdot 10^{16}$
-3	0,07389	0,06293	$1,756 \cdot 10^{16}$	0,0646	$2,321 \cdot 10^{-3}$	$1,833 \cdot 10^{16}$
-2,5	0,1206	0,1026	$2,865 \cdot 10^{16}$	0,0646	$3,825 \cdot 10^{-3}$	$3,021 \cdot 10^{16}$
-2	0,1956	0,1662	$4,647 \cdot 10^{16}$	0,0647	$6,301 \cdot 10^{-3}$	$4,978 \cdot 10^{16}$
-1,5	0,3143	0,2665	$7,468 \cdot 10^{16}$	0,0649	$1,037 \cdot 10^{-2}$	$8,192 \cdot 10^{16}$
-1	0,4879	0,4209	$1,188 \cdot 10^{17}$	0,0651	$1,708 \cdot 10^{-2}$	$1,349 \cdot 10^{17}$
-0,5	0,7738	0,6512	$1,839 \cdot 10^{17}$	0,0654	$2,808 \cdot 10^{-2}$	$2,218 \cdot 10^{17}$
0	1,173	0,9805	$2,787 \cdot 10^{17}$	0,0658	$4,607 \cdot 10^{-2}$	$3,640 \cdot 10^{17}$
0,5	1,725	1,430	$4,098 \cdot 10^{17}$	0,0664	$7,537 \cdot 10^{-2}$	$5,954 \cdot 10^{17}$
1	2,455	2,012	$5,833 \cdot 10^{17}$	0,0671	0,1227	$9,693 \cdot 10^{17}$
1,5	3,379	2,732	$8,028 \cdot 10^{17}$	0,0680	0,1983	$1,566 \cdot 10^{18}$
2	4,506	3,588	$1,071 \cdot 10^{18}$	0,0691	0,3169	$2,504 \cdot 10^{18}$
3	7,378	5,669	$1,753 \cdot 10^{18}$	0,0716	0,7655	$6,047 \cdot 10^{18}$
4	11,07	8,178	$2,631 \cdot 10^{18}$	0,0745	1,653	$1,306 \cdot 10^{19}$

Далее, выполнив подстановку в формулы (9)—(11) значения η в диапазоне $(-4,0 \div +4,0)$ можно вычислить перечисленные выше параметры (табл. 1).

Как видно из табл. 1, значения n_2 всегда больше, чем n_1 , причем эта разница возрастает по мере увеличения значений приведенного уровня Ферми. Так, для $\eta = -4$, $n_1 \approx n_2$, тогда как для $\eta = 2$, $n_2/n_1 = 2,34$ (см. табл. 1). Иначе говоря, при $n_1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ большинство электронов проводимости сосредоточено в L -зоне.

Перейдем теперь к статистике электронов при температуре жидкого азота ($T = 77 \text{ К}$). Учитывая, что $\beta = kT/E_g = 0,00829$ и $\Delta E/kT = 13,3$, формулы (3), (4) и (8) можно преобразовать как

$$n_1 = 3,649 \cdot 10^{16} \cdot {}^0L_0^{3/2}(\eta, 0,00829); \quad (12)$$

$$\frac{m_1}{m_0} = 0,064 \frac{{}^0L_0^{3/2}(\eta, 0,00829)}{{}^0L_{-1}^{3/2}(\eta, 0,00829)}; \quad (13)$$

$$n_2 = 1,053 \cdot 10^{18} \cdot F_{3/2}(\eta - 13,3); \quad (14)$$

Результаты расчетов по формулам (12)—(14) представлены в табл. 2.

Значение $\eta = 13,3$ соответствует положению уровня Ферми у дна L -долины зоны проводимости.

Из табл. 2 видно, что, в отличие от $T = 295 \text{ К}$, n_1 всегда больше n_2 (электроны проводимости сосредоточены в основном в Γ -долине). И только для $n_1 \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ значения n_1 и n_2 оказываются одного порядка величины.

Обычно при расчетах значений концентрации и подвижности в n -GaSb используются следующие формулы (предполагается, что присутствуют электроны только одного типа):

$$\rho = (en\mu)^{-1}; \quad (15)$$

$$|R| = \frac{1}{ne}; \quad (16)$$

$$\mu = \frac{|R|}{\rho}. \quad (17)$$

Здесь ρ — удельное электрическое сопротивление, Ом $\cdot$ см; R — коэффициент Холла, $\text{см}^3/\text{Кл}$; μ — под-

вижность электронов, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ — заряд электрона (берется по абсолютной величине).

Такой подход справедлив в случае низких температур ($T = 77 \text{ К}$) и абсолютно неприменим для $T = 295 \text{ К}$, когда электроны проводимости сосредоточены в основном в L -долине (см. табл. 1). В этом случае (два типа электронов проводимости) вместо формулы (16) для коэффициента Холла должна быть использована более сложная формула:

$$|R| = \frac{1}{e} \frac{n_1\mu_1^2 + n_2\mu_2^2}{(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2}, \quad (18)$$

где μ_1 и μ_2 — подвижности электронов в Γ - и L -долинах соответственно.

Введя безразмерный параметр $b = \mu_1/\mu_2$, характеризующий отношение подвижностей электронов в Γ - и L -долинах зоны проводимости, формулу (18) можно преобразовать к виду

$$|R| = \frac{1}{e} \frac{n_1b^2 + n_2}{(n_1b + n_2)^2}. \quad (19)$$

Значения n_1 и n_2 связаны между собой (см. формулы (3) и (8)), но значение параметра b неизвестно. Иначе говоря, используя при расчетах для $T = 295 \text{ К}$ формулу (16) вместо правильной формулы (19), мы определяем некую «эффективную» концентрацию электронов, значение которой только по порядку величины совпадает с n_1 и n_2 .

Образцы и методы исследования

Исследовали образцы n -GaSb, вырезанные из слитков, полученных модернизированным методом Чохральского. Исходные компоненты Ga и Sb (чистотой 6N) вместе с легирующей примесью (Te) помещали в кварцевый фильтрующий тигель, который устанавливали в рабочий тигель ростовой камеры. Синтез соединения GaSb проводили в фильтрующем тигле в атмосфере протока водорода при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$. Затем осуществляли фильтрацию расплава в рабочий тигель, после чего температуру снижали до 714°C . Монокристалл выращивали на затравку, ориентированную в кристаллографическом направлении [100], после чего

Таблица 2 / Table 2

Расчетные значения параметров n -GaSb при $T = 77 \text{ К}$
Calculated parameters for n -GaSb at $T = 77 \text{ К}$

η	${}^0L_0^{3/2}(\eta, 0,00829)$	${}^0L_{-1}^{3/2}(\eta, 0,00829)$	$n_1, \text{см}^{-3}$	m_1/m_0	$F_{3/2}(\eta - 13,3)$	$n_2, \text{см}^{-3}$
2	3,927	3,702	$1,433 \cdot 10^{17}$	0,0648	$1,645 \cdot 10^{-5}$	$1,732 \cdot 10^{13}$
5	12,63	11,51	$4,609 \cdot 10^{17}$	0,0663	$3,303 \cdot 10^{-4}$	$3,478 \cdot 10^{14}$
8	25,58	22,39	$9,335 \cdot 10^{17}$	0,0690	$6,624 \cdot 10^{-3}$	$6,975 \cdot 10^{15}$
10	36,28	30,91	$1,324 \cdot 10^{18}$	0,0709	0,04840	$5,097 \cdot 10^{16}$
13,3	57,38	46,78	$2,094 \cdot 10^{18}$	0,0741	1,017	$1,071 \cdot 10^{18}$

Таблица 3 / Table 3

Результаты электрофизических измерений
Results of electrical measurements

№ п/п	d, мм	$\rho, 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$		$ R , \text{ см}^3/\text{Кл}$		$N = 1/ R e, 10^{17} \text{ см}^{-3}$		$\mu = R /\rho, 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$		n_{77}/n_{295}
		295 К	77 К	295 К	77 К	295 К	77 К	295 К	77 К	
1	0,55	6,20	2,02	18,1	10,4	3,45	6,01	2,9	5,2	1,74
2	1,99	5,26	1,72	14,9	8,66	4,19	7,23	2,8	5,0	1,65
3	0,45	4,56	1,36	13,9	8,41	4,50	7,43	3,1	6,2	1,65
4	2,12	4,75	1,51	13,6	8,07	4,60	7,74	2,9	5,3	1,68
5	0,50	3,04	0,913	8,10	5,89	7,72	10,6	2,7	6,5	1,37
6	0,94	3,16	0,953	7,47	5,11	8,37	12,2	2,4	5,4	1,46
7	1,36	2,32	0,717	6,09	4,83	10,3	12,9	2,6	6,7	1,25
8	2,04	1,71	0,568	4,46	4,07	14,0	15,4	2,6	7,2	1,10

отжигали в зоне нагревателя. Режим отжига подбирали экспериментально.

Для проведения электрофизических измерений от верха и низа цилиндрической части монокристалла отрезали контрольные пластины, которые затем шлифовали на порошке М14 и подвергали обработке в полирующем травителе для удаления нарушенного слоя. После этого из пластин вырезали образцы с линейными размерами 10—15 мм. Толщина образцов изменялась в пределах $d = 0,55 \div 2,04$ мм (см. табл. 3). Контакты припаивали с помощью флюса на плоскую поверхность образца; в качестве контактного материала использовали индий.

Два исследуемых образца размещали на противоположных сторонах двустороннего держателя; соединительные проволочки припаивали к соответствующим контактным площадкам держателя. Пенопластовый криостат, в который помещали держатель с образцами, располагался в зазоре между полюсами электромагнита. При заливке жидкого азота в криостат исследуемые образцы находились непосредственно в жидком азоте. Измерения проводили по стандартной четырехконтактной схеме (метод Ван-дер-Пау).

Значение удельного электрического сопротивления измеряли в отсутствие магнитного поля; при измерении эффекта Холла значение индукции магнитного поля составляло $B = 0,5$ Тл, а значение силы тока через образец — $I_{\text{обп}} = 200$ мА.

Результаты и их обсуждение

Результаты электрофизических измерений образцов n -GaSb при температуре $T = 295$ и 77 К представлены в табл. 3. Образцы расположены в порядке возрастания значений концентрации электронов при $T = 77$ К.

Как видно из табл. 3, значения $1/|R|e$, относящиеся к $T = 77$ К, всегда больше, чем аналогичные при $T = 295$ К, причем отношение n_{77}/n_{295} имеет тенденцию к убыванию при увеличении значений n_{77} . Выше уже упоминалось о том, что достоверными можно считать только данные, относящиеся к $T = 77$ К; корректно интерпретировать результаты при $T = 295$ К не представляется возможным.

Используя данные табл. 1 и 3, можно приблизительно оценить значения n_1 и n_2 при $T = 295$ К, если известно значение n_1 при $T = 77$ К. Так, для образца 7 (см. табл. 3) значение $n_{77} = 1,29 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а значение $n = 1/|R|e$ при $T = 295$ К составляет $1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Если считать, что и при $T = 295$ К значение n_1 останется таким же, то как видно из табл. 1, для $E_F/kT = +2$ $n_1 \approx 1,07 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а $n_2 \approx 2,50 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, $(n_1 + n_2)_{295} \approx 3,57 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что заведомо больше $n = 1/(Re)_{295} = 1,29 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, кажущееся увеличение концентрации электронов при охлаждении образца на самом деле не имеет места.

В работах [6, 7] анализировали зависимости проводимости и коэффициента Холла от температуры и давления. Экспериментальные данные обрабатывали исходя из теоретической модели, включающей ряд упрощений, которые вряд ли можно считать приемлемыми. Например, не учитывалась кейновская непараболичность Γ -зоны; эффективная масса электронов в этой зоне считалась не зависящей ни от температуры, ни от энергии и принималась равной $m_1 = 0,047m_0$, что заметно меньше расчетных значений, приведенных в табл. 1 и 2.

Кроме того, суммарную концентрацию электронов в Γ - и L -зонах также считали не зависящей от температуры и принимали равной концентрации введенной в образец донорной примеси N_D , которую полагали полностью ионизованной во всем рассма-

триваемом интервале температур [6, 7]. Даже если принять этот сомнительный тезис за основу, все равно остается не ясным, откуда же взять значение N_D . В работе [26] показано, что концентрация легирующего элемента в GaSb растет по мере содержания его в шихте лишь до определенного предела, после чего остается неизменной. Следовательно, для корректной интерпретации холловских данных необходимо знать концентрацию теллура в данном конкретном образце, чего авторы работ [6, 7] не делали. Отметим, что в работе [27] показано, что суммарная концентрация электронов не является постоянной величиной и зависит от температуры.

В итоге для отношения подвижностей было получено значение $b = 6$ для всего температурного интервала 77—300 К [6, 7]. Этот результат вряд ли можно считать достоверным, учитывая изложенные выше соображения. Наоборот, в работе [27] утверждается, что значение параметра b зависит от температуры и изменяется в пределах 5—21; в работе [28] приводится значение $b = 16,7$.

Отметим, что впервые значение $m_1 = 0,047m_0$, было получено авторами работы [5] для температур 1,5 и 4,2 К. В дальнейшем это или близкие к нему значения использовали многие авторы: от $0,039m_0$ [9] до $0,052m_0$ [8, 28]. При этом не принималась во внимание зависимость эффективной массы электронов в Γ -зоне от энергии и температуры. Расчеты по модели Кейна [23] (см. выше) дают совсем другие значения. Как видно из табл. 1 и 2, минимальное значение параметра m_1 составляет $0,0645m_0$ при $T = 295$ К и $0,0648m_0$ при $T = 77$ К, т. е. расчетные значения m_1 существенно превышают приведенные выше значения, полученные экспериментальным путем. Следовательно, изменяется и вся статистика свободных носителей заряда. Этот вопрос требует отдельного исследования.

В работе [29] для энергетического параметра

$$C = \frac{2m_0 P_{cv}^2}{3\hbar^2}, \text{ фигурирующего в теории Кейна [23],}$$

приводится значение $C = 20/3$ эВ, что соответствует значению $P_{cv} = 8,73 \cdot 10^{-8}$ эВ · см, которое близко

к значению $P_{cv} = 8,7 \cdot 10^{-8}$ эВ · см [25], выбранному нами для расчетов по формулам (3) и (4). Выше уже упоминалось, что значение параметра P_{cv} предполагается не зависящим ни от энергии, ни от температуры. С этим не согласны авторы работы [30], которые утверждают, что энергетический параметр C не является константой и для энергий 0,70—0,813 эВ изменяется в пределах 5,999—6,109, что в пересчете на параметр P_{cv} дает значения $(8,28—8,35) \cdot 10^{-8}$ эВ · см.

В дальнейшем мы планируем провести специальное исследование для определения значения параметра b для каждого конкретного образца при комнатной температуре путем сопоставления данных оптических и электрических измерений. Для этого будут использованы представленные в настоящей работе расчеты.

Заключение

Выполнены расчеты статистики электронов проводимости в Γ - (n_1) и L -долинах (n_2) зоны проводимости GaSb при 295 и 77 К.

Показано, что при $T = 295$ К концентрация электронов в L -долине превосходит аналогичную величину в Γ -долине. Следовательно, при анализе данных электрофизических измерений необходимо учитывать наличие электронов двух типов. Корректное определение значений n_1 и n_2 при этом невозможно.

Показано также, что при $T = 77$ К практически все электроны сосредоточены в Γ -зоне. Анализ холловских данных позволяет однозначно определить значения концентрации и подвижности электронов.

На серии образцов n -GaSb выполнены электрофизические измерения при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Проведена оценка значений концентрации электронов в Γ - и L -зонах при $T = 295$ К и показано, что кажущееся увеличение концентрации электронов при понижении температуры образца на самом деле не имеет места.

Библиографический список

1. Белогорохов А.И., Белов А.Г., Петрович П.Л., Рашевская Е.П. Определение концентрации свободных носителей заряда в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с учетом затухания плазменных колебаний. *Оптика и спектроскопия*. 1987; 63(6): 1293—1296.
2. Белогорохов А.И., Белогорохова Л.И., Белов А.Г., Рашевская Е.П. Плазменный резонанс свободных носителей заряда и оценка некоторых параметров зонной структуры материала $Cd_xHg_{1-x}Te$. *Физика и техника полупроводников*. 1991; 25(7): 1196—1203. <https://journals.ioffe.ru/articles/23491>
3. Югова Т.Г., Белов А.Г., Каневский В.Е., Кладова Е.И., Князев С.Н. Сравнение результатов оптических и

электрофизических измерений концентрации свободных электронов в образцах n -GaAs, легированных теллуром *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2021; 24(1): 27—33. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-1-27-33>

4. Yugova T.G., Belov A.G., Kanevskii V.E., Kladova E.I., Knyasev S.N., Parfent'eva I.B. Comparison between results of optical and electrical measurements of free electron concentration in n -InAs specimens. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(3): 79—84. <https://doi.org/10.3897/jmoem.7.3.76700>
5. Zwerdling S., Lax B., Button K.J., Roth L.M. Oscillatory magneto-absorption in gallium antimonide JA-1149.

Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1959; 9(3–4): 320—324.

6. Sagar A. Experimental investigation of conduction band of GaSb. *Physical Review Journals Archive*. 1960; 117(1): 93—100. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.93>

7. Strauss A.J. Electrical properties of *n*-type GaSb. *Physical Review Journals Archive*. 1961; 121(4): 1087—1090. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.121.1087>

8. Sun R.-Y., Becker W.M. Band inversion and transport properties of L minima in *n*-GaSb(Te). *Physical Review B*. 1974; 10: 3436—3450. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.3436>

9. Kourkoutas C.D., Bekris P.D., Papaioannou G.J., Euthymiou P.C. Transport parameters of *n*-type GaSb. *Solid State Communications*. 1984; 49(11): 1071—1075. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90426-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90426-5)

10. Johnson G.R., Cavenett B.C., Kerr T.M., Kirby P.B., Wood C.E.C. Optical, Hall and cyclotron resonance measurements of GaSb grown by molecular beam epitaxy. *Semiconductor Science and Technology*. 1988; 3(12): 1157—1165. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/3/12/002>

11. Lee M.E., Poole I., Truscott W.S., Cleverly I.R., Rohlfing D.M. A detailed Hall-effect analysis of sulfur-doped gallium antimonide grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 1990; 68(1): 131—137. <https://doi.org/10.1063/1.347098>

12. Chin V.W.L. Electron mobility in GaSb. *Solid-State Electronics*. 1995; 38(1): 59—67. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(94\)E0063-K](https://doi.org/10.1016/0038-1101(94)E0063-K)

13. Dmitriev A.P., Mikhailova M.P., Yassievich I.N. Impact ionization in $A^{III}B^V$ semiconductors in high electric fields. *Physica Status Solidi (b)*. 1987; 140: 9—37. <https://doi.org/10.1002/PSSB.2221400102>

14. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: МИСиС; 2003. 480 с.

15. Maslar J.E., Hurst W.S., Wang C.A. Spectroscopic determination of electron concentration in *n*-type GaAs. *Journal of Applied Physics*. 2008; 104(10): 103521—103527. <https://doi.org/10.1063/1.3021159>

16. Mitchel W.C., Elhamri S., Haugan H.J., Berney R., Shin Mou, Brown G.J. Electrical properties of *n*-type GaSb substrates and *p*-type GaSb buffer layers for InAs/InGaSb superlattice infrared detectors. *AIP Advances*. 2015; 5(9): 097219. <https://doi.org/10.1063/1.4932208>

17. Curran A., Gity F., Gocalinska A., Mura E., Nagle R.E., Schmidt M., Sheehan B., Pelucchi E., O'Dwyer C., Hurley P.K. High hole mobility polycrystalline GaSb thin films. *Crystals*. 2021; 11(11): 1348—1357. <https://doi.org/10.3390/cryst11111348>

18. Dutta P.S., Bhat H.L., Kumar V. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. *Journal of Applied Physics*. 1997; 81(9): 5821—5870. <https://doi.org/10.1063/1.3653561>

19. Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*. 2001; 89(11): 5815—5875. <https://doi.org/10.1063/1.1368156>

20. Куницын А.Е., Мильвидская А.Г., Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Свойства легированных теллуром монокристаллов антимонида галлия, выращенных из нестехиометрического расплава. *Физика и техника полупроводников*. 1997; 31(8): 947—949.

21. Хвостиков В.П., Сорокина С.В., Потапович Н.С., Хвостикова О.А., Власов А.С., Ракова Е.П., Андреев В.М. *Физика и техника полупроводников*. 2008; 42(10): 1198—1205.

22. New semiconductor materials. Biology systems. Characteristics and properties. Band structure and carrier concentration of gallium antimonide (GaSb). <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaSb/bandstr.html> (дата обращения: 20.03.2022).

23. Kane E.O. Band structure of indium antimonide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1957; 1(4): 249—261. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90013-6)

24. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS; под ред. Л.С. Стильбанса. М.: Наука; 1968. 384 с.

25. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III–V групп; пер. с англ. М.: Мир; 1967. 480 с.

26. Глазов В.М., Глаголева Н.Н., Грязева Н.Л. Концентрационная зависимость числа носителей заряда при простом и сложном легировании антимонида галлия и ее взаимосвязь с пределом растворимости. *Физика и техника полупроводников*. 1976; 10(5): 882—888.

27. Harland H.B., Woolley J.C. Conduction band of GaSb. *Canadian Journal of Physics*. 1966; 44(11): 2715—2728. <https://doi.org/10.1139/p66-221>

28. Becker W.M., Ramdas A.K., Fan H.Y. Energy band structure of gallium antimonide. *Journal of Applied Physics*. 1961; 32(10): 2094—2102. <https://doi.org/10.1063/1.1777023>

29. Wolf H.F. Semiconductors. NY, USA: Wiley-Interscience; 1971. 552 p.

30. Sharma A.C., Ravindra N.M., Auluck S., Srivastava V.K. Temperature-dependent effective masses in III–V compound semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*. 1983; 120(2): 715—721. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221200231>

References

1. Belogorokhov A.I., Belov A.G., Petrovitch P.L., Rashevskaya E.P. Determination of the concentration of free charge carriers in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ taking into account the damping of plasma oscillations. *Optics and Spectroscopy*. 1987; 63(6): 1293—1296. (In Russ.)

2. Belogorokhov A.I., Belogorokhova L.I., Belov A.G., Rashevskaya E.P. Plasma resonance of free charge carriers and estimation of some parameters of the band structure of the material $Cd_xHg_{1-x}Te$. *Semiconductors*. 1991; 25(7): 1196—1203. (In Russ.)

3. Yugova T.G., Belov A.G., Kanevskii V.E., Kladova E.I., Knyazev S.N. Comparison of the results of optical

and electrophysical measurements of free electron density in *n*-GaAs samples doped with tellurium. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(1): 27—33. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-1-27-33>

4. Yugova T.G., Belov A.G., Kanevskii V.E., Kladova E.I., Knyazev S.N., Parfent'eva I.B. Comparison between results of optical and electrical measurements of free electron concentration in *n*-InAs specimens. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(3): 79—84. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.3.76700>

5. Zwerdling S., Lax B., Button K.J., Roth L.M. Oscillatory magneto-absorption in gallium antimonide JA-1149. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1959; 9(3-4): 320—324.
6. Sagar A. Experimental investigation of conduction band of GaSb. *Physical Review Journals Archive*. 1960; 117(1): 93—100. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.93>
7. Strauss A.J. Electrical properties of *n*-type GaSb. *Physical Review Journals Archive*. 1961; 121(4): 1087—1090. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.121.1087>
8. Sun R.-Y., Becker W.M. Band inversion and transport properties of L minima in *n*-GaSb(Te). *Physical Review B*. 1974; 10: 3436—3450. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.3436>
9. Kourkoutas C.D., Bekris P.D., Papaioannou G.J., Euthymiou P.C. Transport parameters of *n*-type GaSb. *Solid State Communications*. 1984; 49(11): 1071—1075. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90426-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90426-5)
10. Johnson G.R., Cavenett B.C., Kerr T.M., Kirby P.B., Wood C.E.C. Optical, Hall and cyclotron resonance measurements of GaSb grown by molecular beam epitaxy. *Semiconductor Science and Technology*. 1988; 3(12): 1157—1165. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/3/12/002>
11. Lee M.E., Poole I., Truscott W.S., Cleverly I.R., Rohlfing D.M. A detailed Hall-effect analysis of sulfur-doped gallium antimonide grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 1990; 68(1): 131—137. <https://doi.org/10.1063/1.347098>
12. Chin V.W.L. Electron mobility in GaSb. *Solid-State Electronics*. 1995; 38(1): 59—67. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(94\)E0063-K](https://doi.org/10.1016/0038-1101(94)E0063-K)
13. Dmitriev A.P., Mikhailova M.P., Yassievich I.N. Impact ionization in $A^{III}B^V$ semiconductors in high electric fields. *Physica Status Solidi (b)*. 1987; 140: 9—37. <https://doi.org/10.1002/PSSB.2221400102>
14. Gorelik S.S., Dashevskii M.Ya. Materials science of semiconductors and dielectrics. Moscow: MISiS; 2003. 480 p. (In Russ.)
15. Maslar J.E., Hurst W.S., Wang C.A. Spectroscopic determination of electron concentration in *n*-type GaAs. *Journal of Applied Physics*. 2008; 104(10): 103521—103527. <https://doi.org/10.1063/1.3021159>
16. Mitchel W.C., Elhamri S., Haugan H.J., Berney R., Shin Mou, Brown G.J. Electrical properties of *n*-type GaSb substrates and *p*-type GaSb buffer layers for InAs/InGaSb superlattice infrared detectors. *AIP Advances*. 2015; 5(9): 097219. <https://doi.org/10.1063/1.4932208>
17. Curran A., Gity F., Gocalinska A., Mura E., Nagle R.E., Schmidt M., Sheehan B., Pelucchi E., O'Dwyer C., Hurley P.K. High hole mobility polycrystalline GaSb thin films. *Crystals*. 2021; 11(11): 1348—1357. <https://doi.org/10.3390/cryst11111348>
18. Dutta P.S., Bhat H.L., Kumar V. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. *Journal of Applied Physics*. 1997; 81(9): 5821—5870. <https://doi.org/10.1063/1.3653561>
19. Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*. 2001; 89(11): 5815—5875. <https://doi.org/10.1063/1.1368156>
20. Kunitsyn A.E., Chaldyshev V.V., Mil'vidskaya A.G., Mil'vidskii M.G. Properties of tellurium-doped gallium antimonide single crystals grown from nonstoichiometric melt. *Semiconductors*. 1997; 31(8): 806—808. (In Russ.)
21. Khvostikov V.P., Sorokina S.V., Potapovich N.S., Khvostikova O.A., Vlasov A.S., Rakova E.P., Andreev V.M. Examination of properties of epitaxial and bulk gallium antimonide. *Semiconductors*. 2008; 42(10): 1179—1186. (In Russ.)
22. New semiconductor materials. Biology systems. Characteristics and properties. Band structure and carrier concentration of gallium antimonide (GaSb). <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaSb/bandstr.html> (accessed on 20.03.2022).
23. Kane E.O. Band structure of indium antimonide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1957; 1(4): 249—261. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90013-6)
24. Stil'bans L.S., ed. Ravich Yu.I., Efimova B.A., Smirnov I.A. Methods for studying semiconductors as applied to lead chalcogenides PbTe, PbSe, PbS. Moscow: Nauka; 1968. 384 p. (In Russ.)
25. Madelung O. Physics of III-V compounds. J. Wiley; 1964. 409 p. (Russ. Transl.: Madelung O. Fizika poluprovodnikovykh soedinenii elementov III-V grupp. Moscow: Mir; 1967. 480 p.)
26. Glazov V.M., Glagoleva N.N., Gryazeva N.L. Concentration dependence of the number of charge carriers with simple and complex doping of gallium antimonide and its relationship with the solubility limit. *Semiconductors*. 1976; 10(5): 882—888. (In Russ.)
27. Harland H.B., Woolley J.C. Conduction band of GaSb. *Canadian Journal of Physics*. 1966; 44(11): 2715—2728. <https://doi.org/10.1139/p66-221>
28. Becker W.M., Ramdas A.K., Fan H.Y. Energy band structure of gallium antimonide. *Journal of Applied Physics*. 1961; 32(10): 2094—2102. <https://doi.org/10.1063/1.1777023>
29. Wolf H.F. Semiconductors. NY, USA: Wiley-Interscience; 1971. 552 p.
30. Sharma A.C., Ravindra N.M., Auluck S., Srivastava V.K. Temperature-dependent effective masses in III-V compound semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*. 1983; 120(2): 715—721. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221200231>

Информация об авторах / Information about the authors

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; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>; e-mail: parkh@rambler.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 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russian Federation; National University of Science and Technology MISiS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>; e-mail: parkh@rambler.ru

Белов Александр Георгиевич — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; e-mail: IADenisov@rosatom.ru

Молодцова Елена Владимировна — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2699-9524>; e-mail: evmol@bk.ru

Козлов Роман Юрьевич — начальник лаборатории; 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; e-mail: RYKozlov@rosatom.ru

Кормилицина Светлана Сергеевна — младший научный сотрудник; 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/0000-0002-2741-556X>; e-mail: kormilicina_0796@mail.ru

Журавлев Евгений Олегович — студент-практикант; 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

Aleksandr G. Belov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; e-mail: IADenisov@rosatom.ru

Elena V. Molodtsova — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2699-9524>; e-mail: evmol@bk.ru

Roman Yu. Kozlov — Head of the Laboratory; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; National University of Science and Technology MISIS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: RYKozlov@rosatom.ru

Svetlana S. Kormilitsina — Junior Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; National University of Science and Technology MISIS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2741-556X>; e-mail: kormilicina_0796@mail.ru

Evgeny O. Zhuravlev — Trainee Student; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2-1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; National University of Science and Technology MISIS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

Поступила в редакцию 17.11.2022; поступила после доработки 12.12.2022; принята к публикации 18.01.2023
Received 17 November 2022; Revised 12 December 2022; Accepted 18 January 2023

УДК 621.318

Усовершенствованная технология изготовления частотно–селективных электромагнитных экранов СВЧ–диапазона, содержащих спиралевидные элементы

© 2023 г. О. В. Бойправ¹✉, Н. В. Богуш¹

¹ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, д. 6., Минск, 220013, Республика Беларусь*

✉ Автор для переписки: smu@bsuir.by

Аннотация. Рассмотрена усовершенствованная технология изготовления частотно–селективных электромагнитных экранов. Усовершенствование этой технологии было обеспечено за счет включения в объем изготавливаемых экранов элементов в виде классических спиралей Архимеда, сформированных из фольгированных материалов, для обеспечения частотно–селективных свойств таких экранов и фиксирования указанных элементов в объеме изготавливаемых экранов путем термопрессования. Эти особенности обуславливают основное преимущество усовершенствованной технологии по сравнению с ее аналогами, а именно: более низкие временные затраты, требуемые для ее реализации. Усовершенствование технологии было реализовано по следующим двум направлениям: 1) установление параметров спиралевидных элементов, которым соответствуют максимальные значения потерь энергии взаимодействующего с ними электромагнитного излучения в СВЧ–диапазоне; 2) определение порядка расположения в объеме экранов спиралевидных элементов, которому соответствуют наименьшие значения коэффициентов передачи и отражения электромагнитного излучения в СВЧ–диапазоне этих экранов. Усовершенствование технологии, реализованное по первому направлению, базировалось на результатах анализа научных работ, посвященных математическому моделированию и исследованию характеристик передачи электромагнитного излучения в СВЧ–диапазоне плоских спиральных антенн. Усовершенствование, реализованное по второму направлению, базировалось на полученных экспериментальных данных. Были изготовлены экспериментальные образцы экранов, в объем которых включены ориентированные определенным образом спиралевидные элементы, а затем проведен сравнительный анализ характеристик передачи и отражения электромагнитного излучения в СВЧ–диапазоне таких экранов. Экраны, изготовленные в соответствии с предложенной усовершенствованной технологией, представляются перспективными для использования в целях защиты приборов электронной техники от воздействия электромагнитных помех.

Ключевые слова: алюминиевая фольга, усовершенствованная технология, частотно–селективный электромагнитный экран

Для цитирования: Бойправ О.В., Богуш Н.В. Усовершенствованная технология изготовления частотно–селективных электромагнитных экранов СВЧ–диапазона, содержащих спиралевидные элементы. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(1): 46—55. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-46-55>

Improved technology for manufacturing frequency–selective electromagnetic shields of the microwave range containing spiral elements

O. V. Boiprav¹✉, N. V. Bogush¹

¹ *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Brovki Str., Minsk 220013, Republic of Belarus*

✉ *Corresponding author: smu@bsuir.by*

Abstract. The results of substantiation of the improved technology for manufacturing of the frequency–selective electromagnetic shields are presented. The improvement of this technology was ensured by the following: 1) the inclusion of elements in the form of classical Archimedes spirals, formed from foil materials, into the volume of manufactured shields to ensure the frequency–selective properties of such shields; 2) fixing the specified elements in the volume of manufactured shields by thermal pressing. The indicated features determine the main advantage of the improved technology in comparison with its analogues — lower time costs required for its implementation. The substantiation of the improved technology was implemented in the following areas: 1) setting the parameters of Spiral elements, which correspond to the maximum values of energy losses of the electromagnetic radiation interacting with them in the microwave range; 2) determination of the order of arrangement of spiral elements in the volume of the screens, which corresponds to the lowest values of electromagnetic radiation transmission and reflection coefficients in the microwave range of these shields. The substantiation implemented in the first of the indicated directions was based on the results of the analysis of the content of scientific works devoted to mathematical modeling and the study of the electromagnetic radiation of the transmission characteristics of flat spiral antennas in the microwave range. The substantiation implemented in the second of the indicated directions was based on the manufacture of experimental samples of the shields, the volume of which includes spiral elements oriented in a certain way, and further obtaining and comparative analysis of electromagnetic radiation transmission and reflection characteristics in the microwave range of these shields. Shields manufactured in accordance with substantiated improved technology seem to be promising for use in order to protect electronic devices from the effects of electromagnetic interference.

Keywords: aluminum foil, improved technology, frequency selective electromagnetic shield

For citation: Boiprav O.V., Bogush N.V. Improved technology for manufacturing frequency–selective electromagnetic shields of the microwave range containing spiral elements. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(1): 46–55. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-46-55>

Введение

Основными направлениями применения частотно–селективных электромагнитных экранов СВЧ–диапазона в настоящее время являются следующие:

- разработка радиоизмерительных приборов (на основе частотно–селективных электромагнитных экранов создаются калибровочные образцы [1, 2]);

- защита приборов электронной техники от воздействия помех, значения частоты которых известны точно [3–8].

Частотно–селективные электромагнитные экраны СВЧ–диапазона изготавливаются одним из следующих способов.

1. Вырезание или выдавливание в подложках, изготовленных из электропроводящих материалов, отверстий (щелей) таким образом, чтобы последние были размещены с одинаковым шагом и характеризовались одинаковыми формой и размерами [9, 10].

2. Упорядоченное размещение и закрепление в объеме диэлектрических матриц элементов, полученных на основе электропроводных материалов и характеризующихся определенными (в большинстве случаев, одинаковыми) формой и размерами [11–13]. Получение таких элементов реализуется, как правило, с помощью методов фрезерования, лазерной резки, водоструйной резки [14].

3. 3D–печать с помощью металлосодержащих композиционных материалов элементов, которые

характеризуются определенными (в основном, одинаковыми) формой и размерами, на поверхности подложек, являющихся диэлектриками [15, 16].

Экраны, изготовленные в соответствии с первой из указанных технологий, принято называть экранами щелевого типа, а экраны, изготовленные в соответствии со второй и третьей из указанных технологий — экранами проволочного типа [17].

Экраны проволочного типа в настоящее время изготавливаются и применяются чаще, чем экраны щелевого типа, что подтверждается большим объемом опубликованных за последние пять лет научных работ, посвященных разработке технологий изготовления и исследованию свойств таких экранов, по сравнению с объемом опубликованных научных работ, в которых рассматриваются электромагнитные экраны щелевого типа. Скорее всего, большие объемы производства и более частое применение экранов проволочного типа по сравнению с экранами щелевого типа обусловлены тем, что себестоимость первых ниже себестоимости вторых. Однако следует отметить, что для экранов проволочного типа временные затраты для реализации технологий их изготовления, как правило, больше, чем для экранов щелевого типа, что обусловлено наличием в рамках первых из названных технологий этапа, связанного с обеспечением формовки и (или) затвердевания диэлектрических матриц.

Элементы, на основе которых в настоящее время чаще всего изготавливаются частотно-селективные электромагнитные экраны проволочного типа, характеризуются одной из следующих форм: линия, треугольник, круг, квадрат, прямоугольник, крест [18—23]. В работе [24] определено, что для изготовления таких экранов представляется перспективным использование элементов, являющихся аналогами спиральных антенн. В работе [25] представлены результаты разработки и исследования частотно-селективных электромагнитных экранов проволочного типа, содержащих элементы в форме спирали Ферма, являющейся разновидностью спирали Архимеда.

Исследование, результаты которого представлены ниже, было направлено на усовершенствование технологий изготовления частотно-селективных электромагнитных экранов проволочного типа в целом и на развитие исследований, результаты которых представлены в работах [24, 25], в частности.

Цель работы — усовершенствование по сравнению с аналогами технологии изготовления частотно-селективных электромагнитных экранов СВЧ-диапазона, содержащих элементы в виде классической спирали Архимеда. Усовершенствование этой технологии предполагалось обеспечить за счет снижения временных затрат, требуемых для ее реализации.

Для достижения цели исследования необходимо было решить следующие задачи:

- выбрать параметры спиралевидных элементов для частотно-селективных электромагнитных экранов СВЧ-диапазона;
- выбрать вспомогательные материалы и оборудование, необходимые для реализации усовершенствованной технологии;
- выполнить документирование усовершенствованной технологии изготовления частотно-селективных электромагнитных экранов СВЧ-диапазона, содержащих спиралевидные элементы;
- изготовить в лабораторных условиях в соответствии с задокументированной технологией экспериментальные образцы частотно-селективных электромагнитных экранов СВЧ-диапазона, содержащих спиралевидные элементы и отличающихся друг от друга расположением последних;
- получить для экспериментальных образцов характеристики передачи и отражения электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне и провести их сравнительный анализ.

Экспериментальная часть

При решении первой из задач в ходе достижения цели исследования использовали результаты анализа параметров антенны в виде спирали Архимеда, представленные в работе [26]. В соответствии с этими результатами, в такой антенне наибольшие потери энергии электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне наблюдаются при выполнении совокупности следующих условий [26]:

- длина наименьшего витка пропорционально сопоставима с длиной электромагнитной волны (минимальным значением длины электромагнитной волны) на рабочей частоте (в рабочем диапазоне частот) антенны;
- количество витков — 2;
- значения толщины проводника W , на основе которого изготовлена антенна, и расстояния между ее витками S (рис. 1) связаны следующим соотношением:

$$\frac{W}{W+S} = 0,167.$$

Для решения второй из задач было предложено в качестве диэлектрической матрицы (т. е. вспомогательного материала) для изготовления частотно-селективных электромагнитных экранов проволочного типа использовать синтетический нетканый материал. При этом фиксирование элементов, полученных на основе электропроводных материалов и характеризующихся одинаковыми формой и размерами, реализовывали с использованием термопресса при температуре, не превышающей температуру плавления синтетического

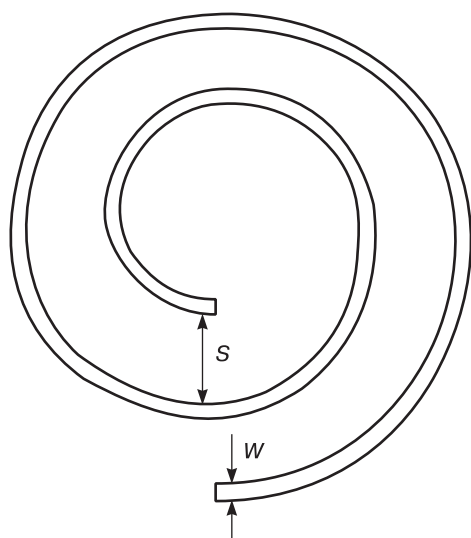


Рис. 1. Схематическое изображение спиралевидного элемента: S — расстояние между витками; W — толщина проводника

Fig. 1. Schematic representation of a spiral element: S is the distance between the turns; W is the conductor thickness

нетканого материала ($\sim 250^\circ\text{C}$), а также температуру плавления материала, на основе которого изготовлены указанные элементы.

По результатам решения третьей из задач была задокументирована усовершенствованная технология изготовления частотно-селективных электромагнитных экранов СВЧ-диапазона, содержащих спиралевидные элементы. Эта технология включает в себя следующие этапы.

Этап 1. Вырезание из рулона радиопрозрачного синтетического нетканого волокнистого материала одинаковых фрагментов с учетом следующих условий:

- форма и размеры фрагментов должны совпадать с формой и размерами изготавливаемых электромагнитных экранов;
- количество фрагментов должно превышать в 2 раза количество изготавливаемых электромагнитных экранов.

Этап 2. Изготовление на основе электропроводных материалов спиралевидных элементов с учетом условий, установленных при решении первой из задач.

Этап 3. Расположение изготовленных спиралевидных элементов на поверхностях фрагментов синтетического нетканого материала с учетом следующих условий:

- должна использоваться половина фрагментов синтетического нетканого материала, полученных в результате реализации этапа 1;
- спиралевидные элементы должны размещаться с шагом, не превышающим длину электромагнитной волны (минимальное значение длины электромагнитной волны) на рабочей частоте (в рабочем диапазоне частот) изготавливаемых электромагнитных экранов;

Этап 4. Расположение поверх каждого из фрагментов, полученных в результате реализации этапа 3, по одному из фрагментов, полученных в результате реализации этапа 1.

Этап 5. Выдерживание полученных в результате реализации этапов 1–4 конструкций в термопрессе при условиях, определенных по результатам решения второй из задач в ходе достижения цели исследования.

По результатам решения четвертой из задач в ходе достижения цели исследования в соответствии с разработанной усовершенствованной технологией были изготовлены четыре типа (I–IV) экспериментальных образцов частотно-селективных электромагнитных экранов СВЧ-диапазона. Экспериментальные образцы каждого из четырех типов отличались ориентацией спиралевидных элементов, включенных в их объем. Спиралевидные элементы, включенные в объем образцов I типа, относительно фронта распространения электромагнитного излучения в плоскости XOY были ориентированы так, как показано на рис. 2, а, а спиралевидные элементы, включенные в объем образцов II, III и IV типа — так, как показано на рис. 2, б—г соответственно.

Для решения задачи по экспериментальному обоснованию разработанной усовершенствованной технологии были выбраны следующие параметры спиралевидных элементов для частотно-селективных электромагнитных экранов СВЧ-диапазона: длина наименьшего витка составляла 4,7 см,

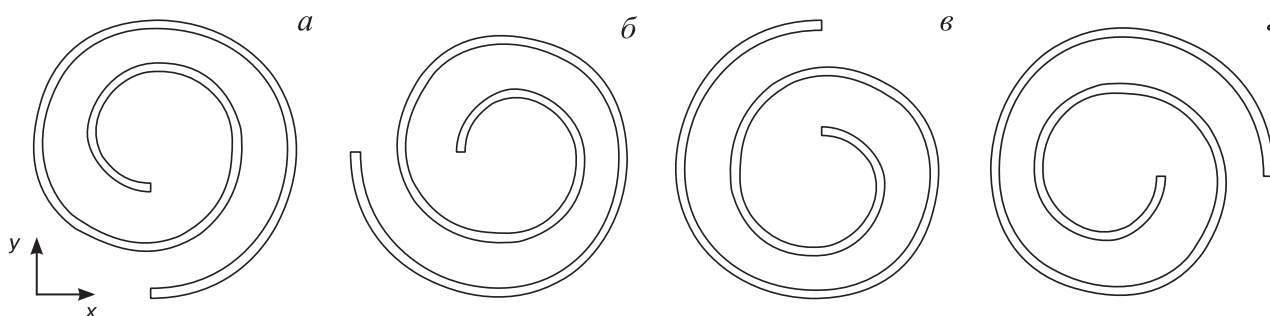


Рис. 2. Схематическое изображение одного из спиралевидных элементов, включенных в объем образцов I (а), II (б), III (в) и IV (г) типа

Fig. 2. Schematic representation of one of the helical elements included in the volume of samples of types I (a), II (б), III (в) and IV (г)

его радиус R_1 — 0,75 см, радиус спирали — 2,25 см, $W = 0,3$ см, $S = 1,5$ см. Спиралевидные элементы были сформированы в лабораторных условиях на основе фрагментов алюминиевой фольги в виде полос. Причем каждый из этих фрагментов формировался в углублениях специально разработанной пластины-трафарета, форма которых повторяла форму спирали Архимеда.

Выбор алюминиевой фольги для формирования спиралевидных элементов обусловлен ее высокой гибкостью по сравнению с другими листовыми металлосодержащими материалами, а также с металлосодержащими материалами проволоочного типа. За счет этого свойства временные затраты на формирование в лабораторных условиях с помощью пластины-трафарета спиралевидных элементов на основе алюминиевой фольги ниже, чем временные затраты на формирование аналогичных элементов на основе других указанных выше металлосодержащих материалов.

На рис. 3 представлен внешний вид одного из изготовленных элементов.

На рис. 4 представлен внешний вид фрагмента поверхности образца I типа.

Измерения значений коэффициентов передачи и отражения электромагнитного излучения изготовленных образцов проводили с помощью установки, в состав которой входили следующие устройства: панорамный измеритель коэффициентов отражения и передачи SNA 0.01–18, коаксиальные волноводы, две рупорные антенны П6–23М и короткий замыкатель. При измерении значений коэффициента передачи электромагнитного излучения образцов использовали все перечисленные устройства, за исключением короткого замыкателя, а при измерении значений коэффициента отражения электромагнитного излучения — все перечисленные выше устройства за исключением одной рупорной антенны.

Перед проведением измерений коэффициентов отражения и передачи выполнялась калибровка установки. Калибровку выполняли для того, чтобы учесть влияние затухания электромагнитного излучения в антенном тракте и коаксиальных волноводах установки на значения измеряемых с ее помощью параметров.

Для проведения калибровки установки перед измерением значений коэффициента передачи электромагнитного излучения образцов располагали друг напротив друга передающую и приемную антенны, подключенные к панорамному измерителю коэффициентов отражения и передачи SNA 0.01–18.

Для проведения калибровки установки перед измерением значений коэффициента отражения электромагнитного излучения образцов перед передающей антенной, подключенной к панорам-



Рис. 3. Внешний вид одного из спиралевидных элементов, включенных в объем образцов I типа

Fig. 3. Appearance of one of the helical elements included in the volume of type I sample

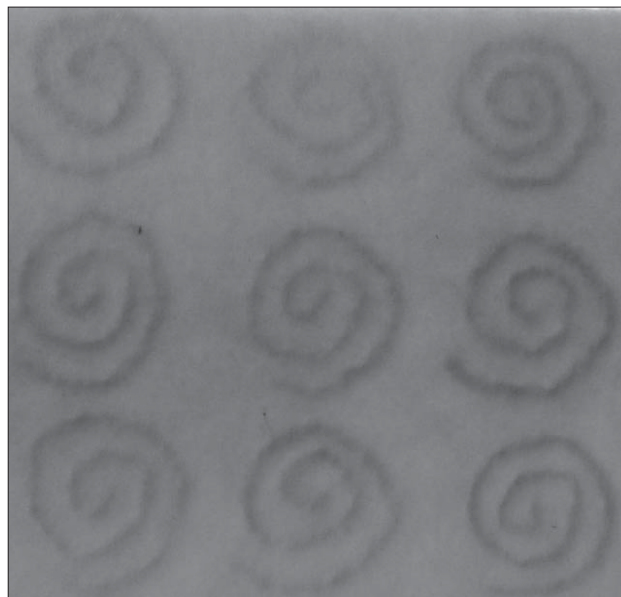


Рис. 4. Внешний вид фрагмента поверхности образца I типа

Fig. 4. Appearance of a fragment of the surface of a sample of type I

ному измерителю коэффициентов отражения и передачи SNA 0.01–18, устанавливали короткий замыкатель в виде плоской металлической подложки, выполненной из меди.

Измерения коэффициента отражения электромагнитного излучения изготовленных образцов проводили в режиме короткого замыкания (образец располагался между передающей антенной и плоской металлической подложкой, выполненной из меди). На основе результатов таких измерений на практике оценивается целесообразность ис-

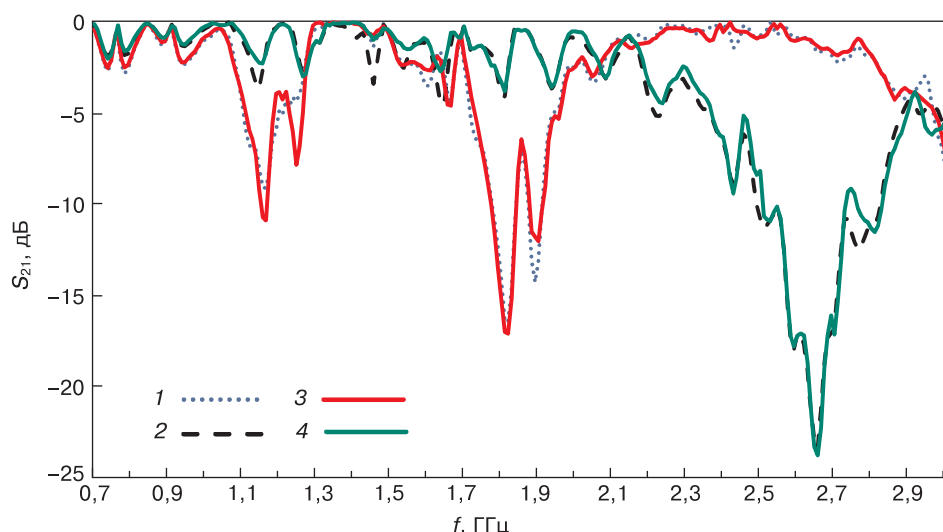


Рис. 5. Частотные зависимости коэффициента передачи электромагнитного излучения в диапазоне 0,7—3,0 ГГц образцов различного типа:

1—4 — образцы I—IV типа соответственно

Fig. 5. Frequency dependences of the transmission coefficient of electromagnetic radiation in the range of 0.7—3.0 GHz for samples of types I, II, III, and IV (curves 1, 2, 3, and 4, respectively)

пользования экранов в целях снижения уровня пассивных электромагнитных помех, возникающих ввиду отражения электромагнитного излучения приборов электронной техники от металлических объектов и, как следствие, перенаправления этого излучения в точку расположения указанных приборов. Пассивные помехи могут оказывать влияние на работоспособность приборов электронной техники практически в той же степени, что и активные помехи (т. е. помехи, источники которых расположены вблизи приборов электронной техники).

Размер каждого из изготовленных экспериментальных образцов составлял 30×40 см² и был обусловлен размерами фланцев антенн, входивших в состав установки, использованной для измерения значений коэффициентов отражения и передачи электромагнитного излучения этих образцов.

Измерения коэффициентов передачи и отражения электромагнитного излучения проводили в диапазоне частот 0,7—3,0 ГГц. Это обусловлено тем, что длины витков спиралевидных элементов, включенных в объем изготовленных в соответствии с разработанной технологией образцов, сопоставимы с длинами электромагнитных волн в указанном диапазоне частот.

Результаты и их обсуждение

На рис. 5 представлены частотные зависимости коэффициента передачи электромагнитного излучения в диапазоне 0,7—3,0 ГГц изготовленных в соответствии с разработанной технологией образцов.

Из рис. 5 видно, что частотная зависимость коэффициента передачи электромагнитного из-

лучения в диапазоне 0,7—3,0 ГГц образца I типа практически совпадает с аналогичной зависимостью для образца III типа. Это связано с тем, что электромагнитные волны, взаимодействующие с образцом I типа и пересекающие его поверхность в точках y_1, y_2, y_3 (рис. 6, а) характеризуются той же фазой, что и электромагнитные волны, взаимодействующие с образцом III типа и пересекающие его поверхность в точках y_1^*, y_2^*, y_3^* (рис. 6, б).

Та же самая особенность характерна для частотных зависимостей коэффициента передачи электромагнитного излучения в диапазоне 0,7—3,0 ГГц для образцов II и IV типа. Это обусловлено тем, что электромагнитные волны, взаимодействующие с образцом II типа и пересекающие его поверхность в точках x_1, x_2, x_3 (рис. 6, в), характеризуются той же фазой, что и электромагнитные волны, взаимодействующие с образцом IV типа и пересекающие его поверхность в точках x_1^*, x_2^*, x_3^* (рис. 6, г).

Значения коэффициента передачи электромагнитного излучения в диапазоне частот 0,7—3,0 ГГц образцов I и III типа изменяются в пределах от -0,1 до -17,0 дБ, а образцов II и IV типа — от -0,1 до -23,0 дБ. Более низкие значения коэффициента передачи электромагнитного излучения образцов II и IV типа по сравнению с образцами I и III типа могут быть обусловлены тем, что амплитуда взаимодействующих с образцами II и IV типа электромагнитных волн в точках x_1, x_2, x_3 (x_1^*, x_2^*, x_3^*) ниже, чем амплитуда взаимодействующих с образцами I и III типа электромагнитных волн в точках y_1, y_2, y_3 (y_1^*, y_2^*, y_3^*). Это, в свою очередь, обусловлено различием в фазах электромагнитных волн в точках x_1, x_2, x_3 (x_1^*, x_2^*, x_3^*) и точках y_1, y_2, y_3 (y_1^*, y_2^*, y_3^*).

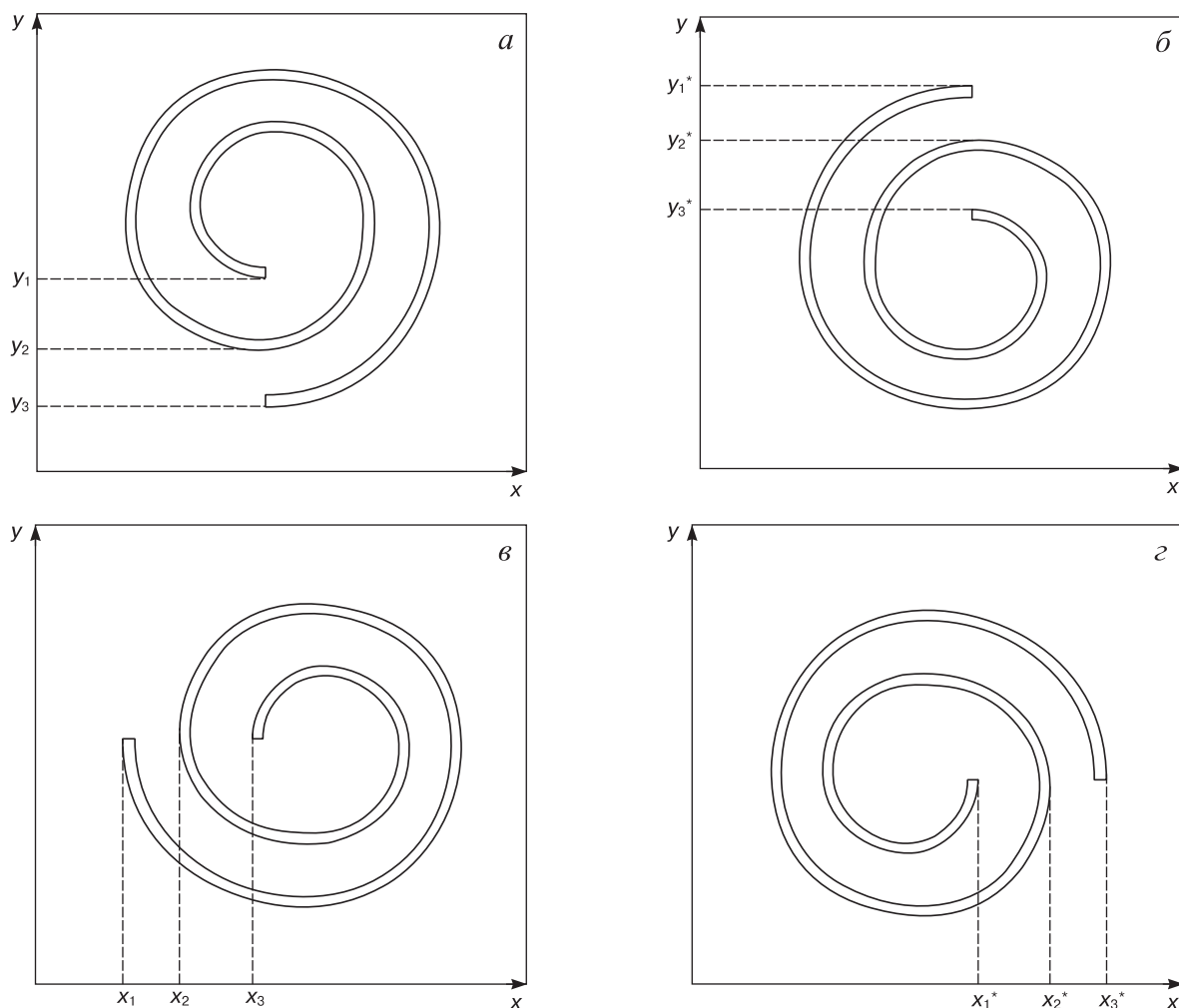


Рис. 6. Расположения и обозначения точек начала и окончания витков спиралевидных элементов, включенных в объем образцов I (а), III (б), II (в) и IV (г) типа

Fig. 6. Locations and designations of the start and end points of the turns of helical elements included in the volume of samples of types I (a), III (б), II (в) and IV (г)

Для образцов I и III типа характерны две рабочие полосы частот: 1,1—1,3 ГГц (резонансная частота — 1,15 ГГц) и 1,7—2,0 ГГц (резонансная частота — 1,8 ГГц). Это может быть обусловлено совокупностью следующих особенностей:

- длина электромагнитных волн на указанных резонансных частотах кратна значениям расстояния от центров витков спиралевидных элементов, включенных в объем образцов I и III типа до точек y_3 (y_3^*) и y_1 (y_1^*) соответственно;

- амплитуда взаимодействующих с образцами I и III типа электромагнитных волн в точках y_3 (y_3^*) и y_1 (y_1^*) является максимальной.

Для образцов II и IV типа характерна одна рабочая полоса частот: 2,3—3,0 ГГц (резонансная частота — 2,65 ГГц). Это может быть обусловлено совокупностью следующих особенностей:

- длина электромагнитных волн на указанной резонансной частоте кратна значениям расстояния от центров витков спиралевидных элементов, включенных в объем образцов II и IV типа, до точек x_2 (x_2^*);

- амплитуда взаимодействующих с образцами II и IV типа электромагнитных волн в точках x_2 (x_2^*) является максимальной.

С учетом изложенных результатов было определено, что значения частот $f_{\text{рез}}$, которым соответствуют наименьшие значения коэффициента передачи электромагнитного излучения экранов, изготовленных, согласно предложенной технологии, могут быть определены на основе следующих соотношений:

- если включенные в объем экранов спиралевидные элементы ориентированы так, как показано на рис. 2, а и в,

$$f_{\text{рез}i} = \frac{S + R_1(i-1)}{8}, \text{ где } i = \{0, 1\},$$

- если включенные в объем экранов спиралевидные элементы ориентированы так, как показано на рис. 2, б и г,

$$f_{\text{рез}} = \frac{S + 2R_1}{8}.$$

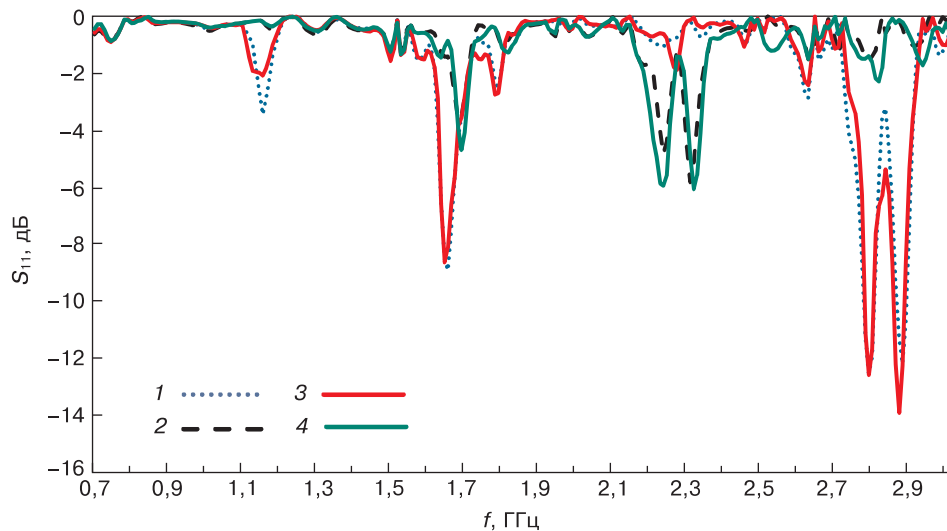


Рис. 7. Частотные зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне 0,7—3,0 ГГц образцов различного типа:
1—4 — образцы I—IV типа соответственно

Fig. 7. Frequency dependences of the reflection coefficient of electromagnetic radiation in the range of 0.7—3.0 GHz for samples of types I, II, III, and IV (curves 1, 2, 3, and 4, respectively)

Следует отметить, что значения коэффициента передачи электромагнитного излучения экранов, изготовленных, согласно предложенной технологии, сопоставимы со значениями коэффициента передачи электромагнитного излучения рассмотренных в работе [25] экранов, в объем которых включены элементы в виде спиралей Ферма. Исходя из этого, можно заключить, что изменение вида спиралевидных элементов (спирали Ферма → спирали Архимеда), включаемых в объем электромагнитных экранов, не оказывает существенного влияния на эффективность последних. При этом продолжительность процесса формирования элементов в виде классических спиралей Архимеда ниже продолжительности процесса формирования элементов в виде спиралей Ферма.

На рис. 7 представлены частотные зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне 0,7—3,0 ГГц изготовленных в соответствии с разработанной технологией образцов.

Из рис. 7 видно, что характер частотной зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне 0,7—3,0 ГГц изготовленных образцов аналогичен тому, что наблюдали для частотных зависимостей коэффициента передачи электромагнитного излучения. Причины таких особенностей те же, что и причины совпадения частотных зависимостей коэффициента передачи электромагнитного излучения образцов, рассмотренные выше.

Значения коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне частот 0,7—17,0 ГГц образцов I и III типа, измеренные в режиме короткого замыкания, изменяются в пределах от -0,1 до -15,0 дБ, а образцов II и IV типа — от -0,1

до -6,0 дБ. Более низкие значения коэффициента отражения электромагнитного излучения образцов I и III типа по сравнению с образцами II и IV типа могут быть обусловлены следующей причиной. Амплитуда электромагнитных волн, отраженных от металлической подложки, используемой в ходе проведения измерений коэффициента отражения электромагнитного излучения в режиме короткого замыкания, и взаимодействующих с образцами I и III типа в точках x_1, x_2, x_3 (x_1^*, x_2^*, x_3^*) выше, чем амплитуда аналогичных волн, взаимодействующих с образцами II и IV типа в точках y_1, y_2, y_3 (y_1^*, y_2^*, y_3^*).

Рассматриваемые частотные зависимости также, как и частотные зависимости коэффициента передачи электромагнитного излучения (см. рис. 5), носят резонансный характер. Точки минимума (т. е. резонансные частоты) частотных зависимостей коэффициента отражения электромагнитного излучения образцов I и III типа — 1,15, 1,65, 1,8, 2,65, 2,75 и 2,85 ГГц, а частотных зависимостей коэффициента отражения электромагнитного излучения образцов II и IV типа — 1,7, 2,25 и 2,35 ГГц. Большое количество точек минимума на рассмотренных частотных зависимостях по сравнению с частотными зависимостями коэффициента передачи электромагнитного излучения исследованных образцов обусловлено совокупностью следующих особенностей:

- при измерениях в режиме короткого замыкания отраженные электромагнитные волны формируются как в результате отражения от поверхности образца падающих электромагнитных волн, так и в результате отражения от металлической подложки электромагнитных волн, прошедших через его толщю;

– в точке расположения измерительной антенны фаза электромагнитных волн, отраженных от поверхности образца, отличается от фазы электромагнитных волн, отраженных от металлической подложки; значения этих фаз зависят от частоты электромагнитных волн.

Заключение

Путем изменения расположения спиралевидных элементов в объеме электромагнитных экранов, изготавливаемых согласно обоснованной усовершенствованной технологии, можно обеспечивать требуемые значения коэффициента передачи электромагнитного излучения, а также резонансных частот для таких экранов. Наименьшие значения коэффициента передачи электромагнитного излучения для электромагнитных экранов, изготовленных, согласно усовершенствованной технологии, могут быть обеспечены в случае, когда включенные в объем таких экранов спиралевидные элементы ориентированы так, как показано на рис. 2, а и в. Такие электромагнитные экраны представляются перспективными для использования в целях защиты приборов электронной техники от воздействия электромагнитных помех, значения частоты которых известны точно.

Значения коэффициента передачи электромагнитного излучения экранов, изготовленных по усовершенствованной технологии, сопоставимы со значениями коэффициента передачи электромагнитного излучения экранов, изготовленных по технологиям, являющимся ее аналогами [19—23, 25]. При этом временные затраты, необходимые для изготовления таких экранов ниже, чем в временные затраты, необходимые для изготовления экранов по технологиям-аналогам [19—23, 25].

За счет включения в структуру электромаг-

нитных экранов, изготовленных согласно усовершенствованной технологии, металлических листовых материалов (например, листов фольгированного материала) можно получать конструкции, значения коэффициента отражения электромагнитного излучения которых составляют менее $-10,0$ дБ за счет взаимодействия в противофазе электромагнитных волн, отраженных от спиралевидных элементов, включенных в объем таких конструкций, и электромагнитных волн, отраженных от поверхности металлических листовых материалов. Значения коэффициента передачи электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне таких конструкций может достигать $-50,0$ дБ за счет обеспечения ослабления энергии электромагнитного излучения включенными в их структуру металлическими листовыми материалами. Такие конструкции представляются перспективными для использования в целях защиты приборов электронной техники от пассивных электромагнитных помех.

Следует отметить, что при серийном производстве электромагнитных экранов в соответствии с предложенной усовершенствованной технологией целесообразно формировать спиралевидные элементы, предназначенные для включения в объем таких экранов, путем фрезерования твердотельного фольгированного материала (например, текстолита) с помощью станка с числовым программным управлением.

Также следует отметить, что заложенный в основу обоснованной усовершенствованной технологии метод термопрессования фрагментов радиопрозрачного синтетического нетканого волокнистого материала может быть использован для изготовления частотно-селективных электромагнитных экранов проволочного типа на основе элементов, характеризующихся не только спиралевидной, но и любой другой формой.

Библиографический список / References

1. Semenikhina D.V., Semenikhin A.I., Yukhanov Y.V. Effect of frequency selective shield of semielliptical shape on the characteristics of antenna array. *Proc. of Inter. conf. on computer information systems and industrial applications (CISIA 2015)*. 28—29 June 2015. Bangkok, Thailand. Atlantis Press; 2015. P. 107—109. <https://doi.org/10.2991/cisia-15.2015.28>
2. Singh A., Singh C. Quad-band FSS for electromagnetic shielding. *International Journal of Computer Communication and Informatics*. 2021; 3(1): 1—14. <https://doi.org/10.34256/ijcci2111>
3. Silva M.W.B., Junqueira C.C.M., Culhaoglu A.E., Kemptner E. Frequency selective smart shield design for wireless signals. *Proc. 9th European conf. on antennas and propagation (EuCAP2015)*. 12—17 April 2015. Lisbon, Portugal. <https://ieeexplore.ieee.org/document/7228738>
4. Koohestani M., Perdriau R., Ramdani M., Carlsson J. Frequency selective surfaces for electromagnetic shielding of pocket-sized transceivers. *IEEE Transactions on Electro-*
5. *magnetic Compatibility*. 2020; 62(6): 2785—2792. <https://doi.org/10.1109/temc.2020.2999635>
6. Mayouf A.T., Sayidmarie K.H., Mohammed Ali Y.E. A Dual stopband frequency selective surface for mobile shielding applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021; 1152(1): 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1152/1/012008>
7. Khoshniat A., Abhari R. Suppression of radiated electromagnetic emissions using absorbing frequency selective surfaces. *2017 IEEE 26th Conference on Electrical Performance of Electronic Packaging and Systems (EPEPS)*; 2017. P. 1—3. <https://doi.org/10.1109/EPEPS.2017.8329705>
8. Perotoni M.B., Andrade L.A., Junqueira C. Design, prototyping and measurement of a cascaded 6-GHz fre-

quency selective surface array. *Journal of Aerospace Technology and Management*. 2016; 8(2): 137—142. <https://doi.org/10.5028/jatm.v8i2.629>

9. Hussein M., Zhou J., Huang Y., Al-Juboori B. A low-profile miniaturized second-order bandpass frequency selective surface. *IEEE Antennas Wireless Propagation Letters*. 2017; 16: 2791—2794. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2017.2746266>

10. De Siqueira Campos A.L.P., Maniçoba R.H.C., d'Assunção A.G. Investigation of enhancement band using double screen frequency selective surfaces with Koch fractal geometry at millimeter wave range. *Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*. 2010; 31(12): 1503—1511. <https://doi.org/10.1007/s10762-010-9735-8>

11. Liu P., Yang S., Jain A., Wang Q., Jiang H., Song J., Koschny T., Soukoulis C.M., Dong L. Tunable meta-atom using liquid metal embedded in stretchable polymer. *Journal of Applied Physics*. 2015; 118(1): 014504—014902. <https://doi.org/10.1063/1.4926417>

12. Yang S., Liu P., Yang M., Wang Q., Song J., Dong L. From flexible and stretchable meta-atom to metamaterial: A wearable microwave meta-skin with tunable frequency selective and cloaking effects. *Scientific Reports*. 2016; 6(1): 21921. <https://doi.org/10.1038/srep21921>

13. Sessions D., Cook A., Fuchi K., Gillman A., Huff G., Buskohl P. Origami-inspired frequency selective surface with fixed frequency response under folding. *Sensors*. 2019; 19(21): 4808—4828. <https://doi.org/10.3390/s19214808>

14. Perotoni M.B., Andrade L.A., Junqueira C. Design, prototyping and measurement of a Cascaded 6-GHz frequency selective surface array. *Journal of Aerospace Technology and Management*. 2016; 8(2): 137—142. <https://doi.org/10.5028/jatm.v8i2.629>

15. Liang B., Bai M. Subwavelength three-dimensional frequency selective surface based on surface wave tunneling. *Optics Express*. 2016; 24(13): 14697—14702. <https://doi.org/10.1364/OE.24.014697>

16. Sanz-Izquierdo B., Parker E.A. 3D Printing technique for fabrication of frequency selective structures for built environment. *Electronics Letters*. 2013; 49(18): 1117—1118. <https://doi.org/10.1049/el.2013.2256>

17. Новикова Ю.А. Обзор неуправляемых и управляемых частотно-избирательных поверхностей. Сб. докладов 1-й Всеросс. науч. конф. «Моделирование и ситуационное управление качеством сложных систем». 14–22 апреля 2020 г., Санкт-Петербург. СПб.: Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения; 2020. С. 95—98. <https://doi.org/10.31799/978-5-8088-1449-3-2020-1-95-98>

Novikova Yu.A. Overview of unmanaged and controllable frequency-selective surfaces. *The collection of reports of the 1st All-Russ. scient. conf. "Modeling and situational quality control of complex systems"*. April 14—22, 2020, St. Petersburg. St. Petersburg: Sankt-Peterburgskii gosudarstvennyi universitet aerokosmicheskogo priborostroeniya; 2020. P. 95—98. (In Russ.). <https://doi.org/10.31799/978-5-8088-1449-3-2020-1-95-98>

18. Anwar R.S., Mao L., Ning H. Frequency selective surfaces: A review. *Applied Sciences*. 2018; 8(9): 1689—1736. <https://doi.org/10.3390/app8091689>

19. Martinez-Lopez L., Rodriguez-Cuevas J., Martinez-Lopez J.I., Martynyuk A.E. A multilayer circular polarizer based on bisected split-ring frequency selective surfaces. *IEEE Antennas Wireless Propagation Letters*. 2014; 13: 153—156. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2014.2298393>

20. Campos A.L.P.; de Oliveira E.E.C.; da Fonseca Silva P.H. Design of miniaturized frequency selective surfaces using Minkowski island fractal. *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications (JMoe)*. 2010; 9(1): 43—49.

21. Yao X., Bai M., Miao J. Equivalent circuit method for analyzing frequency selective surface with ring patch in oblique angles of incidence. *IEEE Antennas Wireless Propagation Letters*. 2011; 10: 820—823. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2011.2164774>

22. Li W., Wang C., Zhang Y., Li Y. A miniaturized frequency selective surface based on square loop aperture element. *International Journal Antennas Propagation*. 2014; 2014: 1—6. <https://doi.org/10.1155/2014/701279>

23. Huang F.-C., Chiu C.-N., Wu T.-L., Chiou Y.-P. A circular-ring miniaturized-element metasurface with many good features for frequency selective shielding applications. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*. 2015; 57(3): 365—374. <https://doi.org/10.1109/TEM.2015.2389855>

24. Panwar R., Lee J.R. Progress in frequency selective surface-based smart electromagnetic structures: A critical review. *Aerospace Science and Technology*. 2017; 66: 216—234. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2017.03.006>

25. Liu T., Kim S.-S. High-capacitive frequency selective surfaces of folded spiral conductor arrays. *Microwave and Optical Technology Letter*. 2020; 62(1): 301—307. <https://doi.org/10.1002/mop.32006>

26. Chena T.-K., Huff G.H. Transmission line analysis of the Archimedean spiral antenna in free space. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*. 2014; 28(10): 1175—1193. <https://doi.org/10.1080/09205071.2014.909295>

Информация об авторах / Information about the authors

Бойправ Ольга Владимировна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры защиты информации, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, д. 6., Минск, 220013, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9987-8109>; e-mail: smu@bsuir.by

Богущ Наталья Валерьевна — научный сотрудник, научно-исследовательская лаборатория «Материалы и элементы электронной и сверхпроводниковой техники», Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, д. 6., Минск, 220013, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7832-8597>; e-mail: nbogush@bsuir.by

Olga V. Boiprav — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Information Protection Department, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., Minsk 220013, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9987-8109>; e-mail: smu@bsuir.by

Natalia V. Bogush — Researcher, Scientific Researcher of Scientific and Research Laboratory "Materials and Elements of Electronic and Superconducting Technology" of R&D Department, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., Minsk 220013, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7832-8597>; e-mail: nbogush@bsuir.by

Поступила в редакцию 09.11.2022; поступила после доработки 28.11.2022; принята к публикации 16.02.2023
Received 9 November 2022; Revised 28 November 2022; Accepted 16 February 2023

УДК 621.382:004.052.2

Конвертер терагерцового излучения на основе метаматериала

© 2023 г. А. В. Саблук¹✉, А. А. Башарин¹

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

✉ Автор для переписки: sablukandrey@gmail.com

Аннотация. С начала восьмидесятых годов XX века терагерцовый диапазон (от 0,1 до 10 ТГц) привлекает неослабевающее внимание как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Благодаря своим уникальным свойствам терагерцовое излучение используется для решения широкого спектра задач в спектроскопии, дефектоскопии и обеспечения безопасности. Создание эффективных поглотителей и преобразователей терагерцового излучения является сейчас основой для развития терагерцовых технологий. В настоящей работе рассматривается использование частотно-избирательного высокодобротного метаматериала для создания конвертера терагерцового излучения в инфракрасный диапазон длин волн. Предложен конвертер, состоящий из метаматериального поглотителя терагерцового излучения, покрытого микрометровым слоем графита, переизлучающим поглощенную метаматериалом энергию в инфракрасном диапазоне. Произведен численный электродинамический и сопряженный с ним тепловой расчет предлагаемого конвертера излучения. Результаты численного моделирования метаматериала на частоте 96 ГГц (окно прозрачности атмосферы) показали коэффициент поглощения электромагнитного излучения равный 99,998 %, а аналитически рассчитанный коэффициент полезного действия разработанного конвертера составил 93,8 %. Благодаря этому разработанный нами конвертер терагерцового излучения может найти применение в области досмотрового контроля в сфере транспортной безопасности и дефектоскопии.

Ключевые слова: метаматериал, терагерцовое излучение, инфракрасное излучение, конвертер излучения, частотно-избирательная поверхность

Благодарности: Авторы благодарят Малееву Н.А. за помощь в оформлении результатов данного исследования в научную статью. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания НИТУ МИСИС (код научной темы 0718-2020-0025).

Для цитирования: Саблук А.В., Башарин А.А. Конвертер терагерцового излучения на основе метаматериала. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(1): 56—65. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-56-65>

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на 2-й международной школе «Сверхпроводниковые технологии для обработки квантовой информации» (Superconducting Quantum Hardware, SQH-2022), Казань, 22—27 августа 2022 г.

© 2023 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.

Terahertz radiation converter based on metamaterial

A. V. Sabluk¹✉, A. A. Basharin¹

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

✉ *Corresponding author: sablukandrey@gmail.com*

Abstract. Since the early 1980s, the terahertz range (from 0.1 to 10 THz) attracts constant attention of both fundamental and applied physics. Due to its unique properties, terahertz radiation finds its applications in spectroscopy, defectoscopy, and security systems. The construction of efficient absorbers and converters in terahertz range is crucial for further development of terahertz technologies. In this work, we use a frequency-selective high-Q metamaterial to construct a converter of terahertz radiation into the infrared radiation. The converter consists of a metamaterial absorber of terahertz radiation covered with a micrometer thick layer of graphite, which emits in the infrared range the energy absorbed by the metamaterial. We have made a numerical electrodynamic and associated thermal simulation of the radiation converter. The metamaterial simulation at 96 GHz (low opacity window of the atmosphere) shows the electromagnetic radiation absorption coefficient of 99.998%, and the analytically calculated converter efficiency of 93.8%. Concluding the above our terahertz radiation converter may contribute to security systems and defectoscopy setups.

Keywords: metamaterial, terahertz range, infrared range, radiation converter, frequency selective surface

Acknowledgments: The Authors are grateful to N.A. Maleev for help with the presentation of these results as a scientific article. The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within State Assignment for the NUST MISIS (Assignment Code 0718–2020–0025).

For citation: Sabluk A.V., Basharin A.A. Terahertz radiation converter based on metamaterial. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(1): 56–65. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-56-65>

Введение

Терагерцовый (ТГц) диапазон частот, лежащий в пределах от 0,1 до 10 ТГц [1–3], является важным частотным диапазоном для науки и техники в ближайшие десятилетия [4]. Перспективность использования ТГц спектрального диапазона для диагностики обусловлена возможностью достичь в нем более высокого, по сравнению с гигагерцовым диапазоном, пространственного разрешения в получаемом изображении и большей, по сравнению с инфракрасным (ИК) излучением, глубиной проникновения терагерцовых волн в исследуемые объекты [5]. Отметим, что, не являясь ионизирующим, ТГц-излучение, проникает в большинство материалов, отражаясь только от металлов и воды [6]. Системы безопасности на основе рассматриваемого в данной работе конвертера — потенциальная альтернатива металлоискателям и рентгеновскому досмотровому оборудованию [6]. Детекторы в ТГц-диапазоне — перспективные устройства об-

наружения скрытых дефектов, полостей, пустот и трещин, инородных включений при анализе материалов в промышленности [7]. Создание ТГц-детекторов сопряжено с технической сложностью реализации чувствительной ТГц-матрицы [8, 9].

Перспективным является использование существующих, хорошо зарекомендовавших себя ИК микроболометрических матриц для обработки ТГц-излучения, конвертированного в ИК-диапазон. Конвертацию одного частотного диапазона в другой можно произвести с помощью искусственно сформированных и особым образом структурированных сред — метаматериалов [10], состоящих из повторяющихся элементов — метатомов. Взаимодействие электромагнитных волн (ЭМВ) с такой средой возбуждает ряд эффектов, недостижимых при помощи других технологий, а также не встречающихся в природе [10]. Среди необычных эффектов можно выделить клокинг, сверхсильную локализацию полей, преодоление дифракционного предела [11–13].

В последние годы особое внимание обращено на метаматериалы благодаря возможности реализации с их помощью высокочастотных резонаторов в широком диапазоне ТГц-частот [13—15] при различных температурах [16, 17]. Метаматериалы подходят для создания ТГц источников излучения [18], модуляторов [19—22] и детекторов [23, 24]. Терагерцовые детекторы взрывчатых веществ используются в системах транспортной безопасности [2], астрономии [25], биомедицины [26].

Актуальность задачи конвертации ТГц-излучения заключается не столько в самой необходимости понижения или повышения частоты, сколько в практическом удобстве использования приборов и устройств, работающих в определенном технически доступном диапазоне, которые можно адаптировать под другой диапазон. Конвертер конструктивно состоит из двух частей. Как и у детектора, основной частью конвертера является приемник, вторую составную часть представляет

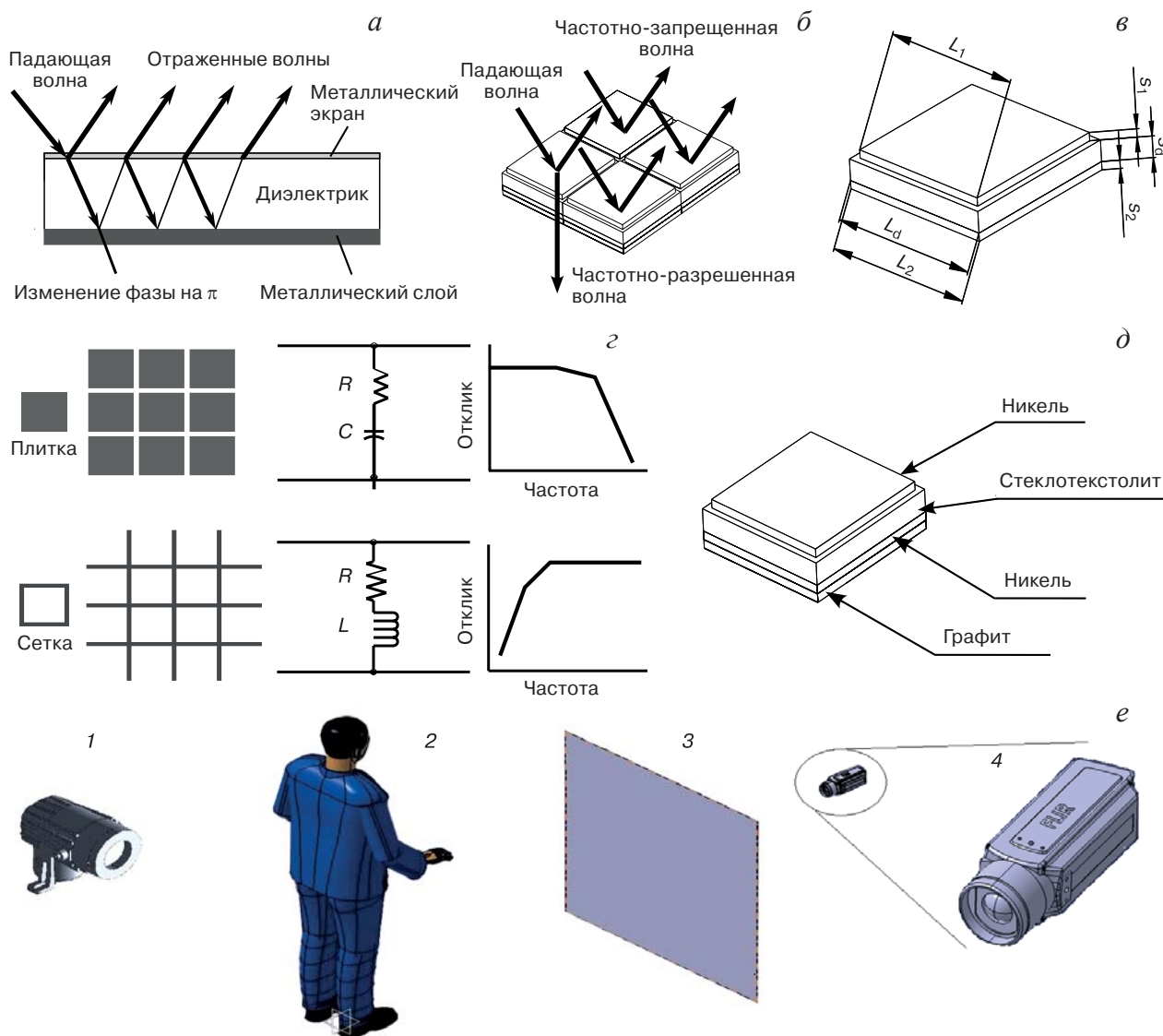


Рис. 1. Физические принципы работы и основные параметры конвертера излучения: а — экран Солсбери; б — частотно-избирательная поверхность; в — мета-атом; г — ЧИПы двух топологий и их эквивалентные схемы (плитка используется в низкочастотной области, сетка находит применение в области высоких частот); д — верхний и нижний проводящие слои в мета-атоме выполнены из никеля, в качестве диэлектрика выбран стеклотекстолит, на нижнюю поверхность метаматериала нанесен графит для конвертации излучения; е — пример использования конвертера ТГц излучения в области безопасности; 1 — источник электромагнитных волн с частотой 96 ГГц; 2 — человек, находящийся в зоне дозора; 3 — экран; 4 — ИК-камера

Fig. 1. Physical working principles and main parameters of converter: (a) salisbury screen [31] consisting of a thick screening metallic layer coated with a dielectric layer having a specially selected thickness and a thin transparent metallic screen; (b) frequency selective surface in the form of a 2D array of metallic elements on a dielectric substrate which reflects or absorbs electromagnetic waves at the preset frequency depending on the surface topology; (v) metaatom; (r) frequency selective surfaces of two topologies and their equivalent circuits (tiles are used in the low-frequency range, and grid is used at high frequencies); (d) top and bottom conducting layers in the metaatom are nickel, the dielectric being fiberglass plastic. The bottom surface of the metamaterial is coated with graphite for radiation conversion; (e) example of THz converter application in security domain. The person 2 is in the inspection zone between the 96 GHz electromagnetic source 1 and the screen 3 which is the THz converter. The radiation passes through the transparent media and is incident on the terahertz converter for further conversion to IR radiation. The infrared radiation of the converter is read by the IR camera 4

излучатель. Хороший приемник сигнала эквивалентен идеальному поглотителю, который может быть выполнен из метаматериалов [27—30].

Идеальные поглотители

По своей природе поглотители ЭМВ делятся на две группы: резонансные и нерезонансные. Первым соответствует идеальное поглощение в узкой полосе пропускания, в то время как нерезонансные поглотители используются для неидеального широкополосного поглощения. Для того чтобы понять причину выбора метаматериала в качестве идеального поглотителя в составе нашего конвертера, рассмотрим принцип работы резонансных поглотителей. Первый резонансный поглотитель ЭМВ был изобретен американским инженером Уинфилдом Солсбери [31], получил название экрана Солсбери в честь изобретателя (рис. 1, а) и состоит из толстого, экранирующего металлического слоя, на который нанесен слой диэлектрика специально подобранной толщины и тонкого, пронизываемого металлического экрана. Принцип работы экранов Солсбери основан на явлении деструктивной интерференции, аналогично просветляющим покрытиям в оптике. При падении на экран ЭМВ проходит сквозь верхний пронизываемый слой и диэлектрик толщиной в четверть длины волны, деленный на показатель преломления. Электромагнитная волна отражается от нижнего экранирующего металлического слоя, при этом ее фаза меняется на 180° и вызывает деструктивную интерференцию, в результате которой ЭМВ затухает в толще диэлектрика [32].

Метод частотно–избирательной поверхности

Другой разновидностью резонансного поглотителя является частотно–избирательная поверхность (ЧИП) [33]. При падении на ЧИП, представляющий собой двумерный массив металлических элементов на диэлектрической подложке, который на заданной частоте отражает или поглощает ЭМВ в зависимости от топологии (рис. 1, б) волны, совпадающей по частоте с резонансной частотой элементов ЧИП, могут проходить через нее, либо отражаться полностью или частично, в зависимости от топологии поверхности. Частотно–избирательная поверхность проектируются в виде периодических массивов металлических элементов, вытравленных на диэлектрическом материале. Структуры ЧИП с позиции электродинамики могут быть емкостными или индуктивными, их также называют пространственными фильтрами (рис. 1, г). Фильтры в зависимости от назначения могут либо пропускать, либо задерживать определенный частотный диапазон. Фильтру

высоких частот, RC –фильтру, соответствует поверхностный узор–плитка, эквивалентной схемой фильтра является последовательное соединение емкости и сопротивления. Фильтру низких частот, RL –фильтру, соответствует сетчатый узор, представляющий собой последовательное соединение индуктивности и сопротивления. Точной границы применимости того или иного узора не существует, в каждом конкретном случае необходимо учитывать геометрические параметры структуры. Известной проблемой является непрозрачность металлов для ЭМВ с частотами ниже плазменной частоты металла. Поэтому при проектировании верхнего слоя метаматериального поглотителя необходимо понизить его эффективную плазменную частоту ниже рабочей частоты. Плазменная частота ω_p пропорциональна квадратному корню из плотности заряда:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0}}, \quad (1)$$

где e — электрический заряд; n — плотность заряда; m^* — эффективная масса электрона.

Как видно из (1), понизить плазменную частоту возможно только уменьшением плотности заряда n , так как другие величины (e , m^* и ϵ_0) являются константами. Понижение плотности заряда обеспечивается дизайном металлических элементов верхнего слоя ЧИП. Разработанный нами метаматериал, представляющий собой три наложенных друг на друга слоя квадратного сечения, основные геометрические размеры: $L_1 = 0,535$ мм, $L_2 = L_d = 0,585$ мм, толщины $s_1 = s_2 = 0,024$ мм, $s_d = 0,067$ мм, общая толщина метаматериала составляет 0,115 мм (рис. 1, в, д) — ЧИП, которая поглощает сигнал на частоте 96 ГГц. Выбор частоты обусловлен окном прозрачности в атмосфере [34].

Схема конвертации терагерцового излучения

Один из вариантов использования предложенного нами конвертера ТГц–излучения представлен на рис. 1, г. Человек (2) (см. рис. 1) находится в зоне досмотра между источником ЭМВ с частотой 96 ГГц (1) и экраном (3), являющимся конвертером ТГц–излучения. Излучение проходит сквозь прозрачные для него среды и достигает экрана–конвертера терагерцового излучения. Конвертация ТГц–излучения в ИК–диапазон происходит за счет нагрева и переизлучения, для переизлучения на заднюю поверхность метаматериала наносится тонкий слой вещества, максимально близкий по свойствам к абсолютно черному телу, в нашем случае графиту. Таким образом, в предложенном нами конвертере за поглощение падающего излу-

чения отвечает метаматериал, а за ИК-излучение — слой графита. В качестве ИК-приемника предполагается использовать тепловизор. Инфракрасное излучение конвертера считывается ИК-камерой (4). Современные тепловизоры [35] имеют болометрическую матрицу с разрешением от 160×120 до 1280×720 чувствительных элементов, на которую оптическая система прибора фокусирует тепловое изображение объекта исследования. Такие матрицы не требуют охлаждения, а их спектральная чувствительность в диапазоне от 1 до 14 мкм одинакова. Предел чувствительности для неохлаждаемых микроболометрических матриц в коммерческих моделях составляет 20 мК [35]. Пространственное распределение падающего на конвертер ТГц-излучения соответствует распределению плотности потока тепла от слоя графита. Тепловое поле конвертера будет преобразовано в видимое цветное изображение на экране дисплея тепловизора.

Электродинамическое моделирование

Коэффициенты отражения и поглощения в диапазоне частот от 50 до 150 ГГц предложенного

нами метаматериала были рассчитаны численно в пакете электродинамического моделирования Microwave Studio CST. На частоте 96 ГГц соответствующей длине волны $\lambda = 3,122$ мм коэффициент поглощения достигает своего максимального значения в 99,998 % (рис. 2, а), что достаточно для того, чтобы считать такой поглотитель идеальным [29]. Рассмотрим пример применения сконструированного нами конвертера в области детектирования. Поместим треугольную стальную пластину с размерами катетов 3 и 6 мм, на расстоянии 20 мм от метаповерхности (рис. 2, б). Пластина смещена к правому верхнему углу метаповерхности, расстояние от края пластины до верхнего края метаповерхности 4,7 мм, расстояние от края пластины до правого края метаповерхности 0,9 мм. Метаповерхность представляет собой массив размерами $23,4 \times 23,4$ мм², состоящий из 1600 мета-атомов (см. рис. 2, б). Электромагнитный отклик метаматериала был визуализирован с помощью расчета в программе электромагнитного моделирования CST Microwave Studio методом конечных разностей во временной области (FDTD) [36]. Результаты FDTD [36] распределения напряженности электрического и магнитного полей, а также

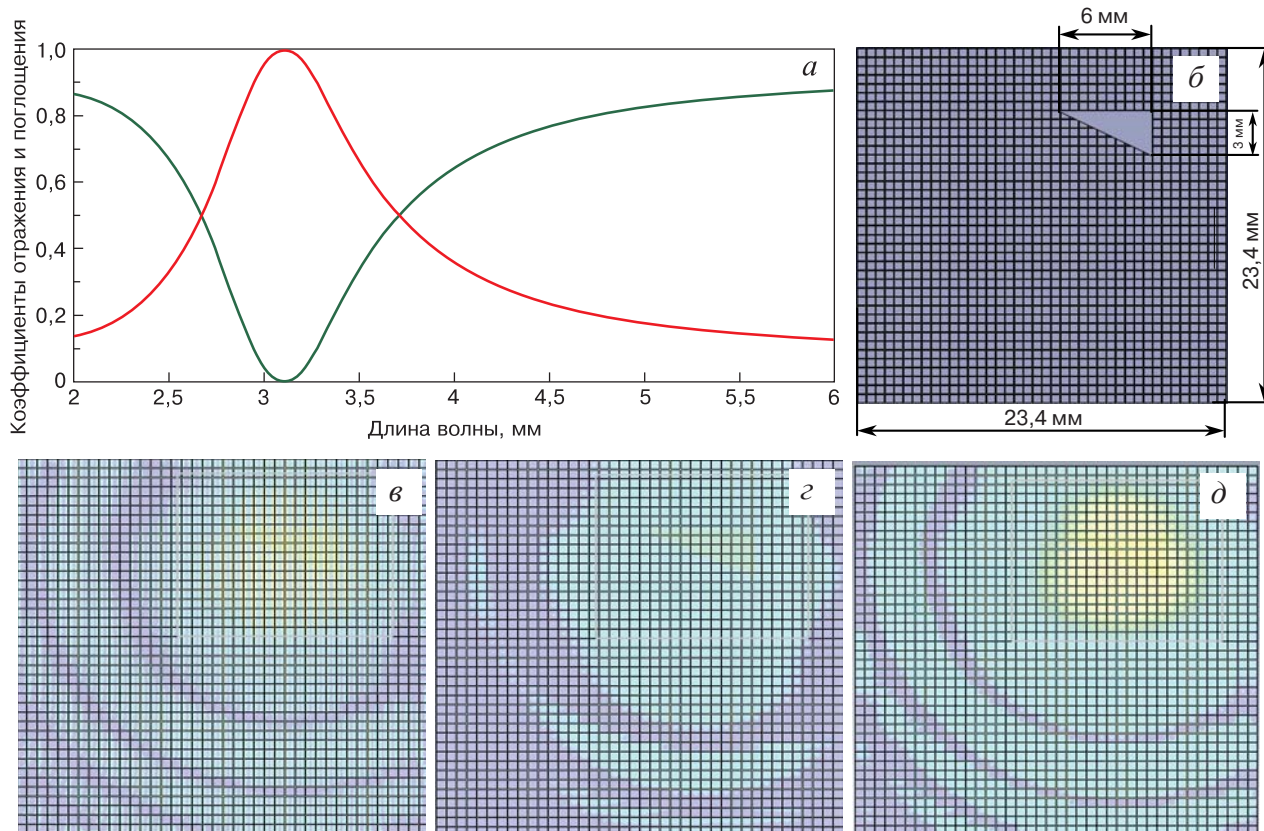


Рис. 2. Результаты численного моделирования поглощения излучения (а), зависимость коэффициентов поглощения (красная линия) и отражения (зеленая линия) от частоты падающего излучения. Пример детектирования треугольной стальной пластины (б); распределения (в) напряженности электрического поля в диэлектрическом слое; напряженности магнитного поля (г) и плотности поверхностного тока в металлическом слое (д)

Fig. 2. Results of numerical simulation of radiation absorption: (a) absorption coefficient (red curve) and reflection coefficient (green curve) as a function of incident radiation wavelength; (б) example of detection of a triangular steel plate; simulation output data were (в) electric field magnitude in the dielectric layer, (г) magnetic field magnitude and (д) surface current density in the metallic layer

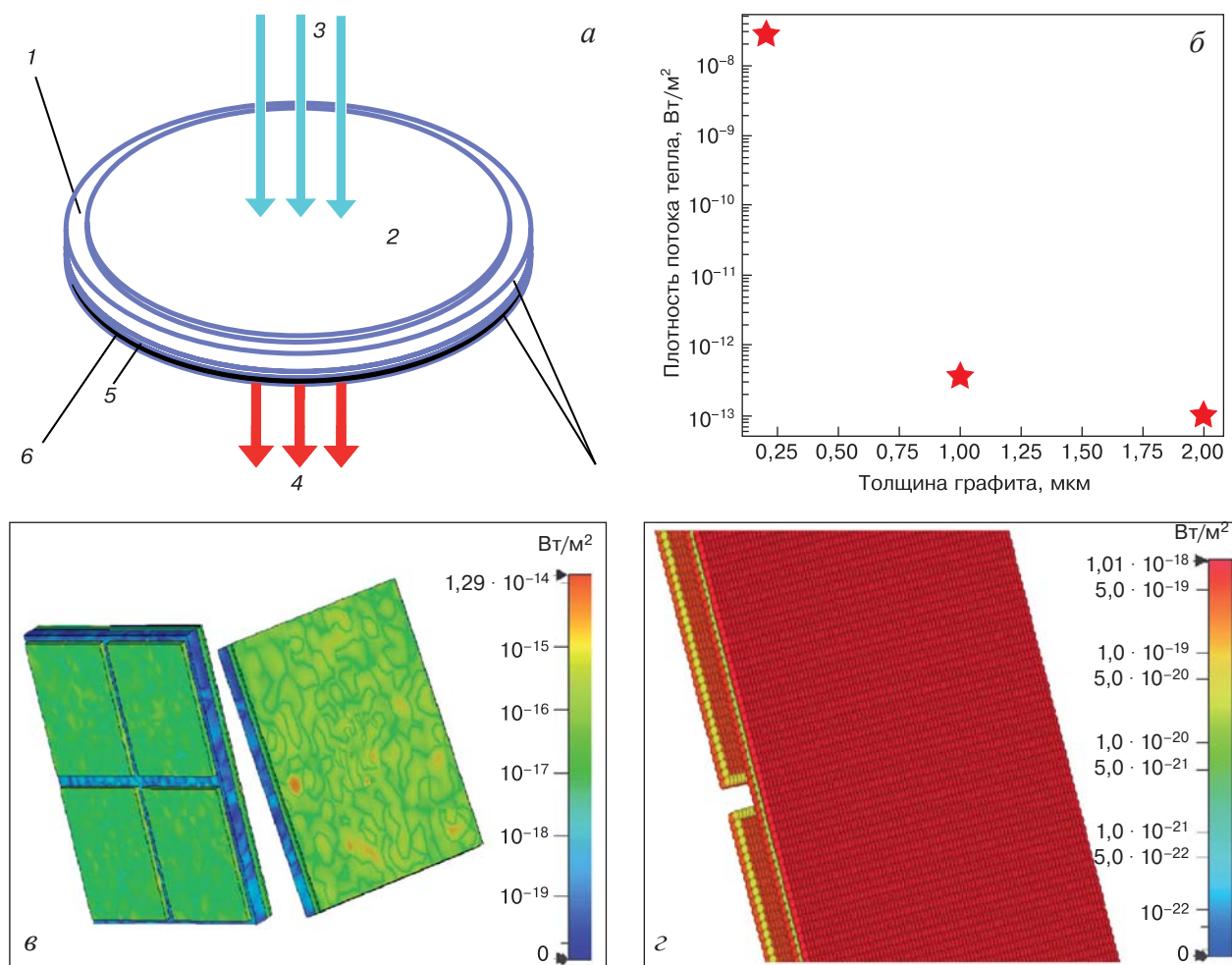


Рис. 3. Результаты конвертации излучения: а — радиально-симметричная модель ячейки конвертера: 1 — стеклотекстолит; 2 — верхний слой ячейки метаматериала из никеля; 3 — детектируемое ТГц-излучение; 4 — ИК-излучение; 5 — нижний слой ячейки из никеля; 6 — эмиссионный слой из графита; б — плотность потока тепла преобразованного ТГц-излучения для трех толщин графита 0,2, 1 и 2 мкм; в — визуализация поверхностной плотности потока тепла; г — визуализация объемной плотности потока тепла указывают на то, что именно эмиссионный слой в созданном конвертере отвечает за тепловое излучение

Fig. 3. Radiation conversion results: (a) radially symmetrical model of radiation converter cell (1 is the fiberglass plastic, 2 is the top nickel layer of the metamaterial cell, 3 is detected THz radiation, 4 is IR radiation, 5 is the bottom nickel layer of the metamaterial cell and 6 is the graphite emitting layer); (б) heat flow density of converted THz radiation for three graphite layer thicknesses (0.2, 1 and 2 mm); images of (в) surface heat flow density and (г) bulk heat flow density suggest that it is the emitting layer in the radiation converter that provides for heat emission

плотности поверхностного тока на частоте 96 ГГц в метаматериальном экране показаны на рис. 2, с—е. Размеры рассмотренной нами стальной пластины сопоставимы с длиной волны падающего излучения, что вызывает дифракцию и интерференцию, которую мы видим в распределениях полей и токов в метаматериальном экране.

В правом верхнем углу метаповерхности (см. рис. 2) видна характерная дифракционная картина. Напротив объекта на экране мы видим яркое пятно, которому соответствует максимум напряженности электрического и магнитного полей, а также плотности поверхностного тока. При удалении от центра, возбуждение расходится по метаповерхности в виде концентрических окружностей со спадающей интенсивностью.

Моделирование и расчет КПД конвертера терагерцового излучения

Для преобразования ТГц в инфракрасный диапазон метаматериальный поглотитель покрывается слоем переизлучателя с максимальной спектральной степенью черноты, толщину которого необходимо выбрать с учетом обеспечения быстродействия конвертера. Также важным условием является равномерное распределение материала переизлучателя по поверхности нижнего слоя поглотителя. Следовательно, материал переизлучателя должен иметь возможность наноситься достаточно тонким слоем и иметь хорошую адгезию к поверхности. Исходя из выше перечисленных требований и учитывая хорошую

адгезию к никелю [37], был выбран графит. В целях оптимизации толщины переизлучателя были выполнены сопряженные электродинамический и тепловой расчеты в пакете Microwave Studio CST для трех толщин графита (0,2, 1 и 2 мкм), коэффициент излучения графита принимался равным 0,97. Лучший результат получен для толщины графита 0,2 мкм, ему соответствуют самая высокая, плотность потока тепла, и следовательно максимальная контрастность изображения на микроболометрической матрице тепловизора. При моделировании конвертера излучения со слоем графита равным 0,2 мкм, который в 200 раз больше толщины графена, термодинамические параметры были выбраны следующим образом: теплопроводность 2000 Вт/(м · К), теплоемкость 650 Дж/(кг · К), коэффициент теплового расширения при $t = 293,15$ К составлял 3,7 м/К [39]. Для конвертеров с толщиной графита 1 и 2 мкм, параметры графита были заданы библиотекой материалов Microwave Studio CST. Коэффициент излучения полированного никеля равен 0,072, что на порядок ниже коэффициента излучения графита, таким образом, в расчете плотности потока тепла излучением никеля уместно пренебречь. Результаты сопряженных расчетов для четырех ячеек метаматериала, представлены на рис. 3, б—г. Визуализация поверхностной и объемной плотности потока тепла указывают на то, что именно эмиссионный слой в созданном конвертере отвечает за тепловое излучение. Для расчета КПД конвертера ячейка метаматериала была адаптирована к радиально-симметричной модели для удобства решения задачи теплопроводности рис. 3, а. По условию численного моделирования ячейка конвертера находилась в вакууме, ее ось симметрии коллинеарна падающему на поверхность ячейки ТГц излучению. Для цилиндрической ячейки площадь элементов и толщина элементов соответствовала оригинальной ячейке. Диаметр нижней части ячейки метаматериала и диэлектрика составил 0,66 мм, диаметр верхней ячейки — 0,6 мм.

КПД конвертера определялся как отношение энергии теплового излучения E_{out} к падающей энергии ТГц-излучения E_{in} . Значение ИК-излучения E_{out} рассчитывалось в CST с помощью сопряженного расчета. Длительность импульса ТГц-излучения составляла 3 с. Граничные условия были следующими: температура конвертера при-

нималась фиксированной и равной 293,15 К, максимальная плотность потока энергии падающего излучения P принималась равной 10 Вт/м², время накопления тепловой энергии метаматериала было выбрано равным $t_{\text{mm}} = 20$, что обусловлено относительно низкой теплопроводностью диэлектрика и его значительной толщиной. Коэффициент полезного действия конвертера η в процентах, рассчитывался по следующим формулам:

$$\eta = \frac{E_{\text{out}}}{E_{\text{in}}} \times 100\%;$$

$$E_{\text{in}} = \int_0^{t_{\text{imp}}} dt \int_0^R P(t, r) 2\pi r dr;$$

$$E_{\text{out}} = \int_0^{t_{\text{mm}}} dt \int_0^R \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) 2\pi r dr,$$

где ε — коэффициент излучения; σ — постоянная Стефана—Больцмана, $P(t, r)$ — максимальная плотность потока энергии падающего излучения; t_{mm} — время накопления тепловой энергии ячейки метаматериала; t_{imp} — длительность импульса ТГц излучения.

Наилучший КПД конвертера был достигнут при минимальной толщине эмиссионного слоя равной 0,2 мкм и составил 93,8 %.

Заключение

В данной работе была предложена модель конвертера ТГц-излучения из метаматериала. Принцип работы конвертера основан: на поглощении ТГц излучения резонансным метаматериальным поглотителем, нагреве конвертера и переизлучении тепла тонким слоем графита. Излучение в ИК спектре может быть зарегистрировано болометрической матрицей тепловизора. Метаматериальный поглотитель рассчитан на частоту 96 ГГц, при которой коэффициент поглощения конвертера равен 99,998 %. Конвертер обладает малой теплоемкостью и, как следствие, высокой чувствительностью. Наилучший рассчитанный на основе численного моделирования КПД для конвертера составил 93,8 %. Такой конвертер может найти применение в визуализации ТГц-излучения для дефектоскопии на производстве, а также в сфере безопасности.

Библиографический список

1. Кульчицкий Н.А., Наумов А.В., Старцев В.В., Демянченко М.А. Детектирование в терагерцевом диапазоне. Часть 1. *Фотоника*. 2021; 15(1): 52—69. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2021.15.1.52.68>
2. Handbook of terahertz technologies: devices and applications. Song H.D., Nagatsuma T., eds. 1st ed. NY,

USA: Jenny Stanford Publishing; 2015. 612 p. <https://doi.org/10.1201/b18381>

3. Terahertz spectroscopy and imaging. Peiponen K.E., Zeitler J.A., Kuwata-Gonokami M., eds. Springer Berlin, Heidelberg; 2013. 644 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29564-5>

4. Usanov D.D., Romanova N.V., Saldina D.D. Prospects and trends in the development of terahertz technologies: patent landscape. *The Economics of Science*. 2017; 3(3): 189—202. <https://doi.org/10.22394/2410-132X-2017-3-3-189-202>
5. Ахманов А.С., Ангелуц А.А., Балакин А.В., Назаров М.М., Ожередов И.А., Сапожников Д.А., Соколов В.И., Хайдуков Е.В., Шкуринов А.П., Панченко В.Я. Терагерцовая оптоэлектроника и ее применения. М.: Интерконтакт Наука; 2014. 785 с.
6. Zimdars D., White J., Stuck G., Sucha G., Fichter G., Williamson S.L. Time domain terahertz imaging of threats in luggage and personnel. *International Journal of High Speed Electronics and Systems*. 2007; 17(2): 271—287. <https://doi.org/10.1142/S0129156407004497>
7. Carranza I.E., Grant J., Gough J., Cumming D.R.S. Metamaterial-based terahertz imaging. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. 2015; 5(6): 892—901. <https://doi.org/10.1109/THZ.2015.2463673>
8. Advanced millimeter-wave technologies: antennas, packaging and circuits. Liu D., Gaucher B., Pfeiffer U., Grzyb J., eds. John Wiley & Sons, Ltd; 2009. 769 p. <https://doi.org/10.1002/9780470742969>
9. Terahertz optoelectronics/ Sakai K., ed. Springer Berlin, Heidelberg; 2005. 389 p. <https://doi.org/10.1007/b80319>
10. Ali A., Mitra A., Aïssa B. Metamaterials and metasurfaces: A review from the perspectives of materials, mechanisms and advanced metadevices. *Nanomaterials*. 2022; 12(6): 1027—1059. <https://doi.org/10.3390/nano12061027>
11. Pendry J.B. Negative refraction makes a perfect lens. *Physical Review Letters*. 2000; 85(18): 3966—3969. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3966>
12. Fedotov V.A., Rose M., Prosvirnin S.L., Papasimakis N., Zheludev N.I. Sharp trapped-mode resonances in planar metamaterials with a broken structural symmetry. *Physical Review Letters*. 2007; 99(14): 147401—147406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.147401>
13. Al-Badri K. Very high Q-factor based on G-shaped resonator type metamaterial absorber. *Ibn Al-Haitham Journal For Pure and Applied Science*. 2017 (IH-SCICONF). 2018: 160—168. <https://doi.org/10.30526/2017.IHSCICONF.1788>
14. Savinov V., Fedotov V.A., Anlage S.M., de Groot P.A.J., Zheludev N.I. Modulating sub-THz radiation with current in superconducting metamaterial. *Physical Review Letters*. 2012; 109(24): 243904—243909. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.243904>
15. Al-Naib I., Yang Y., Dignam M.M., Zhang W., Singh R. Ultra-high Q even eigenmode resonance in terahertz metamaterials. *Applied Physics Letters*. 2015; 106(1): 011102—011109. <https://doi.org/10.1063/1.4905478>
16. Vahala K.J. Optical microcavities. *Nature*. 2003; 424(6950): 839—846. <https://doi.org/10.1038/nature01939>
17. Savinov V., Tsiatmas A., Buckingham A.R., Fedotov V.A., de Groot P.A.J., Zheludev N.I. Flux exclusion superconducting quantum metamaterial. *Scientific Reports*. 2012; 2(1): 450—456. <https://doi.org/10.1038/srep00450>
18. Liu D., Yan Y. Investigations on a dual-frequency operation terahertz gyrotron. In: *OSA Technical Digest (online). The 8th Inter. symp. on ultrafast phenomena and terahertz waves. 10–12 October 2016. Chongqing, China*. Washington, DC, USA: Optica Publishing Group; 2016. <https://doi.org/10.1364/ISUPTW.2016.IW2A.4>
19. Savinov V., Fedotov V.A., Anlage S.M., de Groot P.A.J., Zheludev N.I. Modulating sub-THz radiation with current in superconducting metamaterial. *Physical Review Letters*. 2012; 109(24): 243904—243909. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.243904>
20. Chen H., Padilla W.J., Zide O., Gossard A.C., Taylor A.J., Averitt R.D. Active terahertz metamaterial devices. *Nature*. 2006; 444: 597—600. <https://doi.org/10.1038/nature05343>
21. Srivastava Y.K., Manjappa M., Cong L., Krishnamoorthy H.N.S., Savinov V., Pitchappa P., Singh R. A superconducting dual-channel photonic switch. *Advanced Materials*. 2018; 30(29): e1801257. <https://doi.org/10.1002/adma.201801257>
22. Srivastava Y.K., Manjappa M., Krishnamoorthy N.S., Singh R. Accessing the high-Q dark plasmonic fano resonances in superconductor metasurfaces. *Advanced Optical Materials*. 2016; 4(11): 1875—1881. <https://doi.org/10.1002/adom.201600354>
23. Wang Y., Han Z., Du Y., Qin J. Ultrasensitive terahertz sensing with high-Q toroidal dipole resonance governed by bound states in the continuum in all-dielectric metasurface. *Nanophotonics*. 2021; 10(4): 1295—1307. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0582>
24. Strikwerda A., Tao H., Kadlec E.A., Fan K., Padilla W., Zhang X., Shaner E.A., Averitt R. Metamaterial based terahertz detector. In: *OSA Technical Digest (online). Conf. on lasers and electro-optics 2011 (CLEO 2011). 1–6 May 2011. Baltimore, MD, USA*. Washington, DC, USA: Optica Publishing Group; 2011. <https://doi.org/10.1364/QELS.2011.QTuD6>
25. Feldman Y., Puzenko A., Ishai P.B., Caduff A., Agranat A.J. Human skin as arrays of helical antennas in the millimeter and submillimeter wave range. *Physical Review Letters*. 2008; 100(12): 128102—128107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.128102>
26. Convergence of terahertz sciences in biomedical systems. Park G.-S., Kim Y.H., Han H., Han J.K., Ahn J., Son J.-H., Park W.-Y., Jeong Y.U., eds. Springer Dordrecht; 2012. 435 p.
27. Alves F., Pimental L., Grbovic D., Karunasiri G. MEMS terahertz-to-infrared band converter using frequency selective planar metamaterial. *Scientific Reports*. 2018; 8(1): 12466—12480. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30858-z>
28. Bilgin H., Zahertar S., Sadeghzadeh S., Yalcinkaya A.D., Torun H. A MEMS-based terahertz detector with metamaterialbased absorber and optical interferometric readout. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2016; 244: 292—298. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.04.021>
29. Landy N.I., Sajuyigbe S., Mock J.J., Smith D.R., Padilla W.J. Perfect metamaterial absorber. *Physical Review Letters*. 2008; 100(20): 207402—207409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.207402>
30. Askerzade I. Physical properties of unconventional superconductors. In: *Unconventional superconductors. Springer series in materials science*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2012. Vol 153. P. 1—26. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22652-6_1
31. Tao H., Bingham C.M., Strikwerda A.C., Pilon D., Shrekenhamer D., Landy N.I., Fan K., Zhang X., Padilla W.J., Averitt R.D. Highly flexible wide angle of incidence terahertz metamaterial absorber: design, fabrication, and characterization. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2008; 78: 241103 (R). <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.78.241103>

32. Munk B.A. Frequency selective surfaces: Theory and design. Wiley; 2000. 440 p.

33. Касьянов А.О., Обуховец В.А. Частотно-избирательные поверхности. Основные области применения. *Радиотехника*. 2005; (9(100)): 4—12.

34. Войцеховский А.В., Несмелов С.Н., Кульчицкий Н.А., Мельников А.А., Мальцев П.П. Детектирование в терагерцовом диапазоне. *Нано- и микросистемная техника*. 2012; (2(139)): 28—35.

35. Карманное практическое руководство по термографии. Testo AG; 2018. 56 с. URL: https://domikelectrica.ru/wp-content/uploads/2018/11/Testo_Prakticheskoe_rukovodstvo_po_termografii.pdf

36. Hao Y., Mittra R. FDTD modeling of metamaterials: Theory and applications. Boston; London: Artech House Publishers; 2009. 33 p.

37. Адамчук Ю.О., Богуславский Ю.О., Богуславский Л.З., Синчук А.В. Нанесение углеродных наноструктурированных покрытий на металлические поверхности электроразрядным способом в среде углеводородов. *Электронная обработка материалов*. 2017; 53(6): 1—7. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1051302>

38. Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет: сб. статей; под ред. Е.П. Маянова, П.Г. Елизарова, Н.Ю. Бейлиной, И.А. Бубненко, С.А. Колесникова, А.Н. Проценко, Т.Д. Фирсовой. М.: Научные технологии; 2015. 246 с.

39. Браже Р.А., Кочаев А.И., Мефтахутдинов Р.М. Графены и их физические свойства. Ульяновск: УлГТУ; 2016. 139 с.

References

1. Kulchitsky N.A., Naumov A.V., Startsev V.V., Demyanenko M.A. Detection in the terahertz range. Part 1. *Photonics Russia*. 2021; 15(1): 52—69. (In Russ.). <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2021.15.1.52.68>

2. Song H.D., Nagatsuma T., eds. Handbook of terahertz technologies: devices and applications. 1st ed. NY, USA: Jenny Stanford Publishing; 2015. 612 p. <https://doi.org/10.1201/b18381>

3. Peiponen K.E., Zeitler J.A., Kuwata-Gonokami M., eds. Terahertz spectroscopy and imaging. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 2013. 644 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29564-5>

4. Usanov D.D., Romanova N.V., Saldina D.D. Prospects and trends in the development of terahertz technologies: patent landscape. *The Economics of Science*. 2017; 3(3): 189—202. <https://doi.org/10.22394/2410-132X-2017-3-3-189-202>

5. Akhmanov A.S., Angeluts A.A., Balakin A.V., Nazarov M.M., Ozheredov I.A., Sapozhnikov D.A., Sokolov V.I., Khaidukov E.V., Shkurinov A.P., Panchenko V.Ya. Terahertz optoelectronics and its applications. Moscow: Interkontakt Nauka; 2014. 785 p. (In Russ.)

6. Zimdars D., White J., Stuck G., Sucha G., Fichter G., Williamson S.L. Time domain terahertz imaging of threats in luggage and personnel. *International Journal of High Speed Electronics and Systems*. 2007; 17(2): 271—287. <https://doi.org/10.1142/S0129156407004497>

7. Carranza I.E., Grant J., Gough J., Cumming D.R.S. Metamaterial-based terahertz imaging. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. 2015; 5(6): 892—901. <https://doi.org/10.1109/TTHZ.2015.2463673>

8. Liu D., Gaucher B., Pfeiffer U., Grzyb J., eds. Advanced millimeter-wave technologies: antennas, packaging and circuits. John Wiley & Sons, Ltd; 2009. 769 p. <https://doi.org/10.1002/9780470742969>

9. Sakai K., ed. Terahertz optoelectronics Springer Berlin, Heidelberg; 2005. 389 p. <https://doi.org/10.1007/b80319>

10. Ali A., Mitra A., Aïssa B. Metamaterials and metasurfaces: A review from the perspectives of materials, mechanisms and advanced metadevices. *Nanomaterials*. 2022; 12(6): 1027—1059. <https://doi.org/10.3390/nano12061027>

11. Pendry J.B. Negative refraction makes a perfect lens. *Physical Review Letters*. 2000; 85(18): 3966—3969. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3966>

12. Fedotov V.A., Rose M., Prosvirnin S.L., Papasimakis N., Zheludev N.I. Sharp trapped-mode resonances in

planar metamaterials with a broken structural symmetry. *Physical Review Letters*. 2007; 99(14): 147401—147406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.147401>

13. Al-Badri K. Very high Q-factor based on G-shaped resonator type metamaterial absorber. *Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Science*. 2017 (IH-SCICONF). 2018: 160—168. <https://doi.org/10.30526/2017.IHSCICONF.1788>

14. Savinov V., Fedotov V.A., Anlage S.M., de Groot P.A.J., Zheludev N.I. Modulating sub-THz radiation with current in superconducting metamaterial. *Physical Review Letters*. 2012; 109(24): 243904—243909. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.243904>

15. Al-Naib I., Yang Y., Dignam M.M., Zhang W., Singh R. Ultra-high Q even eigenmode resonance in terahertz metamaterials. *Applied Physics Letters*. 2015; 106(1): 011102—011109. <https://doi.org/10.1063/1.4905478>

16. Vahala K.J. Optical microcavities. *Nature*. 2003; 424(6950): 839—846. <https://doi.org/10.1038/nature01939>

17. Savinov V., Tsiatmas A., Buckingham A.R., Fedotov V.A., de Groot P.A.J., Zheludev N.I. Flux exclusion superconducting quantum metamaterial. *Scientific Reports*. 2012; 2(1): 450—456. <https://doi.org/10.1038/srep00450>

18. Liu D., Yan Y. Investigations on a dual-frequency operation terahertz gyrotron. In: *OSA Technical Digest (online). The 8th Inter. symp. on ultrafast phenomena and terahertz waves. Chongqing, China. October 10–12, 2016*. Washington, DC, USA: Optica Publishing Group; 2016. <https://doi.org/10.1364/ISUPTW.2016.IW2A.4>

19. Savinov V., Fedotov V.A., Anlage S.M., de Groot P.A.J., Zheludev N.I. Modulating sub-THz radiation with current in superconducting metamaterial. *Physical Review Letters*. 2012; 109(24): 243904—243909. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.243904>

20. Chen H., Padilla W.J., Zide O., Gossard A.C., Taylor A.J., Averitt R.D. Active terahertz metamaterial devices. *Nature*. 2006; 444: 597—600. <https://doi.org/10.1038/nature05343>

21. Srivastava Y.K., Manjappa M., Cong L., Krishnamoorthy H.N.S., Savinov V., Pitchappa P., Singh R. A superconducting dual-channel photonic switch. *Advanced Materials*. 2018; 30(29): e1801257. <https://doi.org/10.1002/adma.201801257>

22. Srivastava Y.K., Manjappa M., Krishnamoorthy N.S., Singh R. Accessing the high-Q dark plasmonic fano resonances in superconductor metasurfaces. *Ad-*

- vanced Optical Materials*. 2016; 4(11): 1875—1881. <https://doi.org/10.1002/adom.201600354>
23. Wang Y., Han Z., Du Y., Qin J. Ultrasensitive terahertz sensing with high-Q toroidal dipole resonance governed by bound states in the continuum in all-dielectric metasurface. *Nanophotonics*. 2021; 10(4): 1295—1307. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0582>
 24. Strikwerda A., Tao H., Kadlec E.A., Fan K., Padilla W., Zhang X., Shaner E.A., Averitt R. Metamaterial based terahertz detector. In: *OSA Technical Digest (online). Conf. on lasers and electro-optics 2011 (CLEO 2011). May 1–6, 2011. Baltimore, MD, USA*. Washington, DC, USA: Optica Publishing Group; 2011. <https://doi.org/10.1364/QELS.2011.QTuD6>
 25. Feldman Y., Puzenko A., Ishai P.B., Caduff A., Agranat A.J. Human skin as arrays of helical antennas in the millimeter and submillimeter wave range. *Physical Review Letters*. 2008; 100(12): 128102—128107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.128102>
 26. Park G.-S., Kim Y.H., Han H., Han J.K., Ahn J., Son J.-H., Park W.-Y., Jeong Y.U., eds. Convergence of terahertz sciences in biomedical systems. Springer Dordrecht; 2012. 435 p.
 27. Alves F., Pimental L., Grbovic D., Karunasiri G. MEMS terahertz-to-infrared band converter using frequency selective planar metamaterial. *Scientific Reports*. 2018; 8(1): 12466—12480. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30858-z>
 28. Bilgin H., Zahertar S., Sadeghzadeh S., Yalcinkaya A.D., Torun H. A MEMS-based terahertz detector with metamaterial-based absorber and optical interferometric readout. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2016; 244: 292—298. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.04.021>
 29. Landy N.I., Sajuyigbe S., Mock J.J., Smith D.R., Padilla W.J. Perfect metamaterial absorber. *Physical Review Letters*. 2008; 100(20): 207402—207409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.207402>
 30. Askerzade I. Physical properties of unconventional superconductors. In: *Unconventional superconductors. Springer series in materials science*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2012. Vol. 153. P. 1—26. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22652-6_1
 31. Tao H., Bingham C.M., Strikwerda A.C., Pilon D., Shrekenhamer D., Landy N.I., Fan K., Zhang X., Padilla W.J., Averitt R.D. Highly flexible wide angle of incidence terahertz metamaterial absorber: design, fabrication, and characterization. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2008; 78: 241103 (R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.241103>
 32. Munk B.A. Frequency selective surfaces: Theory and design. Wiley; 2000. 440 p.
 33. Kas'yanov A.O., Obukhovets V.A. Frequency-selective surfaces. Main Applications. *Radioengineering*. 2005; (9(100)): 4—12. (In Russ.)
 34. Voytsehovskiy A.V., Nesmelov S.N., Kulchitskiy N.A., Melnikov A.A., Maltsev P.P. Detection in terahertz range. *Nano- and Microsystems Technology*. 2012; (2(139)): 28—35. (In Russ.)
 35. Pocket practical guide to thermography. Testo AG; 2018. 56 p. (In Russ.). URL: https://domikelectrica.ru/wp-content/uploads/2018/11/Testo-Prakticheskoe_rukovodstvo_po_termografii.pdf
 36. Hao Y., Mittra R. FDTD modeling of metamaterials: Theory and applications. Boston; London: Artech House Publishers; 2009. 33 p.
 37. Adamchuk Yu.O., Boguslavskii Yu.O., Boguslavskii L.Z., Sinchuk A.V. Deposition of carbon nanostructured coatings on metal surfaces by electric discharge method in a hydrocarbon medium. *Elektronnaya obrabotka materialov = Electronic Processing of Materials*. 2017; 53(6): 1—7. (In Russ.). <https://doi.org/10.5281/zenodo.1051302>
 38. Mayanov E.P., Elizarov P.G., Beilina N.Yu., Bubnenkov I.A., Kolesnikov S.A., Protchenko A.N., Firsova T.D., eds. The research institute of structural materials based on graphite is 55 years old. Moscow: Nauchnye tekhnologii; 2015. 246 p. (In Russ.)
 39. Brazhe R.A., Kochaev A.I., Meftakhutdinov R.M. Graphenes and their physical properties. Ulyanovsk: UGTU; 2016. 139 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Саблук Андрей Викторович — аспирант кафедры теоретической физики и квантовых технологий, инженер научного проекта лаборатории «Сверхпроводящие метаматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6853-8913>; e-mail: sablukandrey@gmail.com

Башарин Алексей Андреевич — канд. техн. наук, доцент кафедры теоретической физики и квантовых технологий, старший научный сотрудник лаборатории «Сверхпроводящие метаматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0851-5642>, e-mail: alexey.basharin@gmail.com

Andrey V. Sabluk — Postgraduate Student, Department of Theoretical Physics and Quantum Technologies, Engineer of the Scientific Project of the Laboratory “Superconducting Metamaterials”, National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6853-8913>; e-mail: sablukandrey@gmail.com

Alexey A. Basharin — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Theoretical Physics and Quantum Technologies, Senior Researcher, Laboratory of Superconducting Metamaterials, National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0851-5642>, e-mail: alexey.basharin@gmail.com

Поступила в редакцию 24.10.2022; поступила после доработки 28.11.2022; принята к публикации 22.12.2022
Received 24 October 2022; Revised 28 November 2022; Accepted 22 December 2022

УДК 620.178.152.341.4

Влияние послеростовых отжигов в кислородсодержащей атмосфере на микротвердость монокристаллического молибдата кальция CaMoO_4

© 2023 г. Е. В. Забелина¹✉, Н. С. Козлова¹, О. А. Бузанов², Е. Д. Крупнова¹¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*² *АО «Фомос–Материалы»,
Буженинова, д. 16, стр. 1, Москва, 107023, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: zabev@mail.ru

Аннотация. Монокристаллический молибдат кальция CaMoO_4 — известный материал. Тем не менее последнее время наблюдается всплеск интереса к CaMoO_4 в связи с рядом востребованных применений, в том числе использованием его в качестве рабочего материала для криогенного сцинтилляционного болометра. Монокристаллы CaMoO_4 в процессе выращивания приобретают синюю окраску, обусловленную наличием дефектных центров, типа центров окраски, что неприемлемо для оптических применений. Для устранения окраски применяют отжиги в кислородсодержащей атмосфере, а затем из кристаллов изготавливают необходимые элементы путем механических воздействий (резка, полировка и др.). Поэтому для рационального решения вопросов, возникающих при изготовлении изделий из них и дальнейшем практическом использовании, оценка механических свойств этих кристаллических материалов является актуальной задачей. Результатов исследования механических свойств CaMoO_4 мало, кроме того, они представлены без учета анизотропии. Наблюдается существенный разброс данных по значению твердости по Моосу у разных авторов: от 3,5 до 6. В данной работе приведены результаты исследования образцов монокристаллов молибдата кальция в исходном состоянии и после высокотемпературных отжигов разной продолжительности в кислородсодержащей атмосфере. Показано, что продолжительный отжиг приводит к обесцвечиванию кристаллов. Установлено, что кристаллы молибдата кальция являются чрезвычайно хрупкими, балл хрупкости Zr кристаллов в исходном состоянии максимален и составляет 5, отжиг приводит к снижению балла хрупкости до 4. Рассчитаны параметрами «вязкости» по методу Пальмквиста S. Установлены нагрузки полного разрушения отпечатков $F_{пр}$, показано, что отжиг в кислородсодержащей атмосфере приводит к увеличению $F_{пр}$ в 2,5 раза для Z -среза и в 10 раз для X -среза. Показано, что микротвердость кристаллов характеризуется анизотропией II рода: для всех образцов микротвердость грани Z выше, чем микротвердость грани X . Оценены коэффициенты анизотропии микротвердости KH образцов. На основании измеренных значений микротвердости рассчитаны степени ионности связей I .

Ключевые слова: монокристаллы, одноосные монокристаллы, молибдат кальция, отжиг в кислородсодержащей атмосфере, механические свойства, микротвердость, твердость по Виккерсу, коэффициент анизотропии, хрупкость, ионность связей

Благодарности: Исследования проводились при финансовой поддержке госзадания FSME–2023–0003. Измерения проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ МИСИС.

Для цитирования: Забелина Е.В., Козлова Н.С., Бузанов О.А., Крупнова Е.Д. Влияние послеростовых отжигов в кислородсодержащей атмосфере на микротвердость монокристаллического молибдата кальция CaMoO_4 . *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(1): 66–75. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-66-75>

Effect of postgrowth annealing in an oxygen-containing atmosphere on the microhardness of single-crystal calcium molybdate CaMoO_4

E. V. Zabelina¹✉, N. S. Kozlova¹, O. A. Buzanov², E. D. Krupnova¹

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

² *JSC Fomos–Materials, 16–1 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russian Federation*

✉ Corresponding author: zabev@mail.ru

Abstract. Monocrystalline calcium molybdenum CaMoO_4 is a well-known material. Recently, there has been a surge of interest in CaMoO_4 due to a number of popular applications, such as working medium for a cryogenic scintillation bolometer. During growth CaMoO_4 single crystals acquire a blue color due to the presence of defective centers, such as color centers, which is unacceptable for optical applications. To eliminate the coloration, annealing in an oxygen-containing atmosphere is used and then the necessary elements are prepared from the crystals by mechanical influences (cutting, polishing, etc.). In this regard, for the rational solution of issues arising in the manufacture of products from these crystals and their further practical use, the assessment of the mechanical properties of these crystalline materials is an urgent task. However, the results of studies of the mechanical properties of CaMoO_4 are poorly presented, without taking into account anisotropy; there is a significant spread of data on the value of hardness by Mohs. For different authors, hardness varies from 3.5 to 6. In this paper, samples of single crystals of calcium molybdate in the initial state and after high-temperature annealing of different duration in an oxygen-containing atmosphere are studied. It is shown that prolonged annealing leads to discoloration of crystals. It has been established that calcium molybdate crystals are extremely brittle, the brittleness score of Zp crystals in the initial state is maximum and is 5, annealing leads to a decrease in the brittleness score to 4. The “viscosity” parameters are calculated by the Palmqvist S method. The nubs of complete destruction of F_{pr} prints were established, it was shown that annealing in an oxygen-containing atmosphere leads to an increase in F_{pr} by 2.5 times for the Z -cut, by 10 times for the X -cut. It is shown that the microhardness of crystals is characterized by anisotropy of the II kind: for all samples, the microhardness of the Z cut is higher than the microhardness of the X cut. The anisotropy coefficients of the microhardness of the KH samples are estimated. On the basis of the measured values of microhardness, the degrees of ionic bonds I are calculated.

Keywords: single crystals, uniaxial single crystals, calcium molybdate, annealing in an oxygen containing atmosphere, mechanical properties, microhardness, Vickers hardness, anisotropy coefficient, brittleness, bond ionicity

Acknowledgments: The experiments were carried out with financial support under State Assignment FSME–2023–0003 at the Inter–University Test Laboratory for semiconductors and dielectrics “Single Crystals and Stock on their Base” of the National University of Science and Technology MISIS.

For citation: Zabelina E.V., Kozlova N.S., Buzanov O.A., Krupnova E.D. Effect of postgrowth annealing in an oxygen-containing atmosphere on the microhardness of single-crystal calcium molybdate CaMoO_4 . *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(1): 66—75. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-66-75>

Введение

Синтезированный молибдат кальция (повеллит) впервые был получен в 40-х годах XX в. [1]. Монокристаллы CaMoO_4 характеризуются структурой типа шеелита, относятся к тетрагональной сингонии, пространственная группа симметрии $I4_1/a$, точечная группа симметрии $4/m$. Элементарная ячейка — тетрагональная, объемно-центрированная, содержит 4 формульные единицы. В структуре шеелита изолированные анионные тетраэдры $[\text{MoO}_4]^{2-}$ соединяются посредством ионов Ca^{2+} , окруженных восьмью ионами кислорода, в зигзагообразные цепочки. Связи между катионом Ca^{2+} и анионом $[\text{MoO}_4]^{2-}$ — ионные, между молибденом и кислородом в анионе $[\text{MoO}_4]^{2-}$ — ковалентные [2—4]. В литературе наблюдается существенный разброс значений параметров ячейки a и c для этих кристаллов (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Параметры ячейки кристаллов CaMoO_4
 CaMoO_4 crystal lattice parameters

№ п/п	Параметр ячейки, нм		Литературный источник
	a	c	
1	5,213	11,395	[2]
2	5,222	11,425	[5]
3	5,226	11,430	[6]
4	5,349	12,020	[3]

Первоначально монокристаллический молибдат кальция использовался в качестве материала для перестраиваемых акустооптических фильтров [2, 7, 8], позднее рассматривался как материал для ВКР-лазеров [9]. В конце первого десятилетия XXI в. резкий всплеск интереса к этому материалу был обусловлен возможностью использования изотопнообогатщенного молибдата кальция $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ в экспериментах по поиску двойного безнейтринного бета-распада в качестве рабочего элемента криогенного сцинтилляционного болометра [10—12]. Практическое применение этих кристаллов для оптических целей осложняется наличием в них дефектных центров типа центров окраски, которые проявляются в виде желтой, голубой или ярко-синей окраски [2, 12—14]. Эту окраску кристаллов связывают, как правило, с наличием вакансий кислорода, который улетучивается в виде оксида

молибдена MoO_3 в процессе выращивания [2]. Изотермические отжиги в атмосфере с контролируемым содержанием кислорода приводят к обесцвечиванию таких кристаллов [2, 13, 14].

Кроме требований прозрачности в рабочей области диапазона длин волн, к кристаллам также предъявляют требования к их механическим свойствам [2]. Точное знание механических характеристик кристаллов необходимо для рационального решения вопросов, возникающих при их использовании. На практике механические свойства кристаллов важны при механической обработке [2], значения твердости и хрупкости кристаллов обуславливают подходы к обращению с ними, чтобы избежать трещин и царапин вследствие механических причин: при удержании, перемещении и установке кристалла в крепления, механических ударов. В первую очередь определяют твердость и хрупкость материала. Твердость кристаллов определяют кристаллохимические факторы: тип кристаллической структуры, валентность элементов, параметры элементарной решетки, типы химических связей; она чувствительна к химическому составу и является анизотропной характеристикой [15—17].

Твердость определяется как сопротивление кристалла резанию, царапанию или вдавливанию. За числовую характеристику твердости принимают отношение нагрузки к размеру отпечатка вдавливаемого тела (индентора) или ширине или длине царапины на грани кристалла [17]. В случае, когда прикладываемая нагрузка составляет менее $2H$ (~203,94 г), а глубина проникновения индентора составляет более 20 нм, говорят о микротвердости [18]. Для грубой оценки значения твердости пользуются относительной десятибальной шкалой Мооса (*Mohs Hardness*, НМ): если минерал царапает эталонный минерал из шкалы твердости, то его твердость по шкале выше; если он царапается эталоном — ниже [19].

В анизотропных телах, к которым относится молибдат кальция, может наблюдаться анизотропия твердости I и II рода. Анизотропия I рода — полярная анизотропия в зависимости от направления осей индентора относительно кристаллографических направлений грани, анизотропия II рода — различная микротвердость на разных гранях кристалла [20].

Данные по микротвердости молибдата кальция в литературе представлены крайне скупо, без учета анизотропии и указания нагрузок. Имеющиеся данные существенно различаются (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Твердость по Моосу CaMoO_4
 CaMoO_4 hardness data

Год	Плоскость	Твердость по Моосу	Литературный источник
1950	Не указана	3,5	[21]
2001—2005	Не указана	3,5—4	[5]
2008	Не указана	4	[2]
1988	(011)	5,3	[22]
	(001)	4,8	
2002	Не указана	6	[23]

Цель работы — исследование влияния изотермических отжига в кислородсодержащей атмосфере на микротвердость кристаллов CaMoO_4 и ее анизотропию.

Образцы и методы исследования

Кристаллы CaMoO_4 были выращены в АО «Фомос–Материалы» методом Чохральского из шихты стехиометрического состава с добавлением избыточного количества MoO_3 в Pt–тиглях, на установках типа «Кристалл–3М» с использованием высокочастотного способа нагрева. Из этих кристаллов были изготовлены ориентированные кубы размером $10 \times 10 \times 10$ мм, грань Z (001) перпендикулярна оси четвертого порядка.

Исследовались образцы в исходном состоянии и после отжига разной продолжительности (6 и 1000 ч) в кислородсодержащей атмосфере при $T = 1000$ °С. Неотожженный образец (исходное состояние) характеризовался глубоко синей окраской, отожженный в течение 6 ч — светло-голубой окраской, отожженный 1000 ч был бесцветный. Фотографии образцов представлены на рис. 1.

Твердость определяли по Виккерсу (*Vickers Hardness*, HV) [16, 18, 24—26]. В этом методе в

качестве индентора используется алмазный наконечник Виккерса, который представляет собой правильную четырехгранную алмазную пирамиду с квадратным основанием с углом $\alpha = 136^\circ$ между противоположными гранями при вершине. Результаты, полученные при оценке твердости по Виккерсу, определяют после снятия испытательной нагрузки, таким образом влияние упругой деформации материала под воздействием индентора не учитывается.

Твердость по Виккерсу пропорциональна отношению значения нагрузки к площади базовой поверхности отпечатка, которую рассчитывают по длинам его диагоналей, допуская, что отпечаток имеет форму правильной пирамиды, имеющей в основании квадрат, и с углом при вершине, совпадающим с углом при вершине у индентора, и вычисляется по формуле [16, 18, 24—26]

$$HV = \frac{1}{g_n} \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 0,1891 \frac{F}{d^2}, \quad (1)$$

где F — нагрузка, Н; g_n — ускорение свободного падения; α — угол между противоположными гранями пирамиды при вершине, равный 136° ; d — среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка d_1 и d_2 после снятия нагрузки, мм.

Измерения микротвердости проводились в межкафедральной учебно-испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛИМЗ) на поверенном микротвердомере Aaffri DM 8 В, который дает возможность проведения индентирования при малых нагрузках от 1 г. Время выдержки 10 с, скорость подачи нагрузки 50 мкм/с. Значение микротвердости определялось автоматически по результатам измерения диагоналей отпечатка с применением CCD-камеры и программного обеспечения Hardtest-Program Precidure Ver. 2.4 Frits Mueller GmbH. Контроль правильности измерений HV проводился непосредственно перед



Рис. 1. Образцы кристаллов молибдата кальция:

слева направо: исходный синего цвета, отожженный в течение 6 ч голубого цвета, отожженный в течение 1000 ч бесцветный

Fig. 1. Calcium molybdate crystal specimens:

from left to right: initial deep blue, light-blue annealed for 6 h and colorless annealed for 1000 h

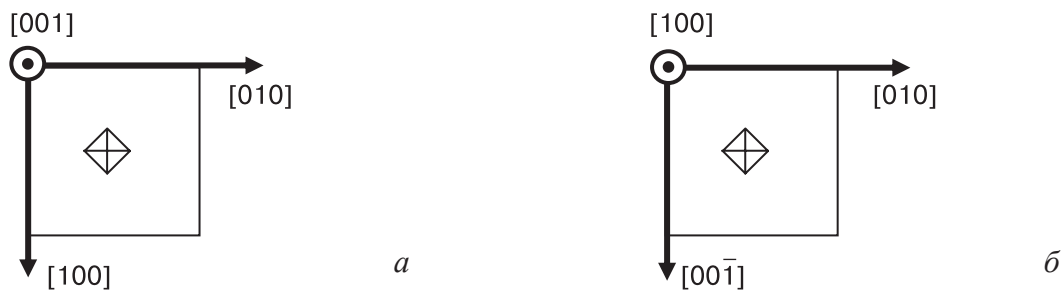


Рис. 2. Схема отпечатков на гранях Z (а) и X (б)
Fig. 2. Schematic of indentations on (a) Z and (б) X crystal faces

проведением измерений образцов на стандартном контрольном образце из фторида лития (LiF), изготовленном и измеренном в ИЛМЗ. Точность измерений не хуже 5 %.

Результаты измерений

Отпечаток на поверхности образцов ставился одним и тем же образом, с учетом его кристаллографической ориентации (рис. 2).

Измерения проводили при нагрузках 1, 3, 5, 10 и 25 г. При нагрузке 1 г отпечатки были неразличимы независимо от образца. При увеличении нагрузки до 3 г для всех образцов, вне зависимости от ориентации граней, наблюдались сколы и трещины вокруг отпечатков. Эти результаты свидетельствуют, что кристаллы CaMoO₄ являются чрезвычайно хрупкими.

Характерные отпечатки, полученные при измерении микротвердости молибдата кальция, представлены на рис. 3 и 4.

Для получения полной картины разрушения отпечатков нагрузку увеличивали до нагрузки полного их разрушения F_{пр}. В табл. 3 приведены полученные значения F_{пр} для исследованных образцов.

Изотермический отжиг в кислороде приводит к увеличению F_{пр} для Z-среза в 2,5 раза, для X-среза в 10 раз.

Отожженные образцы менее хрупки, чем неотожженные. Высокую хрупкость материала, как правило, связывают с превышением пределов его прочности в процессе вдавливания алмазной пирамидки [27], из-за чего материал не обладает достаточной способностью к рассеиванию упругих напряжений и в результате образец разрушается.

Таблица 3 / Table 3

Значения нагрузки полного разрушения образцов CaMoO₄ Z- и X-срезов
Load values of complete destruction of CaMoO₄ samples of Z- and X-cuts

Образец	F _{пр} , г	
	Z-срез	X-среза
Исходный образец	10	5
Отожженный в течение 6 ч образец	25	25
Отожженный в течение 1000 ч образец	25	50

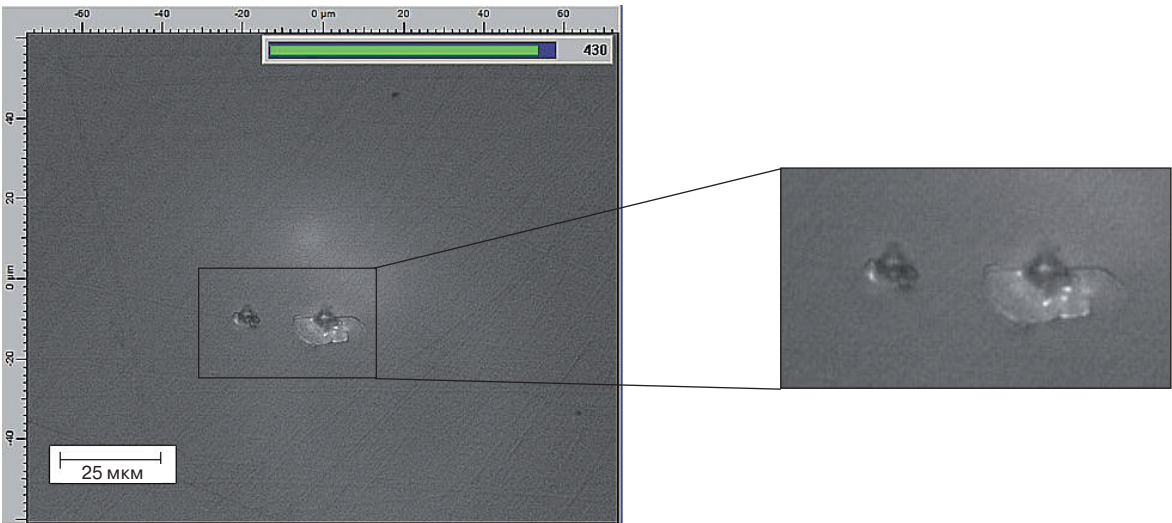


Рис. 3. Характерные отпечатки на Z-срезе образца голубого цвета (нагрузки 5 и 10 г соответственно)
Fig. 3. Typical indentations on the Z cut of the light-blue specimen (loads 5 and 10 g, respectively)

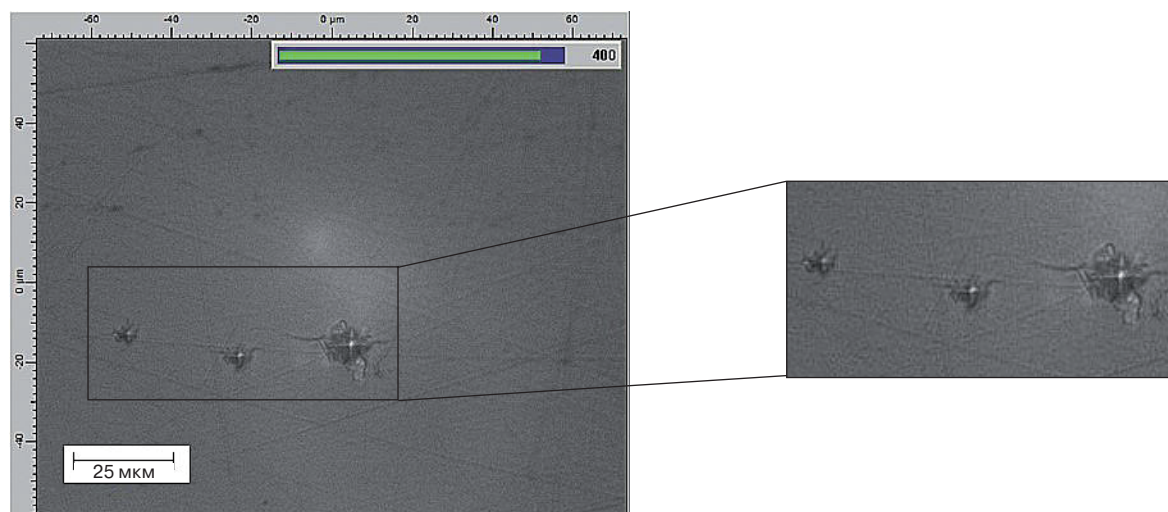


Рис. 4. Характерные отпечатки на X-срезе бесцветного образца (нагрузки 5, 10 и 25 г соответственно)

Fig. 4. Typical indentations on the X cut of the colorless specimen (loads 5, 10 and 25 g, respectively)

Таким образом, отжиг кристаллов в кислород-содержащей атмосфере приводит к увеличению пределов прочности CaMoO_4 .

Для численной оценки хрупкости материала были рассчитаны фактор (балл) хрупкости Z_p и параметр «вязкости» по методу Пальмквиста S [27].

Фактор хрупкости образцов оценивали по методике, представленной в работе [27], согласно которой, каждому из наносимых отпечатков присваивается балл хрупкости по условной пятибалльной шкале, учитывающей число трещин, сколов у отпечатков и характер их развития. Оценка хрупкости материала, согласно работе [27], приведена ниже.

Средний балл хрупкости	Характер отпечатка индентора
0	Отпечаток без видимых трещин и сколов
1	Одна небольшая трещина в углу отпечатка
2	Одна трещина, не совпадающая с продолжением диагонали отпечатка
3	Две трещины в противоположных углах отпечатка. Три трещины в разных углах отпечатка. Скол с одной стороны отпечатка
4	Больше трех трещи. Скол с двух сторон отпечатка
5	Полное разрушение формы отпечатка

Средний балл хрупкости образцов CaMoO_4 , определенный в соответствии с методикой, предложенной в работе [27] и из анализа данных, представленных выше, составляет 4–5.

Оценка параметра «вязкости» по методу Пальмквиста [27] заключается в оценке работы

(«вязкости») S , которая производится силой (нагрузкой) $F_{кр}$ при вдавливании индентора, причем рассматриваются те нагрузки, при которых 50 % отпечатка имеют трещины. В случае, если индентором является алмазная пирамида с квадратным основанием и углом при вершине 136° , параметр «вязкости» вычисляется по формуле

$$S = 2 \sqrt{\frac{F_{кр}^3}{HV}}. \quad (2)$$

Так как трещины наблюдались у всех отпечатков, значения «вязкости» были рассчитаны для всех использованных нагрузок.

В случае образцов, для которых удалось получить значения микротвердости при разных нагрузках, микротвердость или не изменяется в пределах погрешности с изменением «вязкости» (Z-срез, отжиг 1000 ч), или увеличивается с повышением «вязкости» (Z-срез исходный и отожженный 6 ч; X-срез, отжиг 1000 ч).

Отжиг в вакууме приводит к повышению параметра «вязкости» для всех исследованных образцов независимо от среза.

Полученные значения микротвердости HV были переведены в твердость по шкале Мооса HM , поскольку в известных работах [2, 5, 21–23] микротвердость молибдата кальция представлена именно по шкале Мооса. Для этого была использована следующая формула [27]:

$$HM = 0,675 \sqrt[3]{HV}. \quad (3)$$

Полученные значения микротвердости близки к литературным данным, представленным в работах [22, 23] и отличаются от результатов, представленных в работах [2, 5, 21]. При нагрузке 5 г значение микротвердости максимально для исходного образца синего цвета и минимально для отожженного

в течение 6 ч образца голубого цвета, микротвердость отожженного в течение 1000 ч бесцветного образца имеет промежуточное значение.

Для всех исследованных образцов наблюдается анизотропия микротвердости II рода: микротвердость граней Z выше, чем граней X. Анизотропия микротвердости наиболее выражена в случае неотожженного образца синего цвета, а наименее для отожженного бесцветного образца. Различие микротвердостей разных граней связано с их разным строением, в первую очередь с ретикулярной плотностью (количество узлов на единицу площади) и со значениями сил связи в них [15]. В кристаллах CaMoO_4 ретикулярная плотность грани Z выше, чем грани X, что хорошо соотносится с результатами измерений микротвердости на этих гранях.

Для оценки степени анизотропии твердости в материалах вводится коэффициент анизотропии КН, который вычисляется по формуле [16]:

$$\text{КН} = \frac{H_{\max}}{H_{\min}}, \quad (4)$$

где $H_{\max}$, $H_{\min}$ — максимальное и минимальное значение микротвердости соответственно.

В силу хрупкости кристаллов коэффициент анизотропии микротвердости определяли в соответствии с формулой (4) для разных нагрузок:

- 1,064 для исходного образца синего цвета (при нагрузке 3 г);
- 1,061 для отожженного образца голубого цвета (при нагрузке 10 г);

– 1,021 для отожженного бесцветного образца (при нагрузке 25 г).

Измерение микротвердости позволяет оценить степень ионности связей в соответствии с формулой, представленной в работах [28, 29]:

$$\text{НМ} = mI^2 + kI + l, \quad (5)$$

где I — степень ионности связи; m , k , l — константы.

Чем ближе полученное значение I к 1, тем более ионный характер связи наблюдается у материала. Известно [27], что наименьшей твердостью обладают кристаллы, в которых преобладает ионная связь. Ионность (или ковалентность) связей характеризует степень симметрии электронных связей, локализованных между атомами.

Показано [28, 29], что значения констант $m = 15,79$, $k = 11,33$ и $l = 7,63$ подходят для широкого диапазона материалов. С учетом этих величин для оценки степени ионности связей мы использовали окончательную формулу:

$$I = \frac{-11,33 - \sqrt{11,33^2 + 4 \cdot 15,79 \cdot (7,63 - \text{НМ})}}{-2 \cdot 15,79}. \quad (6)$$

Степень ионности связей, рассчитанная по формуле (6) для исследованных кристаллов, выше при измерениях на гранях Z, чем на гранях X. При этом, чем ниже доля ионности связи, тем выше значение микротвердости, что соответствует данным работы [27].

Таблица 4 / Table 4

Параметры образцов CaMoO_4 с учетом анизотропии в исходном состоянии и после изотермических отжигов в кислородсодержащей атмосфере

Parameters of CaMoO_4 specimens taking into account anisotropy in the initial state and after isothermal anneals in an oxygen containing atmosphere

Срез	Параметр	Нагрузка						
		3 г	5 г	5 г	10 г	5 г	10 г	25 г
		Исходный		Отжиг 6 ч		Отжиг 1000 ч		
Z-срез	HV, кгс/мм ²	410 ± 20	460 ± 20	340 ± 20	450 ± 20	390 ± 20	380 ± 20	—
	НМ	5,0	5,2	4,7	5,2	4,9	4,9	—
	I	0,90	0,89	0,92	0,89	0,91	0,91	—
	$F_{\text{пр}}$, гс (мН)	10 (98,07)		25 (245,2)		25 (245,2)		
	S , кгс/мм	0,52	1,04	1,21	2,98	1,13	3,26	—
X-срез	HV, кгс/мм ²	350 ± 20	—	—	380 ± 20	—	360 ± 20	410 ± 20
	НМ	4,7	—	—	4,9	—	4,8	5,0
	I	0,92	—	—	0,91	—	0,91	0,90
	$F_{\text{пр}}$, гс (мН)	5 (49,03)		25 (245,2)		50 (490,3)		
	S , кгс/мм	0,56	—	—	3,26	—	3,34	12,30

Полученные нами результаты измерений микротвердости монокристаллов НВ и НМ, степени ионности связей I , коэффициента анизотропии твердости КН, балла хрупкости Z_p , параметра «вязкости» по методу Пальмквиста S и нагрузки полного разрушения отпечатка $F_{пр}$ образцов CaMoO_4 с учетом анизотропии и времени отжига представлены в табл. 4.

Заключение

Получены первые результаты измерения микротвердости CaMoO_4 в исходном состоянии и после высокотемпературных отжига в кислородсодержащей атмосфере. Установлено, что образцы CaMoO_4 являются чрезвычайно хрупкими, трещины и сколы вокруг отпечатков наблюдаются уже при нагрузках 3 г для всех исследованных образцов. Определены нагрузки полного разрушения отпечатков $F_{пр}$, с учетом анизотропии и времени

отжига образцов. Изотермический отжиг в кислороде приводит к увеличению нагрузки, при которой происходит полное разрушение отпечатка: в 2,5 раза для Z-среза и в 10 раз для X-среза.

Хрупкость кристаллов численно охарактеризована баллами хрупкости Z_p и параметрами «вязкости» по методу Пальмквиста S . Отожженные образцы менее хрупки, чем неотожженные.

Измеренные величины микротвердости по шкале Мооса НМ составляют в исходном состоянии ~5 для Z-среза и ~4,7 для X-среза. Установлено наличие анизотропии микротвердости II рода, микротвердость граней Z выше, чем граней X для всех образцов. Оценен коэффициент анизотропии КН.

По данным измерений микротвердости оценена степень ионности связей образцов CaMoO_4 в исходном состоянии и после изотермических отжига в кислородсодержащей атмосфере.

Библиографический список

1. Botden Th.P.J., Kröger F.A. Energy transfer in tungstates and molybdates activated with samarium. *Physica*. 1949; 15(8–9): 747—768. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(49\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0031-8914(49)90080-4)
2. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСиС; 2000. 432 с.
3. Лимаренко Л.Н., Носенко А.Е., Пашковский М.В., Фурторский Д.–Л.Л. Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфрамов; под общ. ред. М.В. Пашковского. Львов: Вища школа; 1978. 160 с.
4. Basiev T.T., Sobol A.A., Voronko Yu.K., Zverev P.G. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials*. 2000; 15(3): 205—216. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00037-9)
5. Handbook of Mineralogy. URL: <http://www.handbookofmineralogy.org/> (дата обращения: 12.02.2023).
6. Gurmen E., Daniel E., King J.S. Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and BaWO_4 by neutron diffraction. *Journal of Chemical Physics*. 1971; 55(3): 1093—1097. <https://doi.org/10.1063/1.1676191>
7. Harris S.E., Nieh S.T.K., Feigelson R.S. CaMoO_4 electronically tunable optical filter. *Applied Physics Letters*. 1970; 17(5): 223—225. <https://doi.org/10.1063/1.1653374>
8. Парыгин В.Н., Вершубский А.В., Холостов К.А. Управление характеристиками коллинеарного акустооптического фильтра на молибдате кальция. *Журнал технической физики*. 1999; 69(12): 76—81.
9. Басиев Т.Т., Осико В.В. Новые материалы для ВКР–лазеров. *Успехи химии*. 2006; 75(10): 940—954.
10. Ханбеков Н.Д. АМоRE: Коллаборация для поиска безнейтринного двойного бета–распада изотопа ^{100}Mo с помощью $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ в качестве криогенного сцинтилляционного детектора. *Ядерная физика*. 2013; 76(9): 1146—1149. <https://doi.org/10.7868/S00444002713090109>
11. Korzhik M.V., Kornoukhov V.N., Missevitch O.V., Fedorov A.A., Annenkov A.N., Buzanov O.A., Borisevich A.E., Dormenev V.I., Kholmetskii A.L., Kim S.K., Kim Y., Kim H., Bratyakina A.V. Large volume CaMoO_4 scintillation crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2008; 55(3): 1473—1475. <https://doi.org/10.1109/TNS.2008.920428>
12. Annenkov A.N., Buzanov O.A., Danevich F.A., Georgadze A.Sh., Kim S.K., Kim H.J., Kim Y.D., Kobychiev V.V., Kornoukhov V.N., Korzhik M., Lee J.I., Missevitch O., Mokina V.M., Nagorny S.S., Nikolaiko A.S., Poda D.V., Podviyanuk R.B., Sedlak D.J., Shkulkova O.G., So J.H., Solsky I.M., Tretyak V.I., Yurchenko S.S. Development of CaMoO_4 crystal scintillators for a double beta decay experiment with ^{100}Mo . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2008; 584(2–3): 334—345. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.10.038>
13. Pan S., Zhang J., Pan J., Ren G., Lee J., Kim H. Thermal expansion, luminescence, and scintillation properties of CaMoO_4 crystals grown by the vertical Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*. 2018; 498: 56—61. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.05.033>
14. Jiang L., Wang Zh., Chen H., Chen Y., Chen P., Xu Z. Thermal annealing effects on the luminescence and scintillation properties of CaMoO_4 single crystal grown by Bridgman method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 734: 179—187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.005>
15. Flournoy P.A., Brixner L.H. Laser Characteristics of niobium compensated CaMoO_4 and SrMoO_4 . *Journal of The Electrochemical Society*. 1965; 112(8): 779—781. <https://doi.org/10.1149/1.2423694>
16. Боярская Ю.С. Деформирования кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиинца; 1972. 235 с.
17. Лебедева С.И. Определение микротвердости минералов. М.: Изд-во Академии наук СССР; 1963. 123 с.
18. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа; 1984. 375 с.
19. ГОСТ Р 8.748–2011 (ИСО 14577–1:2002). Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1 Метод испытаний. Введ.: 01.05.2013.

20. Мооса шкала. Многоножки. Мятлик. Большая советская энциклопедия. В 50 т. М.: Советская энциклопедия; 1949—1958. Т. 28. С. 268.

21. Диденко И.С., Козлова Н.С., Кугаенко О.М., Петраков В.С. Физика реального кристалла. М.: Издательский Дом НИТУ «МИСиС»; 2013. 76 с.

22. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолгиздат; 1950. 956 с.

23. Batra N. M., Arora S. K., Mathews T. Study of crack patterns during indentation on CaMoO_4 single crystals. *Journal of Materials Science*. 1988; 7(3): 254—256. <https://doi.org/10.1007/BF01730188>

24. Weber M. J. Handbook of optical materials. Boca Raton: CRC Press; 2003. 536 p.

25. ГОСТ 2999–75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. Введ.: 01.07.1976.

26. ГОСТ 9450–76 (СТ СЭВ 1195–78). Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ.: 01.01.1977.

27. ГОСТ Р ИСО 6507–1–2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения. Введ.: 01.08.2008.

28. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов. М.: Металлургия; 1962. 224 с.

29. Pillay K. S. Relationship between hardness and ionicity in a crystal. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 1982; 20: 46—48.

30. Raghuram D. V., Raghavendra Rao A., Prasad P. M., Madhu G., Manikumari V. A. Correlation between hardness and bond ionicity in crystals. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*. 2019; 7(3): 2680—2683. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2019.3488>

References

1. Botden Th. P. J., Kröger F. A. Energy transfer in tungstates and molybdates activated with samarium. *Physica*. 1949; 15(8–9): 747—768. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(49\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0031-8914(49)90080-4)

2. Blistanov A. A. Crystals of quantum and nonlinear optics. Moscow: MISiS; 2000. 432 p. (In Russ.)

3. Limarenko L. N., Nosenko A. E., Pashkovskii M. V., Futorskii D. L. Effect of structural defects on the physical properties of tungstates. M. V. Pashkovskii (ed.). Lviv: Vishcha shkola; 1978. 160 p. (In Russ.)

4. Basiev T. T., Sobol A. A., Voronko Yu. K., Zverev P. G. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials*. 2000; 15(3): 205—216. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00037-9)

5. Handbook of Mineralogy. URL: <http://www.handbookofmineralogy.org/> (accessed on 12.02.2023).

6. Gurmen E., Daniel E., King J. S. Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and BaWO_4 by neutron diffraction. *Journal of Chemical Physics*. 1971; 55(3): 1093—1097. <https://doi.org/10.1063/1.1676191>

7. Harris S. E., Nieh S. T. K., Feigelson R. S. CaMoO_4 electronically tunable optical filter. *Applied Physics Letters*. 1970; 17(5): 223—225. <https://doi.org/10.1063/1.1653374>

8. Parygin V. N., Vershubskii A. V., Kholostov K. A. Control of the characteristics of a calcium molybdate collinear acousto-optic filter. *Technical Physics*. 1999; 44(12): 1467—1471.

9. T. Basiev T. T., Osiko V. V. New materials for SRS lasers. *Russian Chemical Reviews*. 2006; 75(10): 847—862.

10. Khanbekov N. D. AMoRE: Collaboration for searches for the neutrinoless double-beta decay of the isotope of ^{100}Mo with the AID of $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ as a cryogenic scintillation detector. *Physics of Atomic Nuclei*. 2013; 76(9): 1086—1089. <https://doi.org/10.7868/S0044002713090109>

11. Korzhik M. V., Kornoukhov V. N., Missevitch O. V., Fedorov A. A., Annenkov A. N., Buzanov O. A., Borisevich A. E., Dormenev V. I., Kholmetskii A. L., Kim S. K., Kim Y., Kim H., Bratyakina A. V. Large volume CaMoO_4 scintillation crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2008; 55(3): 1473—1475. <https://doi.org/10.1109/TNS.2008.920428>

12. Annenkov A. N., Buzanov O. A., Danevich F. A., Georgadze A. Sh., Kim S. K., Kim H. J., Kim Y. D., Kobychiev V. V., Kornoukhov V. N., Korzhik M., Lee J. I., Missevitch O., Mokina V. M., Nagorny S. S., Nikolaiko A. S., Poda D. V.,

Podviyanuk R. B., Sedlak D. J., Shkulkova O. G., So J. H., Solsky I. M., Tretyak V. I., Yurchenko S. S. Development of CaMoO_4 crystal scintillators for a double beta decay experiment with ^{100}Mo . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2008; 584(2–3): 334345. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.10.038>

13. Pan S., Zhang J., Pan J., Ren G., Lee J., Kim H. Thermal expansion, luminescence, and scintillation properties of CaMoO_4 crystals grown by the vertical Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*. 2018; 734: 179—187. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.05.033>

14. Jiang L., Wang Zh., Chen H., Chen Y., Chen P., Xu Z. Thermal annealing effects on the luminescence and scintillation properties of CaMoO_4 single crystal grown by Bridgman method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 734: 179—187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.005>

15. Flournoy P. A., Brixner L. H. Laser characteristics of niobium compensated CaMoO_4 and SrMoO_4 . *Journal of the Electrochemical Society*. 1965; 112(8): 779—781. <https://doi.org/10.1149/1.2423694>

16. Boyarskaya Yu. S. Deformation of crystals during microhardness tests. Kishinev: Shtiintsa; 1972. 235 p. (In Russ.)

17. Lebedeva S. I. Determination of the microhardness of minerals. Moscow: Izd-vo Akademii nauk SSSR; 1963. 123 p. (In Russ.)

18. Shaskol'skaya M. P. Crystallography. Moscow: Vysshaya shkola; 1984. 375 p. (In Russ.)

19. GOST P 8.748–2011 (ISO 14577–1:2002). State system for ensuring the uniformity of measurements. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1. Test method. 01.05.2013. (In Russ.)

20. Mohs scale. Centipedes. Bluegrass. Great Soviet Encyclopedia. In 50 vol. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1949—1958. Vol. 28. P. 268. (In Russ.)

21. Didenko I. S., Kozlova N. S., Kugaenko O. M., Petrakov V. S. Physics of a real crystal. Moscow: Izdatel'skii Dom NITU “MISiS”; 2013. 75 p. (In Russ.)

22. Betekhtin A. G. Mineralogy. Moscow: Gosgeolizdat; 1950. 956 p. (In Russ.)

23. Batra N. M., Arora S. K., Mathews T. Study of crack patterns during indentation on CaMoO_4 single crystals. *Journal of Materials Science*. 1988; 7(3): 254—256. <https://doi.org/10.1007/BF01730188>

24. Weber M.J. Handbook of optical materials. Boca Raton: CRC Press; 2003. 536 p.
25. GOST 2999–75. Metals and alloys. Vickers hardness test by diamond pyramid. 01.07.1976. (In Russ.)
26. GOST 9450–76 (СТ СМЕА 1195–78). Measurements microhardness by diamond instruments indentation. 01.01.1977. (In Russ.)
27. GOST Р ИСО 6507–1–2007. Metals and alloys. Vickers hardness test. Part 1. Test method. 01.08.2008. (In Russ.)
28. Glazov V.M., Vigdorovich V.N. Microhardness of metals. Moscow: Metallurgizdat; 1962. 224 p. (In Russ.)
29. Pillay K.S. Relationship between hardness and ionicity in a crystal. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 1982; 20: 46–48.
30. Raghuram D.V., Raghavendra Rao A., Prasad P.M., Madhu G., Manikumari V.A. *Correlation between hardness and bond ionicity in crystals. International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*. 2019; 7(3): 2680–2683. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2019.3488>

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

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

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

Бузанов Олег Алексеевич — канд. техн. наук, главн. науч. сотрудник; АО «Фомос-Материалы», Буженинова, д. 16, стр. 1, Москва, 107023, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7532-5710>; e-mail: buzanov@newpiezo.com

Oleg A. Buzanov — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher; JSC Fomos-Materials, 16–1 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7532-5710>; e-mail: buzanov@newpiezo.com

Крупнова Елена Дмитриевна — магистрант; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: lenakrupnova12@yandex.ru

Elena D. Krupnova — Master’s Student; National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: lenakrupnova12@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.03.2023; поступила после доработки 27.03.2023; принята к публикации 03.04.2023
Received 10 March 2023; Revised 27 March 2023; Accepted 03 April 2023

УДК 669.2:669.715

Влияние кальция на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого проводников сплава AlTi0.1

© 2023 г. И. Н. Ганиев¹, Р. Дж. Файзуллоев², Ф. Ш. Зокиров¹, А. Г. Сафаров³

¹ *Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими,
просп. Акад. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Республика Таджикистан*

² *Институт энергетики Таджикистана,
ул. Н. Хусрава, д. 73, поселок Бохтариен, район Кушониен, Хатлонская обл., 733036,
Республика Таджикистан*

³ *Физико-технический институт им. С.У. Умарова
Национальной академии наук Таджикистана,
просп. Садриддина Айни, д. 299/1, Душанбе, 734063, Республика Таджикистан*

✉ Автор для переписки: ganievizatullo48@gmail.com

Аннотация. Среди всех известных металлов, таких как серебро, золото, медь, алюминий по электропроводности занимает четвертое место. Электропроводность меди при 20 °С принимается за 100 % IACS, алюминия в отожженном состоянии она составляет 62 % IACS. Однако, если учесть удельный вес алюминия, то на единицу массы его проводимость в 2 раза больше, чем у меди. Из этого следует, насколько выгодно применение алюминия в качестве материала для проводников. При одинаковой проводимости (одна и та же длина) проводник из алюминия имеет площадь поперечного сечения на 60 % больше, чем медь. При этом его масса составляет всего 48 % массы меди. Из-за низкой механической прочности в ряде случаев в электро-технике использование в качестве проводника алюминия затруднено или просто невозможно. Легированием другими металлами алюминия можно повысить его механическую прочность, несмотря на заметное снижение электропроводности.

В статье представлены результаты исследования теплоемкости алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (Al + 0,1 % (мас.) Ti) с кальцием. Исследование проведено в режиме «охлаждения» с использованием в качестве эталона алюминия марки А5N (99,999 % Al). Получены полиномы, описывающие скорости охлаждения образцов из сплавов и эталона. По рассчитанным значениям скоростей охлаждения образцов из исследуемых сплавов сформированы уравнения, описывающие температурную зависимость термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов путем интегрирования зависимостей их теплоемкостей.

Установлено, что термодинамические функции и теплоемкость сплавов с ростом температуры увеличиваются, а от концентрации кальция уменьшаются.

Ключевые слова: алюминиевый проводниковый сплав AlTi0.1, кальций, режим «охлаждения», теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

Для цитирования: Ганиев И.Н., Файзуллоев Р.Дж., Зокиров Ф.Ш., Сафаров А.Г. Влияние кальция на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого проводни-

© 2023 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.

кового сплава AlTi0.1. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(1): 76—84. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-76-84>

Influence of calcium on specific heat capacity and changes in thermodynamic functions of aluminum conductor alloy AlTi0.1

I. N. Ganiev¹✉, R. J. Faizulloev², F. Sh. Zokirov¹, A. G. Safarov³

¹ *Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi,
10 Academicians Radjabov's Ave., Dushanbe 734042, Republic of Tajikistan*

² *Institute of Energy of Tajikistan,
73 N. Khusrava Str., Bokhtariyon, Kushanyan District, Khatlon Region 733036, Republic of Tajikistan*

³ *S.U. Umarov Physical–Technical Institute, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan,
299/1 Sadriddin Ayni Ave., Dushanbe 734063, Republic of Tajikistan*

✉ Corresponding author: ganievizatullo48@gmail.com

Abstract. Aluminum in terms of electrical conductivity among all known metals ranks fourth after silver, copper and gold. The electrical conductivity of annealed aluminum is approximately 62% IACS of the electrical conductivity of annealed standard copper, which at 20 °C. is taken as 100% IACS. However, due to its low specific gravity, aluminum has a conductivity per unit mass 2 times greater than copper. This property of aluminum gives us an idea of the economic viability of using it as a material for conductors. With equal conductivity (the same length), the aluminum conductor has a cross-sectional area 60% larger than copper, and its mass is only 48% of the mass of copper. In most cases, in electrical engineering, the use of aluminum as a conductor is difficult, and often simply impossible due to its low mechanical strength. An increase in the mechanical strength of aluminum is possible due to the introduction of alloying additives, i.e. creating alloys. In such a case, the mechanical strength increases, causing a noticeable decrease in electrical conductivity. The heat capacity of the aluminum conductor alloy AlTi0.1 (Al + 0.1 wt.% Ti) with calcium in the “cooling” mode was determined from the known heat capacity of the standard aluminum sample. Equations are obtained that describe the cooling rates of specimens made from an aluminum conductor alloy AlTi0.1 with calcium and a reference. Based on the calculated values of the cooling rates of the samples, the equations for the temperature dependence of the heat capacities of the alloys and the standard were formed. The temperature dependences of changes in enthalpy, entropy, and Gibbs energy for the aluminum alloy AlTi0.1 with calcium are calculated by integrating the specific heat capacity. The heat capacity, enthalpy, and entropy of the AlTi0.1 alloy decrease with increasing calcium concentration, and increase with increasing temperature, while the value of the Gibbs energy has an inverse relationship.

Keywords: aluminum conductor alloy AlTi0.1, calcium, heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs energy

For citation: Ganiev I.N., Faizulloev R.J., Zokirov F.Sh., Safarov A.G. Influence of calcium on specific heat capacity and changes in thermodynamic functions of aluminum conductor alloy AlTi0.1. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2023; 26(1): 76—84. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-76-84>

Введение

В настоящее время на заводах Республики Таджикистан для изготовления неизолированных силовых проводов линии электропередач используют преимущественно катанку алюминиевую АКЛП, изготовленную из сплавов марок А5Е и А7Е с овальностью диаметром 9—19 мм. Катан-

ка АКЛП производится на литейно–прокатных агрегатах в соответствии с ГОСТ 13843–78. Она имеет сравнительно низкое электросопротивление и прочность. Электросопротивление алюминиевой катанки равно 0,0282 Ом·мм²/м, что в 1,62 раза больше электросопротивления меди. Максимально возможная рабочая температура при этом не превышает 100 °С. Недостаток электропроводности

алюминия по сравнению с медными проводами обычно компенсируют увеличением токопроводящей жилы. Чтобы обеспечить надежную работу линий и исключить обрывы, такой прочности и термостойкости недостаточно. Поэтому современные исследования направлены на разработку способов упрочнения и улучшения термоустойчивости алюминиевой катанки [1].

Из-за низкой механической прочности использование алюминия в электротехнике в качестве проводника невозможно или затруднено. При температурах около 100 °С упрочненный холодной деформацией проводниковый алюминий значительно теряет свою прочность. Рост механической прочности алюминия можно обеспечить путем его легирования, т. е. созданием сплавов. В таком случае заметно снижается электропроводность, но растет механическая прочность [1].

Анализ влияния легирующих элементов, таких как Fe, Zr, Mn, Cr, Ti, Ca и Mg, на электропроводность и прочность алюминия показывает, что при легировании ими алюминия наблюдается рост твердости. Указанные элементы заметно отличаются по атомным диаметрам от алюминия. В связи с тем, что основным параметром проводникового материала является электропроводность, следует выбирать легирующие добавки исходя из их влияния на изменения электропроводности [2—6].

В настоящее время существует несколько теорий модифицирования. Применительно к алюминиевым сплавам нет единого мнения в решении данной проблемы [7, 8]. Это объясняется сложностью процесса модифицирования и его зависимостью от условий плавки и литья, а также влиянием неконтролируемых примесей и компонентов. Последние могут влиять на измельчение исходного зерна сплава. Вводимая в качестве модификатора добавка (в нашем случае титана) должна удовлетворять следующим требованиям: обладать достаточной устойчивостью в расплаве без изменения химического состава; температура плавления добавки (титана) должна быть выше температуры плавления алюминия; размерное и структурное соответствие кристаллических решеток модификатора и алюминия [9—13].

Цель работы — исследование влияния добавок кальция на температурные зависимости удельной теплоемкости и изменения термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (Al + 0,1 % (мас.) Ti).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Сплавы для исследования были получены в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабора-

торное) в интервале температур 800—850 °С из алюминия марки А5 (ГОСТ 110669–01), титана марки ТГ–90 (ГОСТ 19807–91) и кальция металлического марки КаМ–1 (ТУ48–40–215–72). Лигатура алюминия с 2 % (мас.) титана предварительно изготавливалась в вакуумной печи сопротивления типа СНВ 2.4.2/16. Из полученных далее сплавов в графитовую изложницу отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Алюминиевый проводниковый сплав AlTi0.1 с кальцием подвергался химическому анализу на содержание основных компонентов в Центральной заводской лаборатории алюминиевой компании ГУП «ТалКо». Содержание кальция в сплаве колебалось от 0,01 до 0,5 % (мас.). Состав полученных сплавов контролировался также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2 % (отн.).

Как известно из работ [14; 15, С. 52—60; 16—18], теплоемкость твердых тел в режиме «охлаждения» определяется по уравнению

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_2}, \quad (1)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ — масса эталона; $m_2 = \rho_2 V_2$ — масса исследуемого образца; $(dT/dt)_1$, $(dT/dt)_2$ — скорости охлаждения эталона и образцов из сплавов при данной температуре соответственно.

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения образцов.

Теплоемкость измерялась по методике, описанной в работах [19—23], на установке, схема которой представлена на рис. 1. Электродпечь 1 смонтирована на стойке 2, по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелка показывает направление перемещения). Образец 3 и эталон 4 (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары 5. Концы термопар подведены к цифровым термометрам Digital Multimeter DI9208L (6—8).

Электродпечь 1 запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) 9, нужная температура устанавливается с помощью терморегулятора 10. По показаниям цифровых термометров 6, 7 и 8 фиксируется значение начальной температуры. Образец 3 и эталон 4 нагреваются в электродпечи 1 до нужной температуры, которая контролируется по показаниям цифровых термометров на компьютере 11. Образец и эталон одновременно извлекаются из электродпечи, и с этого момента фикс-

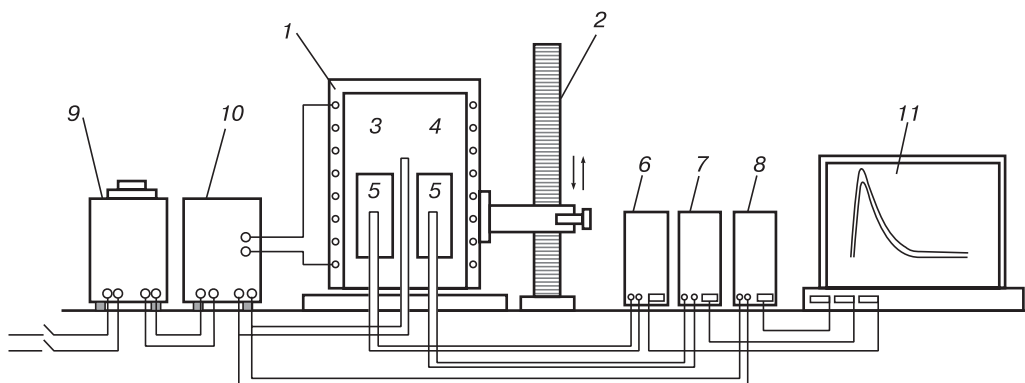


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»

Fig. 1. Installation for determining the heat capacity of solid bodies in the "cooling" mode

сируется их температура. Показания цифровых термометров записываются на компьютер через каждые 10 с до охлаждения образца и эталона до комнатной температуры.

Обработка результатов измерений и построение графиков производились с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Коэффициент корреляции $R_{\text{корр}} > 0,995$, что подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции. Временной интервал фиксации температуры — 10 с. Относительная ошибка измерения теплоемкости в интервале от 40 до 400 °C составляла $\pm 1\%$, а выше 400 °C — $\pm 2,5\%$ [24–26].

Полученные кривые охлаждения образцов из сплавов описываются уравнением вида

$$T = ae^{-bt} + pe^{-kt}, \quad (2)$$

где a , b , p , k — постоянные для данного образца; t — время охлаждения.

Результаты исследования температуры охлаждения изучаемых сплавов представлены на рис. 2, а. В общем случае полученные графи-

ки температуры (T) от времени охлаждения (t) для образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1 с кальцием показывают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере их охлаждения. На кривых охлаждения термических эффектов, связанных с фазовым превращением, не обнаружено.

Дифференцируя уравнение (2) по t , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов

$$\frac{dT}{dt} = -abe^{-bt} - pke^{-kt}. \quad (3)$$

По формуле (3) вычислены скорости охлаждения образцов из сплава AlTi0.1 с кальцием и эталона. Кривые скорости охлаждения образцов представлены на рис. 2, б. Обработкой данных о скорости охлаждения получены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в (3), которые приведены в табл. 1.

С использованием данных о скорости охлаждения образцов по уравнению (1) вычислена удельная теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 с кальцием и эталона. Результаты через 100 К

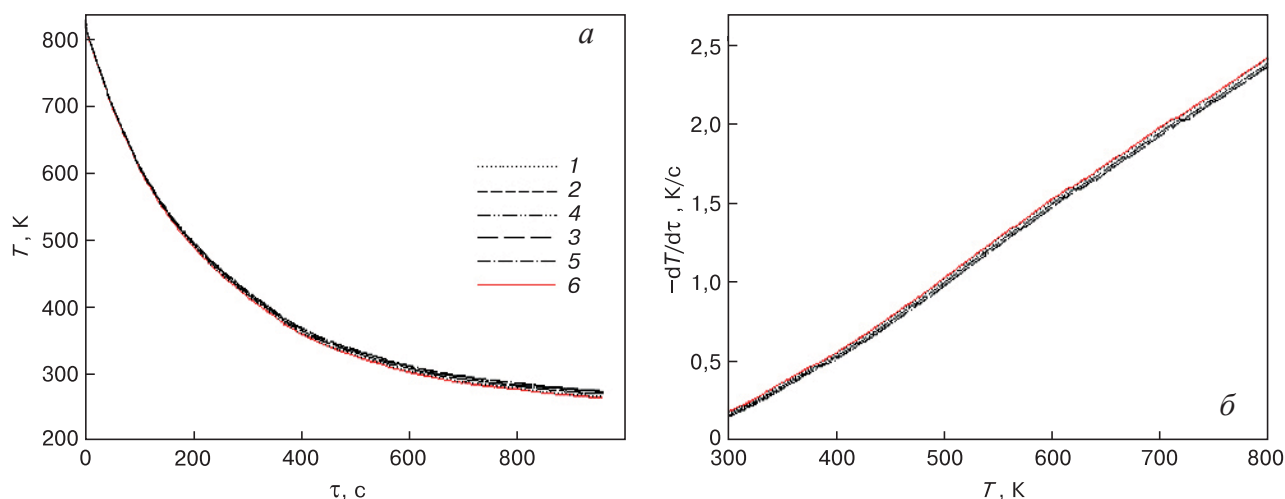


Рис. 2. График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорость охлаждения от температуры (б) для образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1 (1) с кальцием, % (мас.): 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,5; 6 — эталон (Al A5N)

Fig. 2. Graph of dependence of temperature on cooling time (a) and cooling rate on temperature (б) for samples of aluminum alloy AlTi0.1 (1) with calcium, wt.%: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) and standard (Al A5N) (6)

Таблица 1 / Table 1

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (3) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием и эталона (Al A5N)
Values of the coefficients a, b, p, k, ab, pk in equation (3) for the aluminum conductor alloy AlTi0.1 with calcium and the standard (Al A5N)

Содержание кальция в сплаве, % (мас.)	a, K	$b, 10^{-3} c^{-1}$	p, K	$k, 10^{-4} c^{-1}$	$ab, K/c$	$pk, 10^{-2} K/c$
0	495,45	4,94	321,62	2,24	2,45	7,20
0,01	491,78	4,91	323,29	2,15	2,42	6,94
0,05	491,78	4,91	323,19	2,15	2,42	6,94
0,1	490,02	4,90	326,37	2,08	2,40	6,79
0,5	490,02	4,90	326,18	2,08	2,40	6,79
Эталон	495,26	4,94	319,82	2,26	2,45	7,24

Таблица 2 / Table 2

Зависимость удельной теплоемкости алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием и эталона (Al A5N) от температуры
Dependence of the specific heat capacity of the aluminum conductor alloy AlTi0.1 with calcium and the standard (Al A5N) on temperature

Содержание кальция в сплаве, % (мас.)	Удельная теплоемкость, Дж/(кг · К)					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0	903,33	949,02	991,11	1035,04	1086,25	1150,21
0,01	903,30	946,59	986,48	1028,41	1077,83	1140,18
0,05	903,199	946,49	986,38	1028,31	1077,73	1140,08
0,1	903,07	946,37	986,25	1028,18	1077,59	1139,95
0,5	902,04	945,07	984,63	1026,18	1075,14	1136,96
Эталон	903,70	949,58	991,97	1036,35	1088,21	1153,00

Таблица 3 / Table 3

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (4) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием и эталона (Al A5N)
Values of the coefficients a, b, c, d in equation (4) for the aluminum conductor alloy AlTi0.1 with calcium and the standard (Al A5N)

Содержание кальция в сплаве, % (мас.)	$a, Дж/(кг · К)$	$b, Дж/(кг · К^2)$	$c, 10^{-4} Дж/(кг · К^3)$	$d, 10^{-7} Дж/(кг · К^4)$	Коэффициент корреляции R
0	690,11	1,010	-12,7	9,08	0,9999
0,01	698,48	0,980	-12,6	9,08	0,9998
0,05	698,38	0,980	-12,6	9,08	0,9998
0,1	698,25	0,980	-12,6	9,08	0,9998
0,5	697,88	0,978	-12,6	9,06	0,9998
Эталон	690,35	1,010	-12,7	9,13	1,0

представлены в табл. 2. Теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 с ростом температуры увеличивается, а от концентрации кальция уменьшается. Полученные значения теплоемкости для чистого

алюминия (эталона) совпадают с данными приведенными в справочнике [27].

После проведения полиномиальной регрессии получено следующее общее уравнение для описания

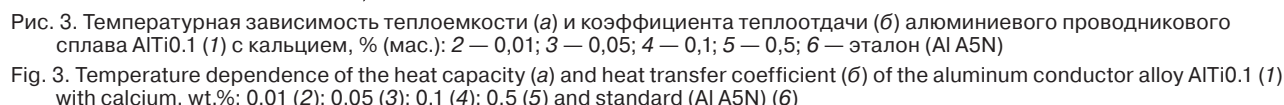


Таблица 4 / Table 4

Содержание кальция в сплаве, % (мас.)	Термодинамические функции					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0	1,6703	94,3405	191,3547	292,6241	398,6054	510,2997
0,01	1,6703	94,2163	190,8762	291,5814	396,8085	507,5785
0,05	1,6701	94,2059	190,8555	291,5505	396,7673	507,5271
0,1	1,6698	94,1928	190,8296	291,5118	396,7158	507,4628
0,5	1,6679	94,0751	190,5663	291,0678	396,0494	506,5245
Эталон (Al A5N)	1,6709	94,3869	191,4710	292,8481	398,9913	510,9213
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К) для сплавов						
0	0,0056	0,2719	0,4881	0,6726	0,8359	0,9850
0,01	0,0056	0,2716	0,4870	0,6705	0,8326	0,9804
0,05	0,0056	0,2715	0,4869	0,6704	0,8325	0,9803
0,1	0,0056	0,2714	0,4869	0,6704	0,8324	0,9802
0,5	0,0056	0,2711	0,4862	0,6694	0,8311	0,9785
Эталон (Al A5N)	0,0056	0,2719	0,4884	0,6731	0,8367	0,9860
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0	-0,0052	-14,406	-52,732	-110,988	-186,565	-277,708
0,01	-0,0052	-14,394	-52,649	-110,744	-186,048	-276,800
0,05	-0,0052	-14,392	-52,643	-110,732	-186,028	-276,771
0,1	-0,0052	-14,390	-52,636	-110,717	-186,003	-276,734
0,5	-0,0052	-14,373	-52,568	-110,567	-185,738	-276,317
Эталон (Al A5N)	-0,0052	-14,412	-52,759	-111,054	-186,690	-277,922

* $T_0 = 298,15$ К.

температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlTi0.1 с кальцием:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3) представлены в табл. 3.

С использованием значений удельной теплоемкости и скоростей охлаждения образцов вычислен коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlTi0.1 с кальцием (α) по уравнению

$$\alpha_T = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0)S}, \quad (5)$$

где T , T_0 — температуры образца и окружающей среды, соответственно; S , m — площадь поверхности и масса образца соответственно.

Температурные зависимости теплоемкости и коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава AlTi0.1 с кальцием представлены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что добавки кальция несколько уменьшают коэффициент теплоотдачи исходного сплава AlTi0.1.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовано уравнение (4):

$$\begin{aligned} [H^0(T) - H^0(T_0)] &= a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \\ &+ \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} [S^0(T) - S^0(T_0)] &= a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \\ &+ \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} [G^0(T) - G^0(T_0)] &= \\ &= [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \end{aligned} \quad (8)$$

где $T_0 = 298,15$ К.

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (6) — (8) для алюминиевого сплава AlTi0.1 с кальцием представлены в табл. 4.

Заключение

Исследованием температурной зависимости теплоемкости алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием установлено, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия, энтропия сплавов растут, а по мере увеличения концентрации кальция в сплаве — уменьшаются. Энергия Гиббса с ростом температуры уменьшается, а от концентрации кальция — увеличивается.

Библиографический список

1. Захаров М.В., Лисовская Т.Д. Влияние различных элементов на электропроводность, твердость и температуру рекристаллизации алюминия марки АВ000. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1965; (3): 51—55.
2. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия; 1984. 282 с.
3. Zhang L., Palm M., Stein F., Sauthoff G. Formation of lamellar microstructures Al-rich TiAl alloys between 900 to 1100 °C. *Intermetallics*. 2001; 9(3): 229—238. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00125-4](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00125-4)
4. Palm M., Zhang L.S., Stein F., Sauthoff G. Phases and phase equilibria in the Al-rich part of the Al-Ti system above 900 °C. *Intermetallics*. 2002; 10(6): 523—540. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00022-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00022-5)
5. Nakano T., Negishi A., Hayashi K., Umakoshi Y. Ordering process of Al₅Ti₃, h-Al₂Ti and r-Al₂Ti with FCC-based long-period superstructures in rapidly solidified Al-rich TiAl alloys. *Acta Materialia*. 1999; 47(4): 1091—1104. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00009-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00009-9)
6. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Rex S., Velikanova T.Ya. The Al-B-Nb-Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al-Ti. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008; 465(1-2): 64—77. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.061>
7. Куцова В.З., Погребна Н.С. Хохлова Т.С. Алюміній та сплави на його основі. Дніпропетровськ: Пороги; 2004. 135 с.
8. Оно А. Затвердевание металлов. Пер с англ. М.: Металлургия; 1980. 152 с.
9. Benci J.E., Ma J.C., Feist T.P. Evaluation of the intermetallic compound Al₂Ti for elevated-temperature applications. *Materials Science and Engineering: A*. 1995; 192-193(Pt 1): 38—44. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)03201-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)03201-7)
10. Wu Z.L., Pope D.P. L₁₂Al₃Ti-based alloys with Al₂Ti precipitates – I. Structure and stability of the precipitates. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994; 42(2): 509—518. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90505-3](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90505-3)
11. Wu Z.L., Pope D.P. L₁₂Al₃Ti-based alloys with Al₂Ti precipitates – II. Deformation behavior of single crystals. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994; 42(2): 519—526. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90506-1](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90506-1)
12. Sturm D., Heilmaier M., Saage H., Paninski M., Schmitz G.J., Drevermann A., Palm M., Stein F., Engberding N., Kelm K., Irsen S. Creep strength of centrifugally cast Al-rich TiAl alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2009; 510-511: 373—376. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.102>
13. Деменок А.О., Ганеев А.А., Деменок О.Б., Кулаков Б.А. Выбор легирующих элементов для сплавов на основе алюминидов титана. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия*. 2013; 13(1): 95—102. <https://vestnik.susu.ru/metallurgy/article/viewFile/1544/1501>
14. Киров С.А., Козлов А.В., Салецкий А.М., Харбадзе Д.Э. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. М.: ООП Физ. фак-та МГУ; 2012. 23 с. http://genphys.phys.msu.ru/rus/lab/school/Lab210sch_2017-03-08.pdf
15. Булкин П.С., Попова И.И. Общий физический практикум. Молекулярная физика. Под ред. А.Н. Матвеева, Д.Ф. Киселева. М.: Изд-во МГУ; 1988. 215 с.

16. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М.: Бином. Лаборатория знаний; 2010. 368 с.
17. Сивухин Д.В. Общий курс физики. В 5 т. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Физматлит; 2005. 544 с.
18. Кикоин И.К., Кикоин А.К. Молекулярная физика. СПб.: Лань; 2008. 484 с.
19. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов З., Обидов Ф.У. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb–Ca. *Теплофизика высоких температур*. 2014; 52(1): 138—140. <https://doi.org/10.7868/S0040364414010098>
20. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Иброхимов Н.Ф. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменчивость термодинамической функции сплава АК12М2. *Теплофизика высоких температур*. 2018; 56(6): 867—872. <https://doi.org/10.1134/S0018151X18060093>
21. Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1, легированного стронцием. *Теплофизика высоких температур*. 2019; 57(1): 22—26. <https://doi.org/10.1134/S0040364419010095>
22. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов Ю.С., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов Al + 4,5 % Fe, легированных оловом. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2019; (1): 50—58. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-50-58>
23. Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2018; 21(1): 35—42. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-35-42>
24. Гордов А.Н., Парфенов В.Г., Потягайло А.Ю., Шарков А.В. Статистические методы обработки результатов теплофизического эксперимента. Под ред. А.Н. Гордова. Ленинград: ЛИТМО–Л; 1981. 72 с.
25. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Лах В.И., Стадник Б.И. Температурные измерения. Киев: Наукова думка; 1984. 495 с.
26. Теория и техника теплофизического эксперимента. Под ред В.К. Щукина. М.: Энергоатомиздат; 1993. 448 с.
27. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия; 1984. 384 с.

References

1. Zakharov M.V., Lisovskaya T.D. Influence of various elements on the electrical conductivity, hardness and recrystallization temperature of AB000 aluminum. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1965; (3): 51—55. (In Russ.)
2. Maltsev M.V. Modification of the structure of metals and alloys. Moscow: Metallurgiya; 1984. 282 p. (In Russ.)
3. Zhang L., Palm M., Stein F., Sauthoff G. Formation of lamellar microstructures Al-rich TiAl alloys between 900 to 1100 °C. *Intermetallics*. 2001; 9(3): 229—238. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00125-4](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00125-4)
4. Palm M., Zhang L.S., Stein F., Sauthoff G. Phases and phase equilibria in the Al-rich part of the Al–Ti system above 900 °C. *Intermetallics*. 2002; 10(6): 523—540. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00022-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00022-5)
5. Nakano T., Negishi A., Hayashi K., Umakoshi Y. Ordering process of Al₃Ti₃, h–Al₂Ti and r–Al₂Ti with FCC-based long-period superstructures in rapidly solidified Al-rich TiAl alloys. *Acta Materialia*. 1999; 47(4): 1091—1104. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00009-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00009-9)
6. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Rex S., Velikanova T.Ya. The Al–B–Nb–Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008; 465(1–2): 64—77. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.061>
7. Kutsova V.Z., Pogrebna N.Y. Khokhlova T.S. Aluminum and alloys based on it. Dnipropetrovsk: Porogi; 2004. 135 p. (In Ukr.)
8. Ono A. Solidification of metals. Moscow: Metallurgy; 1980. 147 p. (Russ. Transl.: Ono A. Zatverdevanie metallov. Moscow: Metallurgiya; 1980. 147 p.)
9. Benci J.E., Ma J.C., Feist T.P. Evaluation of the intermetallic compound Al₂Ti for elevated-temperature applications. *Materials Science and Engineering: A*. 1995; 192–193(Pt 1): 38—44. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)03201-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)03201-7)
10. Wu Z.L., Pope D.P. L₁₂Al₃Ti-based alloys with Al₂Ti precipitates – I. Structure and stability of the precipitates. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994; 42(2): 509—518. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90505-3](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90505-3)
11. Wu Z.L., Pope D.P. L₁₂Al₃Ti-based alloys with Al₂Ti precipitates – II. Deformation behavior of single crystals. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994; 42(2): 519—526. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90506-1](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90506-1)
12. Sturm D., Heilmaier M., Saage H., Paninski M., Schmitz G.J., Drevermann A., Palm M., Stein F., Engberding N., Kelm K., Irsen S. Creep strength of centrifugally cast Al-rich TiAl alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2009; 510–511: 373—376. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.102>
13. Demenok A.O., Ganeev A.A., Demenok O.B., Kulakov B.A. The choice of alloying elements for titanium aluminide base alloys. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Metallurgiya = Bulletin of the South Ural State University. Series 'Metallurgy'*. 2013; 13(1): 95—102. (In Russ.). <https://vestnik.susu.ru/metallurgy/article/viewFile/1544/1501>; <https://elibrary.ru/qbjhcej>
14. Kirov S.A., Kozlov A.V., Saletsky A.M., Kharabadze D.E. Measurement of heat capacity and heat of melting by the method of cooling. Textbook. Moscow: EPT Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University; 2012. 23 p. (In Russ.)
15. Matveev A.N., Kiselev D.F., eds. Bulkin P.S., Popova I.I. General physical workshop. Molecular physics. Moscow: Publishing House of Moscow State University; 1988. 215 p. (In Russ.)
16. Matveev A.N. Molecular physics. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy; 2010. 368 p. (In Russ.)
17. Sivukhin D.V. General course of physics. In 5 vol. Vol. 2. Thermodynamics and molecular physics. Moscow: Fizmatlit; 2005. 544 p. (In Russ.)

18. Kikoin I.K., Kikoin A.K. Molecular physics. St. Petersburg: Lan'; 2008. 484 p. (In Russ.)

19. Ganiev I.N., Mulloeva N.M., Nizomov Z., Obidov F.U. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb–Ca system. *Teplofizika vysokikh temperatur = High Temperature*. 2014; 52(1): 138–140. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0040364414010098>

20. Zokirov F.Sh., Ganiev I.N., Sangov M.M., Ibrokhimov N.F. Effect of calcium on the temperature dependence of the heat capacity and thermodynamic function variability of the AK12M2 alloy. *Teplofizika vysokikh temperatur = High Temperature*. 2018; 56(6): 867–872. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0018151X18060093>

21. Ganiev I.N., Otadzhonov S.E., Ibrokhimov N.F., Makhmudov M. Temperature dependence of the heat capacity and changes in the thermodynamic functions of the strontium alloyed AK1 alloy. *Teplofizika vysokikh temperatur = High Temperature*. 2019; 57(1): 22–26. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0040364419010095>

22. Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.S., Kabutov K. Temperature dependence of specific heat and thermodynamic functions of Al + 4,5 %

Fe alloys doped with tin. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2019; (1): 50–58. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-50-58>

23. Ganiev I.N., Otajonov S.E., Ibrohimov N.F., Makhmudov M. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions AK1M2 alloy, doped strontium. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2018; 21(1): 35–42. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-35-42>

24. Gordov A.N., ed. Gordov A.N., Parfenov V.G., Potyagailo A.Yu. Statistical methods for processing the results of a thermophysical experiment. Leningrad: LITMO–L; 1981. 72 p. (In Russ.)

25. Gerashchenko O.A., Gordov A.N., Lakh V.I., Stadnyk B.I. Temperature measurements. Kiev: Naukova dumka; 1984. 495 p. (In Russ.)

26. Shchukin V.K., ed. Theory and technique of thermophysical experiment. Moscow: Energoatomizdat; 1993. 448 p. (In Russ.)

27. Zinov'ev V.E. Thermophysical properties of metals at high temperatures. Moscow: Metallurgiya; 1984. 384 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Ганиев Изатулло Наврузович — доктор хим. наук, академик НАНТ, профессор кафедры технологии химических производств, Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, просп. Акад. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Республика Таджикистан; <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>; e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Файзуллоев Рустам Джалилович — преподаватель кафедры энергетические системы и сети, Институт энергетике Таджикистана, ул. Н. Хусрава, д. 73, поселок Бохтариен, район Кушониен, Хатлонская обл., 733036, Республика Таджикистан; e-mail: faizulloev_r@mail.ru

Зокиров Фуркатшох Шахриерович — канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры физики, Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, просп. Акад. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Республика Таджикистан; e-mail: Zokirov090514@mail.ru

Сафаров Амиршо Гоибович — доктор техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт им. С.У. Умарова национальной академии наук Таджикистана, просп. Садриддина Айни, д. 299/1, Душанбе, 734063, Республика Таджикистан; e-mail: amirsho71@mail.ru

Izatullo N. Ganiev — Dr. Sci. (Chem.), Academician of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Professor of the Department of Technology of Chemical Production, Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi, 10 Academicians Radjabov's Ave., Dushanbe 734042, Republic of Tajikistan; <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>; e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Rustam Dz. Fayzullov — Lecturer at the Department of Energy Systems and Networks, Institute of Energy of Tajikistan, 73 N. Khusrava Str., Bokhtariyon, Kushanyan District, Khatlon Region 733036, Republic of Tajikistan; e-mail: faizulloev_r@mail.ru

Furkatshokh Sh. Zokirov — Ph.D. (Eng.), Lecturer of the Department of Physics, Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi, 10 Academicians Radjabov's Ave., Dushanbe 734042, Republic of Tajikistan; e-mail: Zokirov090514@mail.ru

Amirsho G. Safarov — Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher, S.U. Umarov Physical–Technical Institute, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, 299/1 Sadrid-din Ayni Ave., Dushanbe 734063, Republic of Tajikistan; e-mail: amirsho71@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022; поступила после доработки 22.10.2022; принята к публикации 03.12.2022
Received 30 March 2022; Revised 22 October 2022; Accepted 3 December 2022

* * *