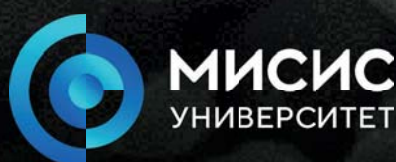


ISSN 1609-3577
eISSN 2413-6387

Известия высших учебных заведений
**МАТЕРИАЛЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ
ТЕХНИКИ**

**Materials of Electronics
Engineering**



<http://met.misis.ru>

2023

Vol.
Том

26 №4

Рисунки к статье

«Исследование процессов диффузии ионов кобальта в кристаллах ортованадата кальция» (с. 261–271), авторы И. С. Воронина, Е. Э. Дунаева, Л. И. Ивлева, Л. Д. Исхакова, А. Г. Папашвили, М. Е. Дорошенко

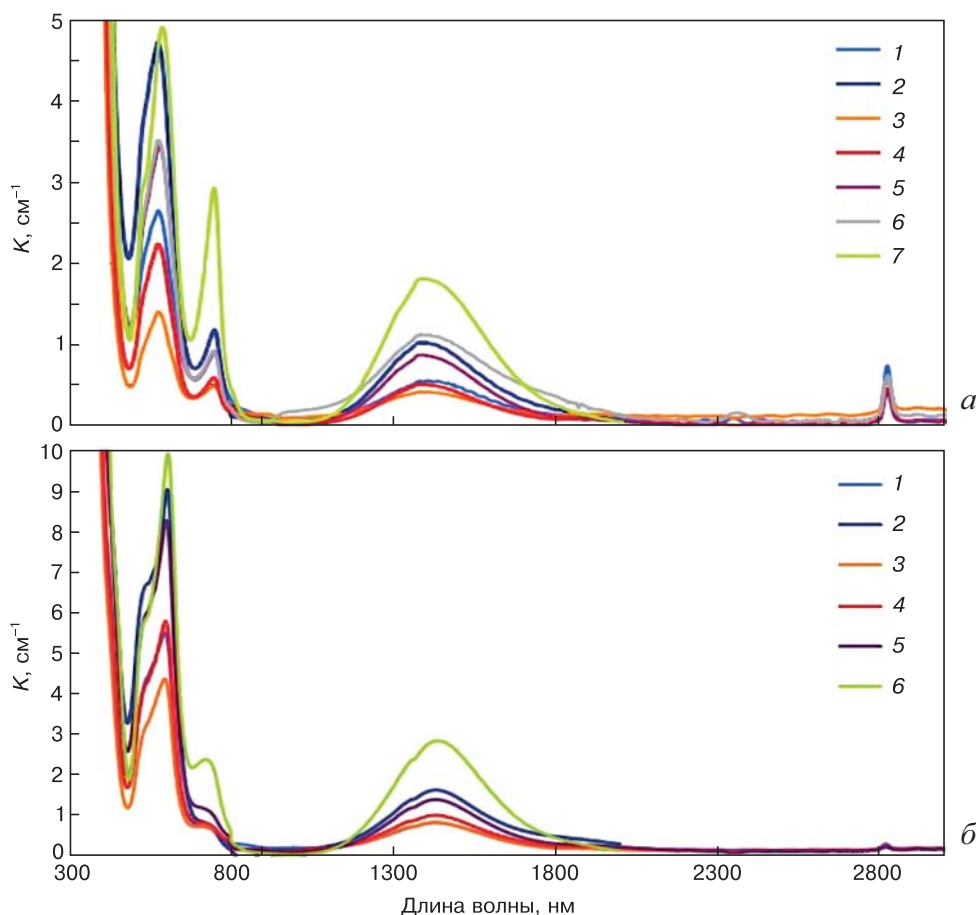
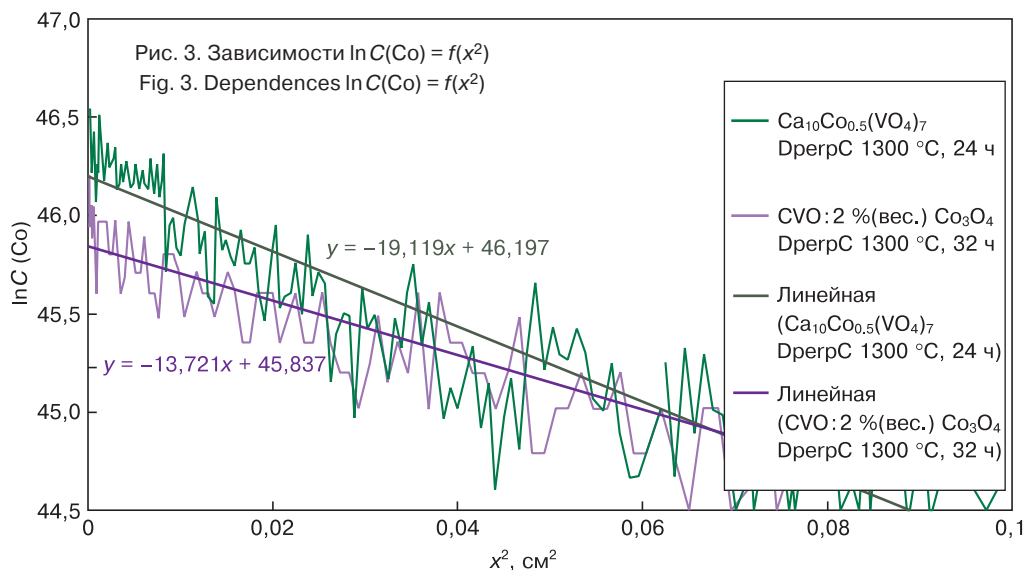


Рис. 6. Спектры поглощения легированных кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: Co для ориентации $E \parallel C$ (а) и $E \perp C$ (б): а: 1, 2 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 1 и 2 % Co_3O_4 соответственно, рост методом Чохральского; 3—5 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 2 % Co_3O_4 , диффузионный отжиг в открытом объеме в течение 48 ч при 1150 (3), 1200 (4) и 1250 (5) °C; 6 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 2 % Co_3O_4 , диффузионный отжиг в открытом объеме, 32 ч, 1300 °C; 7 — диффузия из Co_3O_4 , 24 ч, 1300 °C; б: 1, 2 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 1 и 2 % Co_3O_4 соответственно, рост методом Чохральского; 3—5 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 2 % Co_3O_4 , диффузионный отжиг в открытом объеме в течение 48 ч при 1150 (3), 1200 (4) и 1250 (5) °C; 6 — диффузия из Co_3O_4 , 24 ч, 1300 °C

Fig. 6. Absorption spectra of doped crystals $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: Co for orientation $E \parallel C$ (a) and $E \perp C$ (b): a: (1, 2) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 1 and 2% Co_3O_4 , respectively, growth by the Czochralski method; (3—5) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 2% Co_3O_4 , diffusion annealing in an open volume for 48 h at 1150 °C (3), 1200 °C (4) and 1250 °C (5); (6) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 2% Co_3O_4 , diffusion annealing in an open volume, 32 h, 1300 °C; (7) diffusion from Co_3O_4 , 24 h, 1300 °C; б: (1, 2) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 1 and 2% Co_3O_4 , respectively, growth by the Czochralski method; (3—5) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 2% Co_3O_4 , diffusion annealing in an open volume for 48 h at 1150 °C (3), 1200 °C (4) and 1250 °C (5); (6) diffusion from Co_3O_4 , 24 h, 1300 °C

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ

ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 26

4/23

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, № 4(104).

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 19.01.2024.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 20948. Бумага офсетная.
Печ. л. 12,0. 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 Н. Э. Хотинская
Верстка А. А. Космынина

Главный редактор
ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,
д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ МИСИС, 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 Высшей аттестационной комиссии
при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации включен в «Перечень рецензируемых научных
изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук».

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Electronics Engineering

Vol. 26

4/23



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2023, vol. 26, no. 4

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 N. E. Khotynskaya

Editor-in-Chief

Yuri N. Parkhomenko, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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. Bdiin**, 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

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

- И. С. Воронина, Е. Э. Дунаева, Л. И. Ивлева, Л. Д. Исхакова,
А. Г. Папашвили, М. Е. Дорошенко**
Исследование процессов диффузии ионов кобальта в кристаллах ортованадата кальция 261
- Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, О. А. Бузанов**
Влияние легирования на оптические свойства кристаллов лантан–галлиевого танталата 272

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- В. В. Куц, А. В. Турутин, И. В. Кубасов, А. М. Кислюк, Э. Э. Максумова,
А. А. Темиров, Н. А. Соболев, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко**
Детектирование неоднородных магнитных полей при помощи магнитоэлектрического композита ... 279

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

- А. Н. Алёшин, О. А. Рубан**
Активационные процессы при работе ионного мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$
с самоформирующимся токопроводящим каналом 290
- Д. П. Радченко, И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, П. А. Запороцков,
А. В. Попкова, В. Г. Косушкин**
Моделирование радиопоглощающих свойств пиролизованного полиакрилонитрила
в диапазоне частот от 3 до 50 ГГц 300
- К. А. Иванов, Е. В. Каевицер, А. А. Золотарев**
Расчет механического напряжения под действием силы теплового расширения
в трехмерных твердотельных конструкциях с помощью математического моделирования 309

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- М. А. Борик, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милович, В. А. Мызина,
П. А. Рябочкина, Н. В. Сидорова, Н. Ю. Табачкова, А. С. Числов**
Влияние термообработки на структуру и механические свойства кристаллов диоксида циркония,
частично стабилизированных оксидом самария 320

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

- М. В. Силибин, П. А. Скляр, В. Д. Живулько, С. И. Латушко, Д. В. Желудкевич, Д. В. Карпинский**
Кристаллическая структура твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$
в области морфотропной фазовой границы 332

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

- А. А. Зацаринный, К. К. Абгарян**
Об актуальности проблемы синтеза новых материалов в условиях инновационного
развития промышленности 342

- Список статей, опубликованных в 2023 году 351**

CONTENTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

**I. S. Voronina, E. E. Dunaeva, L. I. Ivleva, L. D. Iskhakova,
A. G. Papashvili, M. E. Doroshenko**

Investigation of the cobalt ions diffusion processes in calcium orthovanadate crystals 261—271

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

Effect of doping on the optical properties of lanthanum–gallium tantalate 272—278

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

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

Detection of inhomogeneous magnetic fields by magnetoelectric composite 279—289

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

A. N. Aleshin, O. A. Ruban

Activation processes during operation of an Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W ion memristor
with a self-directed current-conducting channel 290—299

**D. P. Radchenko, I. V. Zaporotskova, L. V. Kozhitov,
P. A. Zaporotskov, A. V. Popkova, V. G. Kosushkin**

Simulation of the radio absorbing properties of pyrolyzed polyacrylonitrile
in the frequency range from 3 to 50 GHz 300—308

K. A. Ivanov, E. V. Kaevitser, A. A. Zolotarev

Method for calculating a thermal expansion induced mechanical stress
in three-dimensional solid-state structures using mathematical modeling 309—319

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

**M. A. Borik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina,
P. A. Ryabochkina, N. V. Sidorova, N. Yu. Tabachkova, A. S. Chislov**

Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties
of zirconium dioxide crystals partially stabilized by samarium oxide 320—331

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

M. V. Silibin, P. A. Sklyar, V. D. Zvivulko, S. I. Latushko, D. V. Zheludkevich, D. V. Karpinsky

Crystal structure of solid solutions 0.65BiFeO₃–0.35Ba_{1–x}Sr_xTiO₃ in the region
of morphotropic phase boundary 332—341

GENERAL QUESTIONS

A. A. Zatsarinnyy, K. K. Abgaryan

On the relevance of the problem of synthesis of new materials in the conditions
of innovative industrial development 342—350

List of publications for 2023 351—352

Исследование процессов диффузии ионов кобальта в кристаллах ортованадата кальция

© 2023 г. И. С. Воронина¹✉, Е. Э. Дунаева¹, Л. И. Ивлева¹, Л. Д. Исхакова¹,
А. Г. Папашвили¹, М. Е. Дорошенко¹

¹ *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: irina.voronina.78@list.ru

Аннотация. Изготовление активных элементов твердотельных лазеров и лазерных систем, эффективно работающих в широком спектральном диапазоне, основано на синтезе легированных монокристаллов высокого оптического качества. Кристаллы ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ обладают рядом свойств, находящихся применение в лазерной технике. Использован метод высокотемпературного диффузионного легирования для внедрения активных ионов кобальта в кристаллы ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO). Экспериментальные образцы изготовлены из монокристалла номинально чистого CVO, полученного методом Чохральского. Оптимизированы условия высокотемпературной диффузии для получения легированных кристаллов оптического качества при отжиге в открытом и закрытом объемах. Коэффициенты диффузии ионов кобальта рассчитаны для различных условий. Время отжига составляло 24—48 ч, диапазон температур — 1150—1300 °С, в качестве диффузانتов использовали оксидные соединения кальция, кобальта и ванадия (Co_3O_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 2 % (вес.) Co_3O_4). Направление диффузии — параллельно и перпендикулярно к оптической оси кристалла CVO. Рассчитанные значения коэффициента диффузии варьировались в пределах $2,09 \cdot 10^{-8}$ — $1,58 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Определена энергия активации процесса диффузии, которая составила $2,58 \pm 0,5$ и $2,63 \pm 0,5$ эВ для направлений [001] и [100] соответственно. Максимальная концентрация кобальта в легированных кристаллах CVO составила $2 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Спектр поглощения диффузионно-легированных образцов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: Co демонстрирует наличие полос поглощения, характерных для ионов Co^{2+} и Co^{3+} . Показано, что соотношение интенсивностей характеристических полос поглощения изменяется в зависимости от способа получения кристалла. Оптическая анизотропия кристалла возрастает с ростом концентрации легирующего элемента.

Ключевые слова: диффузия, легирование, ионы кобальта, высокотемпературный отжиг, ортованадат кальция, оптические свойства

Благодарности: Данная работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 23–23–00383, <https://rscf.ru/project/23-23-00383/>).

Для цитирования: Воронина И.С., Дунаева Е.Э., Л.И. Ивлева, Исхакова Л.Д., Папашвили А.Г., Дорошенко М.Е. Исследование процессов диффузии ионов кобальта в кристаллах ортованадата кальция. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 261—271. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.555>

Investigation of the cobalt ions diffusion processes in calcium orthovanadate crystals

I. S. Voronina¹✉, E. E. Dunaeva¹, L. I. Ivleva¹, L. D. Iskhakova¹,
A. G. Papashvili¹, M. E. Doroshenko¹

¹ *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: irina.voronina.78@list.ru*

Abstract. In this work, the high-temperature diffusion doping method was used for introduction of active cobalt ions into calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crystals. Experimental samples were made from a nominally pure CVO single crystal obtained by the Czochralski method. The high-temperature diffusion conditions have been optimized to obtain doped crystals of optical quality during annealing in open and closed zones. Diffusion coefficients of cobalt ions (D) were calculated for various conditions: annealing time 24–48 h; temperature range 1150–1300 °C; diffusants – oxide compounds of calcium, cobalt and vanadium: Co_3O_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ and $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2 \text{ wt. \% } \text{Co}_3\text{O}_4$; diffusion direction is parallel or perpendicular to the CVO crystal optical axis. The calculated values of the diffusion coefficient varied between $2.09 \cdot 10^{-8}$ – $1.58 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. The activation energy of the diffusion process was determined to be 2.58 ± 0.5 and $2.63 \pm 0.5 \text{ eV}$ for the [001] and [100] directions, respectively. The maximum cobalt concentration in doped CVO crystals was $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The absorption spectrum of diffusion-doped $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ samples demonstrates the presence of absorption bands characteristic for Co^{2+} and Co^{3+} ions. It was shown that the intensity ratio of the characteristic absorption bands varies depending on the crystal doping method. The optical anisotropy of the crystal increases with dopant concentration increase.

Keywords: diffusion, doping, cobalt ions, high-temperature annealing, calcium orthovanadate, optical properties

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23–23–00383, <https://rscf.ru/project/23-23-00383/>).

For citation: Voronina I.S., Dunaeva E.E., Ivleva L.I., Iskhakova L.D., Papashvili A.G., Doroshenko M.E. Investigation of the cobalt ions diffusion processes in calcium orthovanadate crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 261–271. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.555>

Введение

Изготовление активных элементов твердотельных лазеров и лазерных систем, эффективно работающих в широком спектральном диапазоне, основано на синтезе легированных монокристаллов высокого оптического качества. Кристаллы ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ обладают рядом свойств, позволяющих применение в лазерной технике:

- возможность введения лазерных ионов-активаторов в концентрациях, обеспечивающих эффективную лазерную генерацию [1–5];

- высокая эффективность для нелинейного преобразования лазерного излучения, обладает высокой лучевой прочностью и высоким коэффициентом ВКР-усиления [6];

– является высокотемпературным сегнетоэлектриком со специфической доменной структурой [7].

Ранее методом Чохральского нами были получены концентрационные серии кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Mn}$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ [8, 9] и было показано, что выращивание кристаллов с большим содержанием примесей переходных металлов затруднено и требует существенного снижения объемной скорости кристаллизации.

К настоящему времени разработано достаточно много методов введения примесей в выращенные кристаллы: радиационное легирование, ионная имплантация, диффузия из газовой, жидкой или твердой фаз. Эти методы наиболее полно изучены для полупроводниковых кристаллов и широко

используются, например, при изготовлении элементов солнечных батарей [10, 11]. Диффузионно-легированные переходными металлами матрицы (Cr^{2+} , Fe^{2+}) $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ хорошо известны как лазерные материалы [12—15]. В оксидных кристаллах процессы диффузии изучены мало. Проводились эксперименты по диффузии активных ионов в ниобате лития, ванадате иттрия, гранатах [16—19]. Как правило, скорости диффузии в этих кристаллах невелики и примесь проникает на небольшую глубину. Изготовление легированных кристаллов большого объема требует существенных временных затрат. Отметим, что процессы ионной имплантации и радиационного легирования часто сопровождаются ухудшением кристаллической структуры в легированных областях и образованием термических дефектов. Для формирования областей с желаемым распределением и геометрией легирующей примеси обычно используют дополнительную термическую обработку (отжиг) материалов [8]. Метод высокотемпературной диффузии может быть использован в качестве метода введения легирующих примесей в номинально чистый кристалл. В качестве источника примесей можно использовать их соединения в твердом, жидком или газообразном состоянии (диффузанты). Диффузия может происходить от постоянного внешнего источника и от источника с конечной поверхностью. Процесс диффузии подчиняется законам Фика [20]. Примеси характеризуются коэффициентом диффузии D . Чем выше D , тем быстрее протекает диффузия и тем меньше времени требуется для получения необходимой толщины активированного слоя. Увеличение продолжительности процесса диффузии приводит к образованию концентрационного плато, соответствующего пределу растворимости примеси. Однако в большинстве случаев реальное распределение примеси имеет достаточно сложный профиль из-за зависимости коэффициента диффузии от концентрации вакансий и примесей, а также отклонения температурной зависимости коэффициента диффузии от закона Аррениуса. Основным требованием к активно-легированным оксидным материалам является высокая однородность распределения легирующих примесей в кристалле. Для изучения реальной структуры диффузионно-легированных кристаллов и наблюдения процессов, происходящих в них, необходимо учитывать коэффициенты диффузии как собственных ионов, так и примесных атомов.

Интересным объектом для изучения диффузионных процессов являются кристаллы ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (**CVO**). Кристалл CVO относится к структурному типу витлопита и кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $R3c$ [21, 22]. В структуре присутствуют шесть различных катионных по-

зиций Ca^{2+} , четыре из которых полностью заняты, одна полностью вакантна и одна занята наполовину. Таким образом, наличие большого количества катионных вакансий обуславливает возможность изовалентных и гетеровалентных замещений при сохранении пространственной группы $R3c$, что важно для формирования желаемых свойств в этой структуре. Известно, что CVO обладает высоким значением ионной проводимости, причем в присутствии трехвалентных ионов в структуре она еще увеличивается [23].

Кобальт в качестве иона-активатора представляет интерес, так как может менять степень окисления $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ и благодаря небольшому ионному радиусу занимать в кристаллической структуре тетраэдрические и октаэдрические позиции в кристалле CVO [9], что позволяет модифицировать люминесцентные характеристики материала. Кристаллы CVO, легированные Co^{2+} , могут обеспечивать пассивную модуляцию добротности за счет нелинейного пропускания [24]. Цель работы — изучение возможности получения CVO:Co путем высокотемпературного диффузионного отжига в среде оксида кобальта и ванадатов кальция-кобальта различного химического состава.

Образцы и методы исследования

Монокристаллические образцы CVO легировали методом высокотемпературной диффузии в твердой фазе. Экспериментальные образцы изготавливали из номинально чистых кристаллов CVO хорошего оптического качества, выращенных из расплава методом Чохральского. Образцы кристаллов CVO размером $\sim 12 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$ помещали в керамический контейнер, заполненный порошком диффузанта — соединения, содержащего ионы кобальта. Высокотемпературное диффузионное легирование кристаллов CVO осуществляли двумя методами диффузии (рис. 1):

- в открытой зоне (кристалл установлен на слой порошкообразного диффузанта и находится на воздухе);
- в закрытой зоне (кристалл полностью погружен в порошок диффузанта и не контактирует с воздухом).

Температуру отжига варьировали от 1150 до 1300 °C, время отжига от 24 до 48 ч. Диффузию осуществляли вдоль и перпендикулярно к оси C . При отжиге в открытом объеме образуется градиент концентрации диффузанта по мере удаления от его источника; а концентрационная зависимость дает возможность рассчитать коэффициент диффузии. Отжиг в закрытом объеме обеспечивает получение максимальной концентрации примеси в кристалле и предотвращает потери легколетучего компонента, в рассматриваемом случае ванадия.

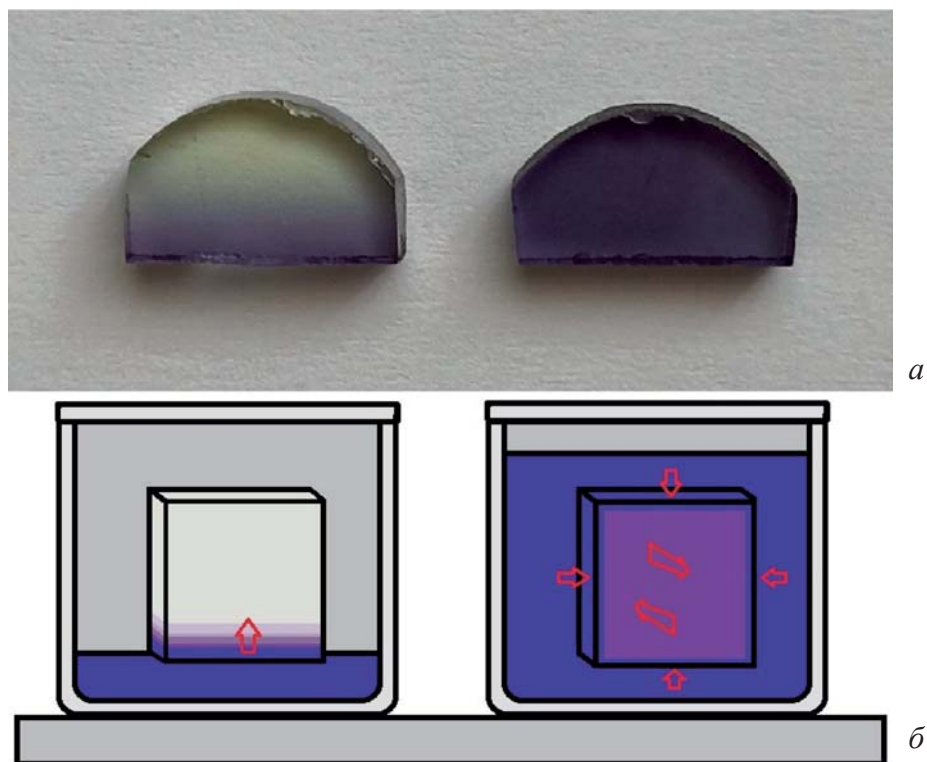


Рис. 1. Внешний вид кристаллов CVO (а) и схема проведения диффузионного легирования (б) в открытом (слева) и закрытом (справа) объеме

Fig. 1. Appearance of CVO crystals (a) and diagram of diffusion doping (б) in an open (left) and closed (right) volume

После отжига образцы медленно охлаждали естественным путем, чтобы исключить появление термических напряжений и растрескивание.

Выбор диффузанта осуществляли по следующим критериям:

- содержание достаточного количества кобальта;
- температура плавления более высокая по сравнению с температурой эффективного диффузионного отжига (для $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ порядка 1200—1300 °C);
- не должен привносить в кристалл посторонних ионов;
- отсутствие химических превращений при рабочих температурах, вплоть до температуры отжига.

Из всех оксидных соединений кальция, кобальта и ванадия этим критериям полностью отвечает только $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$, использовавшийся в наших предыдущих экспериментах по выращиванию монокристаллов [9]. Также диффузионный отжиг проводили в среде Co_3O_4 и $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$, но оба эти соединения взаимодействуют с поверхностью образца при отжиге. В случае оксида кобальта Co_3O_4 при температуре выше ~950 °C протекает процесс химического разложения с выделением кислорода



а соединение $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$, близкое по составу к $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, обладает структурой витлокита [25], но при 1300 °C сильно спекается. В обоих случаях поверхность образца заметно повреждается. Однако использование этих диффузантов позволяет получить более высокую концентрацию легирующей примеси в исследуемом образце. Соединения, обладающие более низкими температурами плавления [26, 27], в наших экспериментах не использовались.

Содержание основных элементов и переходного металла по длине кристалла контролировали методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDXS) с помощью приставки AZtecENERGY analytical systems (Oxford Instruments), установленной на сканирующем электронном микроскопе JSM5910-LV (JEOL) с ускоряющим напряжением 20 кВ. Перед исследованиями полированные образцы покрывали проводящим углеродным слоем. Эталонном служил монокристалл $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, фазовая чистота которого подтверждена рентгеноструктурным анализом, а уточненные параметры элементарной ячейки были близки к параметрам, приведенным в работе [8].

Ошибки в определении содержания Ca, V и Co в составе кристалла составили 0,05, 0,06 и 0,03 % (ат.) соответственно.

Спектры поглощения исследовали при комнатной температуре с использованием спектрофотометра CARY-5000.

Результаты и их обсуждение

Расчет коэффициентов диффузии. Проведенные ранее исследования диффузии марганца в CVO [28] показали, что отжиг при температурах ниже 1050 °С не обеспечивает эффективного проникновения примеси в объем кристалла, так как коэффициенты диффузии очень малы. При температуре выше 1300 °С происходит термическое травление поверхности пластин, что заметно снижает их качество. Также отжиг при высоких температурах влияет на образование точечных дефектов (вакансии, межузельные атомы). Поэтому оптимальный диапазон температур для диффузионного отжига кристаллов CVO был определен как 1150—1300 °С.

Распределение ионов кобальта по глубине образца CVO при комнатной температуре в зависимости от расстояния до поверхности, с которой осуществлялась диффузия, хорошо видно на экспериментальных спектрах поглощения. Для точного выделения области измерения использовали специальные диафрагмы диаметром 1,5 мм. На рис. 2 представлены спектры поглощения ионов кобальта в образцах CVO.

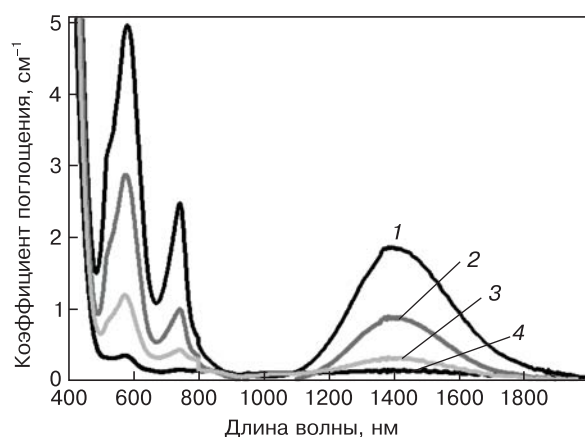


Рис. 2. Зависимости поглощения ионов кобальта в образцах CVO от расстояния x до границы диффузии, полученные с помощью диафрагмы диаметром 1,5 мм: 1 — $x = 2$ мм; 2 — 3,5; 3 — 5; 4 — 6,5

Fig. 2. Dependences of absorption of cobalt ions in CVO samples on distance x to the diffusion boundary, obtained using a diaphragm with a diameter of 1.5 mm: (1) $x = 2$ mm; (2) 3.5; (3) 5; (4) 6.5

Профиль распределения ионов кобальта в CVO после диффузионного отжига в открытом объеме описывается вторым законом Фика, вид которого зависит от условий отжига. В условиях нашего эксперимента лучше всего подходит модель одномерной диффузии из тонкого слоя в полужамкнутую область. Уравнение диффузии в этих условиях имеет следующий вид [20, 29]:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left[-\frac{x^2}{4 D t}\right], \quad (1)$$

где $C(x, t)$ — концентрация примеси на глубине x в момент времени t ; M — число частиц на единицу площади; D — коэффициент диффузии.

Из уравнения (1) для одного и того же времени t и разных глубин проникновения x_1 и x_2 можно найти следующее:

$$\ln C(x_1) = \ln \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \frac{x_1^2}{4 D t}, \quad \ln C(x_2) = \ln \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \frac{x_2^2}{4 D t}. \quad (2)$$

Итак,

$$\ln C(x_1) - \ln C(x_2) = \frac{-(x_1^2 - x_2^2)}{4 D t};$$

$$D = \frac{-\frac{1}{4t}(x_1^2 - x_2^2)}{\ln C(x_1) - \ln C(x_2)}. \quad (3)$$

Величину $(\ln C(x_1) - \ln C(x_2))/(x_1^2 - x_2^2) = \text{tg}(\delta)$ можно определить из зависимости $\ln(C) = f(x^2)$, где x — расстояние от источника диффузии; C — концентрация ионов кобальта в 1 см³ кристалла. Примеры полученных зависимостей приведены на рис. 3.

На основании формулы (3) и рассчитанных тангенсов угла наклона зависимостей $\ln C(\text{Co}) = f(x^2)$ были определены коэффициенты диффузии кобальта в кристалле CVO (табл. 1).

Химический состав легированных кристаллов. Химический состав кристаллов после диффузионного отжига определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Зависимости содержания основных элементов и кобальта от расстояния до диффузанта приведены на рис. 4.

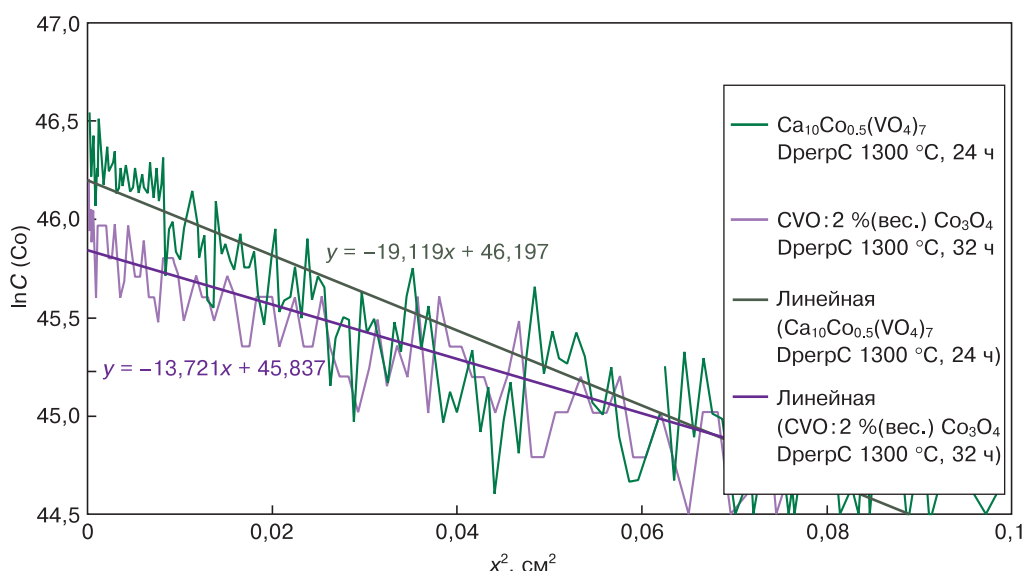
Из рис. 4 видно, что концентрация кобальта снижается от $0,25 \pm 0,02$ % (ат.) до нуля по мере удаления от источника кобальта. Концентрация кальция увеличивается с $22,85 \pm 0,06$ до $23,02 \pm 0,06$ % (ат.), т. е. изменяется на $0,27 \pm 0,06$ % (ат.); концентрация ванадия остается постоянной. Причем концентрация кобальта меняется в той же мере, что и концентрация кальция, т. е. ионы кобальта замещают ионы кальция и не замещают ионы ванадия. Небольшой недостаток кислорода может быть связан с вакансиями, возникающими в присутствии в кристалле ионов Co^{3+} . Ранее были исследованы кристаллы $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Mn}$, полученные методом диффузионного отжига в тех же условиях [28], и было показано, что при диффузии в кристалл CVO марганца менялась концентрация как кальция, так и ванадия. Таким образом, в отличие от кобальта, марганец входит и в катионную, и в анионную подрешетку. Разное поведение этих переходных ионов можно объяснить возможностью марганца принимать степень окисления «5+», что облегчает его вхождение в анионы VO_4^{2-} .

Таблица 1 / Table 1

**Коэффициенты диффузии ионов кобальта, рассчитанные для различных условий
отжига образцов CVO**

Diffusion coefficients of cobalt ions calculated for various annealing conditions of CVO samples

Направление диффузии	Температура отжига, °C	Время отжига, ч	Коэффициент диффузии, см ² /с
$D \perp C$, слой $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$	1150	48	$(2,09 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
	1200	48	$(4,21 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$
	1300	32	$(1,58 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
$D \perp C$, слой $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$	1300	24	$(1,51 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
$D \parallel C$, слой $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$	1150	48	$(2,37 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
	1200	48	$(4,66 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$
	1250	48	$(9,74 \pm 1,2) \cdot 10^{-8}$

Рис. 3. Зависимости $\ln C(\text{Co}) = f(x^2)$ Fig. 3. Dependences $\ln C(\text{Co}) = f(x^2)$

Согласно данным рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, максимальное содержание кобальта в кристаллах CVO, составляющее 0,29 % (ат.) ($2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), достигается при отжиге в закрытом объеме оксида Co_3O_4 при $T = 1300^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. При легировании $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$ максимальная концентрация Co в кристаллах — 0,15 % (ат.). При росте по Чохральскому из расплава состава $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$ максимальная концентрация кобальта в выращенном кристалле — 0,1 % (ат.).

Энергия активации процесса диффузии. Зависимость коэффициента диффузии от температуры диффузии имеет следующий вид [20]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4)$$

где E_a — энергия активации; $k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$ [12] — постоянная Больцмана; T — температура, K; $D_0 = \mu \beta^2 \exp[S/(kT)]$ — предэкспоненциаль-

ный множитель; S — энтропия активации; μ — геометрический фактор, зависящий от структуры; $\beta \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ — длина элементарного скачка [20]. Уравнение (4) позволяет оценить энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

Из уравнения (4) следует, что

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{kT}; \quad (5)$$

$$E_a = -k \frac{\ln D(T_1) - \ln D(T_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (6)$$

Величину $[\ln D(T_1) - \ln D(T_2)] / (1/T_1 - 1/T_2) = \text{tg}(\delta)$ можно определить из зависимости $\ln D = f(1/T)$ (рис. 5).

Энергия активации процесса диффузии, оцененная из рис. 5 и уравнения (6), практически не зависит от направления (параллельно или перпендикулярно к оптической оси) и составляет $2,58 \pm 0,5$ и $2,63 \pm 0,5$ эВ для направлений $D \perp C$

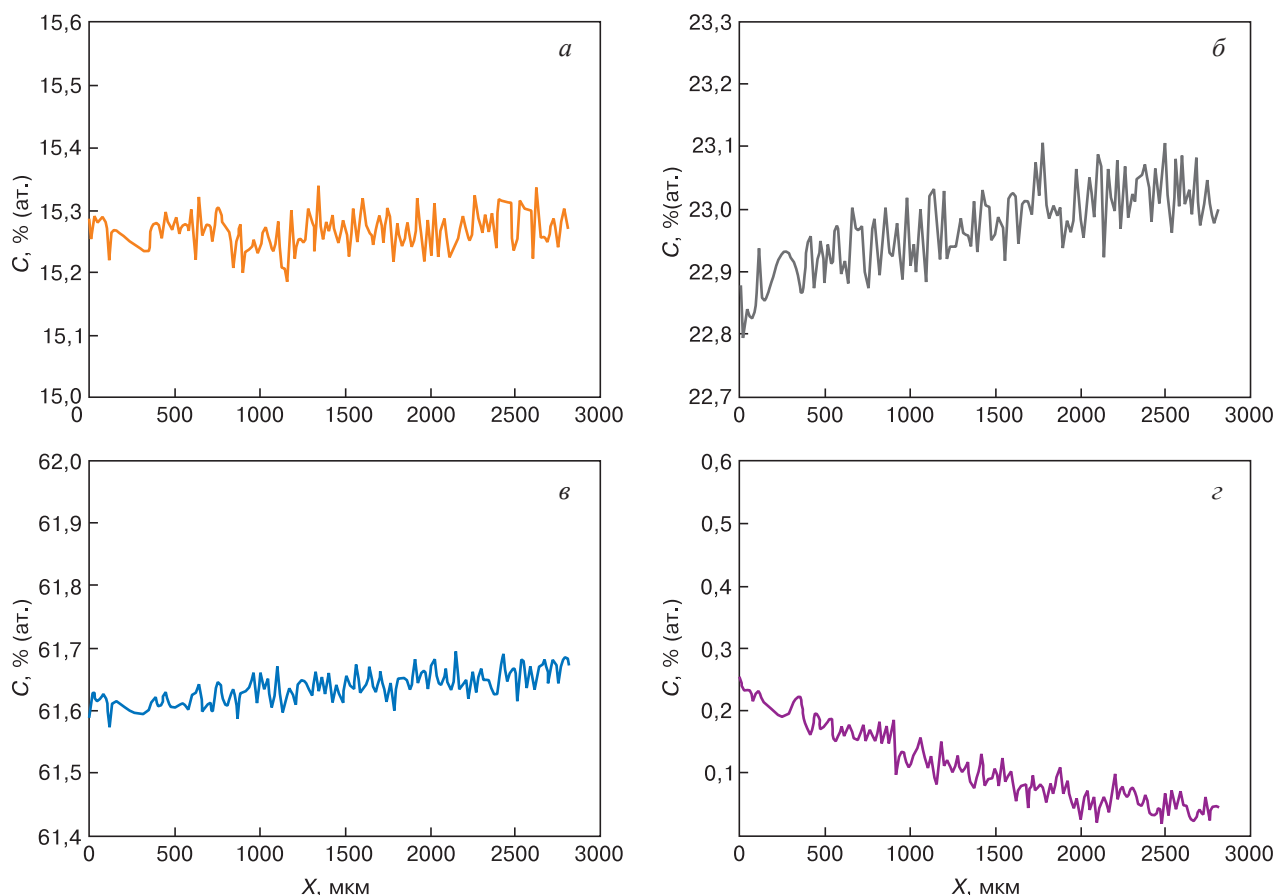


Рис. 4. Зависимости содержания основных элементов V (а), Ca (б), O (в) и Co (г) от расстояния до диффузанта для образца $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$, отожженного в открытом объеме с порошком $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ в течение 24 ч при 1300°C

Fig. 4. Dependences of the content of the main elements V (a), Ca (б), O (в) and Co (г) on the distance to the diffusant for a $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ sample annealed in an open volume with powder $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ for 24 h at 1300°C

и $D \parallel C$ соответственно. Известно, что для полупроводниковых кристаллов значение энергии активации E_a диффузии по вакансионному механизму составляет порядка 3—4 эВ, а по межузельному механизму — порядка 0,6—1,2 эВ [29]. Как правило,

чем меньше эффективный ионный радиус легирующей примеси, тем легче она перемещается по кристаллической решетке и тем меньше E_a . Таким образом, в рассматриваемом случае расчетное значение энергии активации может свидетельствовать о том, что механизм диффузии кобальта в данной среде имеет смешанный характер. Значения энергии активации процесса диффузии для кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Mn}$ в наших предыдущих экспериментах [28] заметно различались в зависимости от ориентации образцов ($3,3 \pm 0,4$ эВ и $1,7 \pm 0,4$ эВ для направлений $D \perp C$ и $D \parallel C$ соответственно). Поскольку ионные радиусы марганца и кобальта очень близки (табл. 2), то полученные новые данные по процессам диффузии кобальта требуют дополнительных исследований.

Можно предположить, что в случае марганца играют роль ионы Mn^{5+} малого размера, которые легче диффундируют по междоузлиям.

Спектроскопические исследования. Спектры поглощения кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_4 : \text{Co}$, полученных диффузионным отжигом в открытом объеме, сравнивали со спектрами поглощения кристаллов CVO, легированных кобальтом в процессе выращивания методом Чохральского (рис. 6).

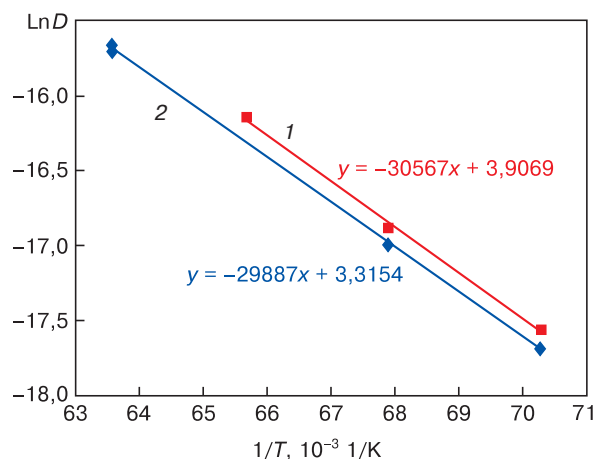


Рис. 5. Зависимости $\ln D = f(1/T)$, полученные для кристаллов CVO после диффузионного легирования в открытом объеме при 1150, 1200, 1250 и 1300°C при $D \parallel C$ (1) и $D \perp C$ (2)

Fig. 5. Dependences $\ln D = f(1/T)$ obtained for CVO crystals after diffusion doping in an open volume at 1150, 1200, 1250 and 1300°C at $D \parallel C$ (1) and $D \perp C$ (2)

Таблица 2 / Table 2

Ионные радиусы марганца и кобальта в сравнении с кальцием и ванадием [30]
 Ionic radii of manganese and cobalt in comparison with calcium and vanadium [30]

Ион	Ионный радиус, нм	Ион	Ионный радиус, нм
<i>Октаэдрическая координация</i>		<i>Тетраэдрическая координация</i>	
Ca^{2+}	0,1	V^{5+}	0,036
Mn^{2+}	0,067	Mn^{5+}	0,033
Mn^{3+}	0,058		
Co^{2+}	0,065	Co^{4+}	0,040 (Не обнаружен в кристалле)
Co^{3+}	0,055		

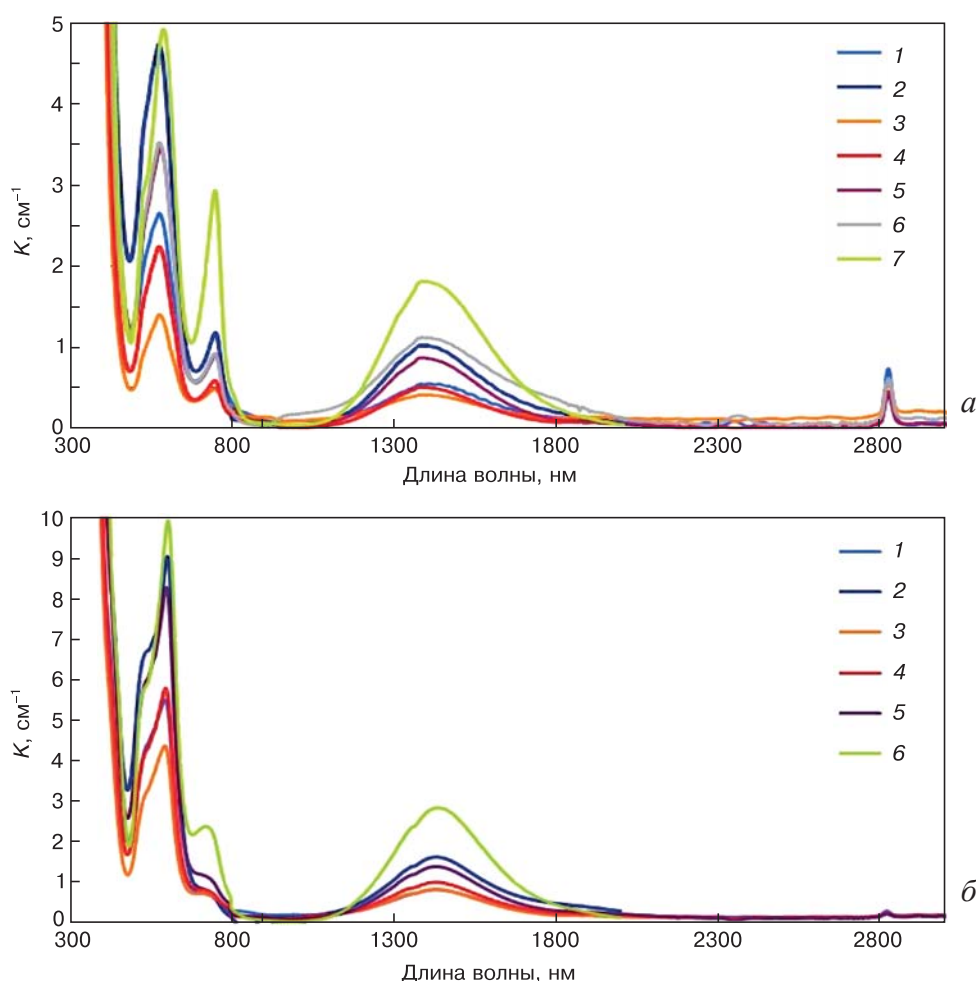


Рис. 6. Спектры поглощения легированных кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ для ориентации $E \parallel C$ (а) и $E \perp C$ (б):
 а: 1, 2 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 1$ и 2 % Co_3O_4 соответственно, рост методом Чохральского; 3—5 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2$ % Co_3O_4 , диффузионный отжиг в открытом объеме в течение 48 ч при 1150 (3), 1200 (4) и 1250 (5) °С; 6 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2$ % Co_3O_4 , диффузионный отжиг в открытом объеме, 32 ч, 1300 °С; 7 — диффузия из Co_3O_4 , 24 ч, 1300 °С;
 б: 1, 2 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 1$ и 2 % Co_3O_4 соответственно, рост методом Чохральского; 3—5 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2$ % Co_3O_4 , диффузионный отжиг в открытом объеме в течение 48 ч при 1150 (3), 1200 (4) и 1250 (5) °С; 6 — диффузия из Co_3O_4 , 24 ч, 1300 °С

Fig. 6. Absorption spectra of doped crystals $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ for orientation $E \parallel C$ (a) and $E \perp C$ (b):
 a: (1, 2) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 1$ and 2% Co_3O_4 , respectively, growth by the Czochralski method; (3—5) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2$ % Co_3O_4 , diffusion annealing in an open volume for 48 h at 1150 °C (3), 1200 °C (4) and 1250 °C (5); (6) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2$ % Co_3O_4 , diffusion annealing in an open volume, 32 h, 1300 °C; (7) diffusion from Co_3O_4 , 24 h, 1300 °C;
 б: (1, 2) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 1$ and 2% Co_3O_4 , respectively, growth by the Czochralski method; (3—5) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2$ % Co_3O_4 , diffusion annealing in an open volume for 48 h at 1150 °C (3), 1200 °C (4) and 1250 °C (5); (6) diffusion from Co_3O_4 , 24 h, 1300 °C

В спектрах поглощения можно выделить характеристические полосы поглощения с максимумами 570 и 740 нм в диапазоне 1200—1800 нм. Исследования, проведенные на кристаллах $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$, выращенных методом Чохральского, показали, что дополнительный послеростовой отжиг при температуре 850 °C приводит к росту поглощения в области 570 нм, отжиг в вакууме, напротив, — к росту полос поглощения на 740 и 1200—1800 нм [9]. Можно предположить, что поглощение в области 570 нм обусловлено присутствием ионов Co^{3+} , а в области 740 нм и 1200—1800 нм — ионов Co^{2+} . Из спектров на рис. 6 видно, что соотношение интенсивностей полос поглощения 570/740 нм и 570/1200—1800 нм различается у кристаллов после диффузионного отжига в Co_3O_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ (вес.) Co_3O_4 и для кристаллов, выращенных методом Чохральского. После отжига в Co_3O_4 полосы поглощения, характерные для Co^{2+} , являются наиболее интенсивными. Можно предположить, что при отжиге в закрытом объеме кристалл находится в слабо восстановительных условиях. После роста по Чохральскому наиболее сильно выражена полоса поглощения на 570 нм, характерная для Co^{3+} . Также во всех кристаллах наблюдается пик поглощения, характерный для ОН–групп, с максимумом на 2825 нм.

Проведенные в работе [9] исследования спектров люминесценции кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ показали, что при возбуждении на 532 нм узкий пик люминесценции с максимумом на 1170 нм наблюдается для кристаллов, выращенных методом Чохральского и полученных в результате диффузионного отжига. Широкий пик ИК–люминесценции приписывается ионам Co^{2+} . Кинетика затухания люминесценции может быть рассмотрена как сумма двух компонент с временами жизни 13 мкс (соответствует Co^{2+}) и 3 мкс (может быть приписана Co^{3+}). На основании проведенных исследований полагают, что в кристалле можно выделить два типа оптических центров, имеющих октаэдрическую координацию, но структурно различающихся по степени искажения октаэдров.

Заключение

Метод высокотемпературного диффузионного легирования впервые применен для получения кристаллов ортованадата кальция, легированных ионами кобальта. Определены коэффициенты диффузии кобальта при различных температурах и энергия активации процесса. Показано, что скорость диффузии ионов кобальта в этой среде не зависит от направления. Сделано предположение, что диффузия кобальта в кристаллы CVO действует как межузельный, так и вакансионный механизмы.

Спектры поглощения и люминесценции легированных кристаллов свидетельствуют о присутствии как ионов Co^{2+} , так и Co^{3+} . Высокотемпературный диффузионный отжиг в объеме Co_3O_4 приводит к увеличению поглощения в области 700 и 1500 нм, характерного для Co^{2+} , и позволяет достичь максимальной концентрации кобальта в кристалле ($2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Установлено, что $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ (вес.) Co_3O_4 является твердотельным диффузантом, обеспечивающим сохранность поверхности образца в процессе отжига. При этом концентрация кобальта в легированном кристалле в полтора раза выше, чем при выращивании методом Чохральскому из расплава аналогичного состава.

Библиографический список / References

1. Brixner L.H., Flournoy P.A. Calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ – A new laser host crystal. *Journal of the Electrochemical Society*. 1965; 112(3): 303—308. <https://doi.org/10.1149/1.2423528>
2. Wu H.-F., Yuan F., Sun Sh., Huang Y., Zhang L., Lin Zh., Wang G. Growth and spectral characteristics of a new promising stoichiometric laser crystal: $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$. *Journal of Rare Earths*. 2015; 33(3): 239—243. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60409-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60409-9)
3. Kosmyna M.B., Nazarenko B.P., Puzikov V.M., Shekhovtsov A.N., Paszkowicz W., Behrooz A., Romanowski P., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V., Demesh M.P., Wierzchowski W., Wieteska K., Paulmann C. $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}^{3+}$, a promising laser material: growth, structure and spectral characteristics of a Czochralski-grown single crystal. *Journal of Crystal Growth*. 2016; 445: 101—107. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.002>
4. Ivleva L.I., Dunaeva E.E., Voronina I.S., Doroshenko M.E., Papashvili A.G. $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ – A new crystalline medium for 2- μm lasers. *Journal of Crystal Growth*. 2018; 501: 18—21. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.08.019>
5. Ivleva L.I., Dunaeva E.E., Voronina I.S., Doroshenko M.E., Papashvili A.G., Sulc J., Kratochvil J., Jelinkova H. Impact of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doping on spectroscopic and laser properties of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ single crystal. *Journal of Crystal Growth*. 2019; 513: 10—14. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.02.054>
6. Frank M., Smetanin S.N., Jelínek Jr.M., Vyhlídal D., Ivleva L.I., Dunaeva E.E., Voronina I.S., Shukshin V.E., Zverev P.G., Kubeček V. Synchronously-pumped, all-solid-state, picosecond Raman laser at 1169 and 1222 nm on single and combined Raman modes in a $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crystal with 30-times pulse shortening down to 1.2 ps. *Laser Physics Letters*. 2020; 17(11): 115402. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/abbedf>
7. Glass A.M., Abrahams S.C., Ballman A.A., Loiaccono G. Calcium orthovanadate, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ – A new high temperature ferroelectric. *Ferroelectrics*. 1977; 17(1): 579—582. <https://doi.org/10.1080/00150197808236782>
8. Voronina I.S., Voronov V.V., Dunaeva E.E., Iskhakova L.D., Papashvili A.G., Doroshenko M.E., Ivleva L.I. Growth and properties of manganese doped $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2021; 555: 125965. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125965>

9. Voronina I.S., Dunaeva E.E., Papashvili A.G., Doroshenko M.E., Ivleva L.I. Modification of calcium orthovanadate single crystal due to cobalt doping. *Journal of Crystal Growth*. 2023; 615(3): 127242. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127242>
10. Bracht H. Diffusion mechanisms and intrinsic point-defect properties in silicon. *MRS Bulletin*. 2000; 25(6): 22—27. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.94>
11. Kozlov V.A., Kozlovski V.V. Doping of semiconductors using radiation defects produced by irradiation with protons and alpha particles. *Semiconductors*. 2001; 35: 735—761. <https://doi.org/10.1134/1.1385708>
12. Mirov S.B., Fedorov V.V., Martyshev D.V., Moskalov I.S., Mirov M.S., Gapontsev V.P. Progress in mid-IR Cr²⁺ and Fe²⁺ doped II–VI materials and lasers [Invited]. *Optical Materials Express*. 2011; 1(5): 898—910. <https://doi.org/10.1364/OME.1.000898>
13. Vaksman Yu.F., Pavlov V.V., Nitsuk Yu.A., Purtoev Yu.N., Nasibov A.S., Shapkin P.V. Optical absorption and chromium diffusion in ZnSe single crystals. *Semiconductors*. 2005; 39(4): 377—380. <https://doi.org/10.1134/1.1900247>
14. Родин С.А. Диффузионное легирование CVD–ZnSe ионами Cr²⁺. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород; 2018. 129 с.
14. Rodin S.A. Diffusion doping of CVD–ZnSe with Cr²⁺ ions. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Nizhnii Novgorod; 2018. 129 p. (In Russ.)
15. Sorokina T. Cr²⁺–doped II–VI materials for lasers and nonlinear optics. *Optical Materials*. 2004; 26(4): 395—412. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.12.025>
16. Schmidt R.V., Kaminow I.P. Metal–diffused optical waveguides in LiNbO₃. *Applied Physics Letters*. 1974; 25(8): 458—460. <https://doi.org/10.1063/1.1655547>
17. Baumann I., Brinkmann R., Dinand M., Sohler W., Beckers L., Buchal C., Fleuster M., Holzbrecher H., Paulus H., Müller K.–H., Gog T., Materlik G., Witte O., Stolz H., von der Osten W. Erbium incorporation in LiNbO₃ by diffusion–doping. *Applied Physics A*. 1996; 64: 33—44. <https://doi.org/10.1007/s003390050441>
18. Jiménez–Melendo M., Haneda H., Nozawa H. Ytterbium cation diffusion in yttrium aluminum garnet (YAG) – Implications for creep mechanisms. *Journal of American Ceramic Society*. 2001; 84(10): 2356—2360. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01014.x>
19. Hettrick S.J., Wilkinson J.S., Shepherd D.P. Neodymium and gadolinium diffusion in yttrium vanadate. *Journal of the Optical Society of America B*. 2002; 19(1): 123—124. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.19.000033>
20. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высшая школа; 2000. 493 с.
20. Pavlov P.V., Khokhlov A.F. Solid state physics. Moscow: Vysshaya shkola; 2000. 493 p. (In Russ.)
21. Gopal R., Calvo C. The structure of Ca₃(VO₄)₂. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1973; 137(1): 67—85. <https://doi.org/10.1524/zkri.1973.137.1.67>
22. Lazoryak B.I. Design of inorganic compounds with tetrahedral anions. *Russian Chemical Review*. 1996; 65(4): 287—305. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n04A-BEH000211>
23. Leonidov I.A., Leonidova O.N., Surat L.L., Samigullina R. Ca₃(VO₄)₂–LaVO₄ cation conductors. *Inorganic Materials*. 2003; 39(6): 616—620. <https://doi.org/10.1023/A:1024057405145>
24. Rahimi Mosafer H., Paszkowicz W., Minikayev R., Kozłowski M., Diduszko R., Berkowski M. The crystal structure and thermal expansion of novel substitutionally disordered Ca₁₀TM_{0.5}(VO₄)₇ (TM = Co, Cu) orthovanadates. *Dalton Transactions*. 2021; 50(41): 14762—14773. <https://doi.org/10.1039/D1DT02446A>
25. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Под ред. Ф.Я. Галахова. Справ. Вып. 5. Двойные системы. В 4 ч. Л.: Наука; 1987. Ч. 3. 287 с.
25. Galakhov F.Ya. (ed.). State diagrams of refractory oxide systems. Vol. 5. Dual systems. In 4 parts. Leningrad: Nauka; 1987. Part 3. 287 p. (In Russ.)
26. Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Nikonov A.V., Pershina S.V., Khavlyuk P.D., Leonidov I.I. Electrical and thermal properties of Ca₅Mg_{4-x}Co_x(VO₄)₆ (0 ≤ x ≤ 4), a promising electrode material. *Materials Letters*. 2021; 305: 130811. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130811>
27. Voronina I.S., Dunaeva E.E., Papashvili A.G., Iskhakova L.D., Doroshenko M.E., Ivleva L.I. High–temperature diffusion doping as a method of fabrication of Ca₃(VO₄)₂:Mn single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2021; 563(3): 126104. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126104>
28. Соловьев С.Д., Кораблев Г.А., Кодолов В.И. Расчет энергии активации объемной диффузии и самодиффузии элементов в твердых телах. *Химическая физика и мезоскопия*. 2005; 7(1): 31—40.
28. Solov'ev S.D., Korablev G.A., Kodolov V.I. Calculation of activation energy for volumetric diffusion and self–diffusion of elements in solids. *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2005; 7(1): 31—40. (In Russ.)
29. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica. Section A, Foundations of Crystallography*. 1976; 32(SEP1): 751—767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Информация об авторах / Information about the authors

Воронина Ирина Сергеевна — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4499-1032>; e-mail: irina.voronina.78@list.ru

Дунаева Елизавета Эдуардовна — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9272-7319>; e-mail: edunaeva@lst.gpi.ru

Irina S. Voronina — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4499-1032>; e-mail: irina.voronina.78@list.ru

Elizaveta E. Dunaeva — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9272-7319>; e-mail: edunaeva@lst.gpi.ru

Ивлева Людмила Ивановна — доктор техн. наук, главный научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1643-9179>; e-mail: ivleva@lst.gpi.ru

Исхакова Людмила Дмитриевна — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6424-7166>; e-mail: ldisk@fo.gpi.ru

Папашвили Александр Георгиевич — научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4354-7543>; e-mail: alex-papa@mail.ru

Дорошенко Максим Евгеньевич — канд. физ.-мат. наук, зав. отделом, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8152-5305>; e-mail: dorosh@lst.gpi.ru

Liudmila I. Ivleva — Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1643-9179>; e-mail: ivleva@lst.gpi.ru

Liudmila D. Iskhakova — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6424-7166>; e-mail: ldisk@fo.gpi.ru

Alexandr G. Papashvili — Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4354-7543>; e-mail: alex-papa@mail.ru

Maxim E. Doroshenko — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of Department, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8152-5305>; e-mail: dorosh@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023; поступила после доработки 06.11.2023; принята к публикации 16.11.2023
Received 25 September 2023; Revised 6 November 2023; Accepted 16 November 2023

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ /
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 4. С. 272—278.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202308.551

УДК 535.341; 621.315

**Влияние легирования на оптические свойства кристаллов
лантан–галлиевого танталата**© 2023 г. Е. В. Забелина¹✉, Н. С. Козлова¹, О. А. Бузанов²¹ *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: zabelina.ev@misis.ru

Аннотация. Методом Чохральского из иридиевых тиглей в атмосферах аргона и аргона с кислородом выращены кристаллы лантан–галлиевого танталата $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$, номинально чистые, легированные алюминием, кремнием, и с добавлением количества оксида галлия выше стехиометрического. Измерены спектральные зависимости пропускания $T(\lambda)$ образцов этих кристаллов на UV–Vis–NIR спектрофотометре Cary–5000 в диапазоне длин волн 200—800 нм. На основании экспериментальных данных построены спектральные зависимости поглощения $\alpha(\lambda)$. На спектральных зависимостях поглощения нелегированных кристаллов, выращенных в бескислородной атмосфере, наблюдается одна слабая полоса поглощения в области длины волны $\lambda \sim 290$ нм. В случае кристаллов, полученных в атмосфере аргона с кислородом, на спектральных зависимостях поглощения наблюдаются полосы в области длин волн $\lambda \sim 290$, 360 и 480 нм. Показано, что в случае кристаллов, выращенных в бескислородной атмосфере аргона, внесение галлия выше стехиометрического состава приводит к снижению интенсивности единственной полосы поглощения при $\lambda \sim 290$ нм. Легирование алюминием кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ при выращивании их в бескислородной атмосфере обуславливает существенное усиление этой полосы поглощения, дополнительно усиливаются полосы при $\lambda \sim 360$ и 480 нм. В случае выращивания кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ в кислородсодержащей атмосфере легирование алюминием ведет к снижению интенсивности полос поглощения при $\lambda \sim 360$ и 480 нм и усилению интенсивности полосы при $\lambda \sim 290$ нм. Легирование кремнием таких кристаллов существенно ослабляет полосы при $\lambda \sim 480$ нм, также наблюдается ослабление интенсивности полос при $\lambda \sim 290$ и 360 нм.

Ключевые слова: монокристаллы, лантан–галлиевый танталат, легирование оптические свойства, спектрофотометрия, пропускание, поглощение

Благодарности: Исследования проводились при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам 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. Влияние легирования на оптические свойства кристаллов лантан–галлиевого танталата. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 272—278. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202308.551>

Effect of doping on the optical properties of lanthanum–gallium tantalate

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

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: zabelina.ev@misis.ru

Abstract. Nominally pure lanthanum–gallium tantalate $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystals doped with aluminum, silicon and gallium oxide to above stoichiometric content have been grown by the Czochralski technique in iridium crucibles in argon and argon + oxygen atmospheres. The transmittance spectra of the crystals have been recorded on a Cary–5000 UV–Vis–NIR spectrophotometer in the 200–800 nm range. Absorption spectra $\alpha(\lambda)$ have been plotted on the basis of the experimental data. The absorption spectra of the undoped crystals grown in an oxygen–free atmosphere have one weak absorption band at $\lambda \sim 290$ nm. The absorption spectra of the crystals grown in an argon+oxygen atmosphere have absorption bands at $\lambda \sim 290$, 360 and 480 nm. We show that for the crystals grown in an oxygen–free atmosphere, gallium doping to above stoichiometric content reduces the intensity of its only $\lambda \sim 290$ nm absorption band. Aluminum doping of the $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystals grown in an oxygen–free atmosphere significantly reduces the intensity of the $\lambda \sim 290$ nm absorption band and increases the intensity of the $\lambda \sim 360$ and 480 nm bands. Aluminum doping of the $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystals grown in an oxygen–containing atmosphere reduces the intensity of the $\lambda \sim 360$ and 480 nm bands and increases the intensity of the $\lambda \sim 290$ nm absorption band. Silicon doping of these crystals significantly reduces the intensity of the $\lambda \sim 480$ nm band and also reduces the intensity of the $\lambda \sim 290$ and 360 nm bands.

Keywords: single crystal, lanthanum–gallium tantalate, doping, optical properties, spectrophotometry, transmittance, absorption

Acknowledgments: The experiments were carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of Russia as part of the state assignment for universities 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. Effect of doping on the optical properties of lanthanum–gallium tantalate. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 272–278. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202308.551>

Введение

Кристаллы лантан–галлиевого танталата ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, ЛГТ) относятся к группе кристаллов со структурой кальций–галлиевого германата, точечная симметрия 32. Структура ЛГТ может быть представлена химической формулой $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$. Позиции А в виде томпсоновских скрученных кубов занимают ионы лантана La^{3+} . Октаэдрические позиции В занимают ионы галлия Ga^{3+}

и тантала Ta^{5+} . Большую и меньшую тетраэдрические позиции С и D занимают ионы галлия Ga^{3+} [1–3]. ЛГТ успешно применяют в качестве рабочих элементов устройств, работающих на пьезоэффекте [4–7]. Такой элемент преобразует механическую энергию в электрическую, что позволяет создавать датчики давления, температуры, вибрации, массы, скорости потоков и т. д. Пьезодатчики миниатюрны и не нуждаются во внешнем источнике энергии. В оптике ЛГТ может найти применение в

качестве матрицы для легирования редкоземельными и переходными элементами [8—16], для генерации второй гармоники [17—19] и создания электрооптических элементов [20]. Все это требует достижения высокого качества кристаллов, сохраняющегося с течением времени, что должно обеспечить стабильность работы устройств на их основе. Получение монокристаллов со структурой кальций–галлиевого германата больших размеров и высокого качества все еще является непростой задачей [6, 21].

Дефектные центры, имеющиеся в кристаллах, могут проявляться на спектральных зависимостях пропускания в виде полос поглощения. Установлено [22], что атмосфера выращивания оказывает определяющее влияние на спектральные зависимости пропускания кристаллов ЛГТ. В случае выращивания кристаллов в бескислородной атмосфере на спектральных зависимостях пропускания в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра наблюдается одна слабовыраженная полоса поглощения в области $\lambda \sim 290$ нм. При добавлении в атмосферу выращивания кислорода, интенсивность этой полосы поглощения усиливается, дополнительно появляются полосы поглощения при $\lambda \sim 360$ и 480 нм. Наличие полосы поглощения при $\lambda \sim 480$ нм обуславливает желто–оранжевую окраску кристаллов.

Известно [23, 24], что в процессе выращивания кристаллов ЛГТ наблюдается испарение оксидов галлия, приводящее к появлению в кристалле значительных концентраций вакансий галлия и кислорода. Кроме этих процессов, в ростовой камере параллельно идут и другие. Так, часть кислорода расходуется на окисление материала тигля (иридия), а также на доокисление исходной шихты, поскольку в шихте могут присутствовать в следовом количестве недоокисленные компоненты. Эти процессы увеличивают недостаток кислорода в системе.

Природа дефектных центров в кристаллах ЛГТ еще не окончательно определена.

В работе [25] были проведены экспериментальные исследования спектральных зависимостей пропускания кристаллов ЛГТ, выращенных в разных атмосферах и подвергнутых послеростовым отжигам на воздухе и в вакууме, а также структурные исследования образцов методами диффузного рассеяния рентгеновских лучей и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На основании результатов, полученных в работе [25], и литературных данных по высокотемпературному поведению оксидов галлия [26], было установлено, что полоса поглощения в видимой области спектра при $\lambda \sim 480$ нм обусловлена наличием в кристаллах дефектов типа F–центров ($V_o^{++} + 2e$) и их комплексов. Природа двух других

полос поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра при $\lambda \sim 290$ и 360 нм пока не ясна.

Летучесть галлиевых оксидов очень чувствительна к парциальному давлению кислорода в ростовой камере [26], и эта зависимость нелинейна относительно процентного содержания кислорода в атмосфере роста. Регулируя парциальное давление в ростовой камере, можно влиять на испарение оксида галлия, и, следовательно, на преимущественное формирование определенного типа дефектных комплексов в кристаллах. Однако наличие кислорода в ростовой камере приводит к окислению тигля [27].

Другим путем устранения недостатка галлия в кристаллах является добавление его оксида в начальную загрузку в количестве, выше стехиометрического состава.

Можно было бы предложить легировать кристаллы ЛГТ элементами, близкими по ионному радиусу к галлию, но менее летучими. Такими элементами могут быть алюминий и кремний. Галлий в структуре ЛГТ может занимать октаэдрические и тетраэдрические позиции. Ионный радиус Ga^{3+} в октаэдрической позиции составляет 0,62 нм, в тетраэдрической — 0,47 нм; ионные радиусы Si^{4+} — 0,40 и 0,26 нм соответственно, а Al^{3+} — 0,54 и 0,39 нм [28]. Согласно данным об испарении оксидов галлия, алюминия и кремния [26, 29, 30], оксиды кремния и алюминия при одинаковых условиях характеризуются более низкими интенсивностями улетучивания по сравнению с оксидами галлия.

Цель работы — определение влияния на оптические свойства кристаллов ЛГТ легирования алюминием, кремнием и добавления количества галлия выше стехиометрического состава при выращивании их в разных атмосферах.

Образцы и методы исследования

Рост кристаллов ЛГТ и подготовку образцов осуществляла компания АО «Фомос–Материалы». Начальную шихту получали методом твердофазного высокотемпературного синтеза с использованием следующих исходных компонентов: пentaоксид тантала, оксиды лантана и галлия с чистотой не хуже 99,99% (4N). Кристаллы выращивали методом Чохральского в модифицированной установке «Кристалл–3М» в иридиевых тиглях. Плавление исходной шихты и рост кристаллов проводили в защитной атмосфере чистого аргона (Ar) и аргона с добавлением до 2 % (об.) кислорода ($Ar + O_2$). В атмосфере аргона выращивали нелегированные номинально чистые кристаллы, кристаллы с добавкой галлия выше стехиометрического состава, а также кристаллы, легированные алюминием. При добавлении в атмосферу выращивания кис-

лорода были получены номинально чистые кристаллы и кристаллы, легированные алюминием или кремнием. Все выращенные кристаллы были прозрачными, не имели трещин и других видимых дефектов, а также рассеивающих центров в пучке He—Ne-лазера. Из этих кристаллов были подготовлены образцы в виде пластин толщиной ~2 мм, полированные с двух сторон.

Оптические свойства образцов исследовали в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ МИСИС (аттестат аккредитации № ААЦ.Т.00038). Спектральные зависимости пропускания $T(\lambda)$ образцов измерены при комнатной температуре на UV-Vis-NIR спектрофотометре Cary-5000 в диапазоне длин волн 200—800 нм. Точность измерения $T(\lambda)$ была не хуже 1 %. На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали спек-

тральные зависимости показателей поглощения $\alpha(\lambda)$ по формуле

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T, \quad (1)$$

где d — толщина образца, см.

Результаты и их обсуждение

Образцы всех кристаллов ЛГТ, полученных в бескислородной атмосфере, были бесцветными, независимо от легирования. Образцы кристаллов, выращенных в атмосфере с добавлением кислорода, характеризовались оранжевой окраской, кроме образцов кристаллов, легированных кремнием, которые также были бесцветными.

Спектральные зависимости поглощения образцов ЛГТ представлены на рис. 1. На спектральных

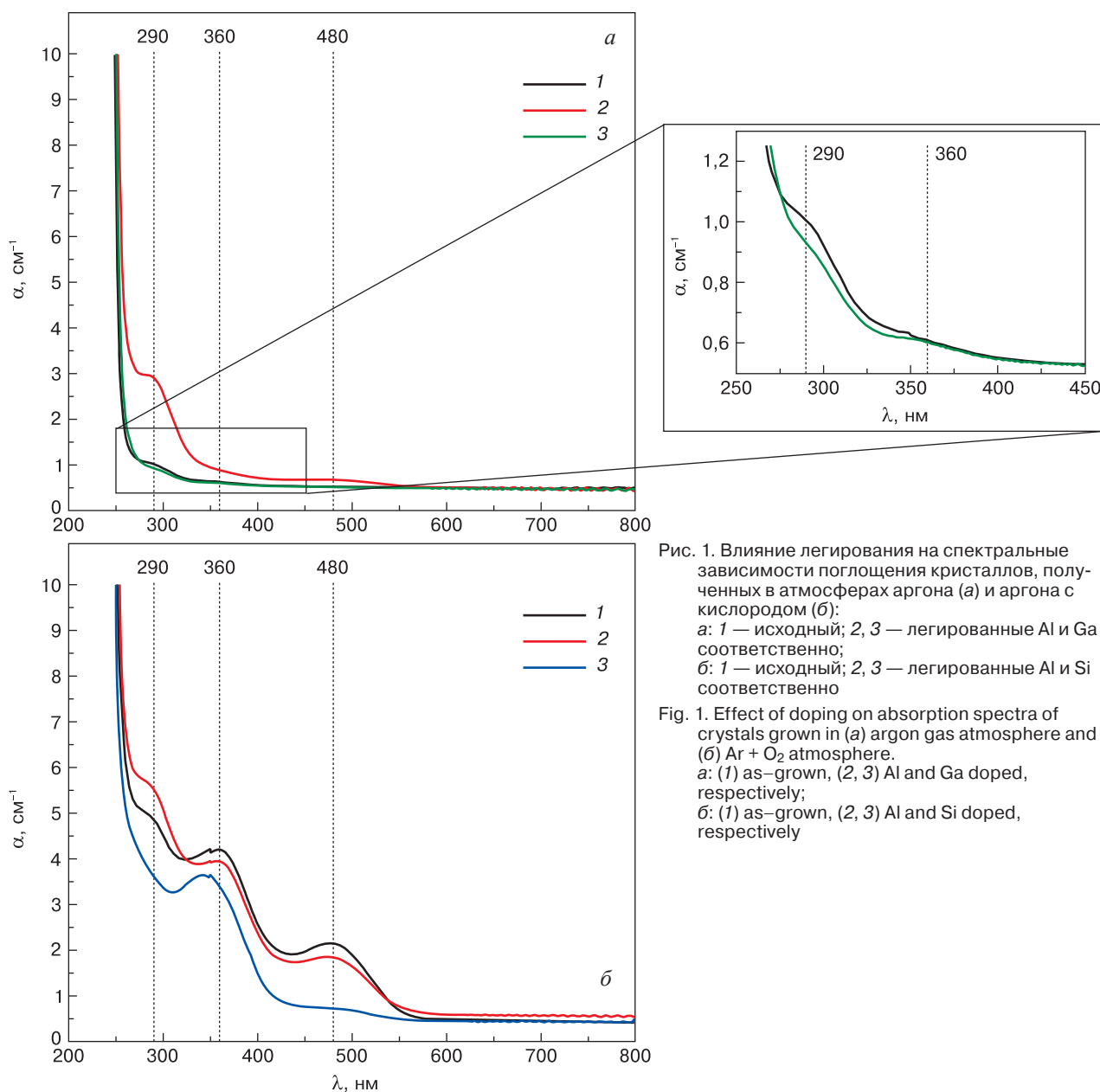


Рис. 1. Влияние легирования на спектральные зависимости поглощения кристаллов, полученных в атмосферах аргона (а) и аргона с кислородом (б): а: 1 — исходный; 2, 3 — легированные Al и Ga соответственно; б: 1 — исходный; 2, 3 — легированные Al и Si соответственно

Fig. 1. Effect of doping on absorption spectra of crystals grown in (a) argon gas atmosphere and (b) Ar + O₂ atmosphere. a: (1) as-grown, (2, 3) Al and Ga doped, respectively; б: (1) as-grown, (2, 3) Al and Si doped, respectively

зависимостях поглощения нелегированных кристаллов ЛГТ, выращенных в атмосфере аргона, наблюдается единственная слабая полоса поглощения в области $\lambda \sim 290$ нм (см. рис. 1, а). В случае выращивания кристаллов в атмосфере аргона с кислородом, наблюдаются три полосы поглощения при $\lambda \sim 290, 360$ и 480 нм (см. рис. 1, б).

Добавление оксида галлия в количестве выше стехиометрического в случае выращивания кристаллов в атмосфере аргона приводит к некоторому ослаблению интенсивности полосы поглощения в области $\lambda \sim 290$ нм (см. рис. 1, а, выноска).

Легирование алюминием кристаллов ЛГТ при выращивании их в бескислородной атмосфере приводит к существенному ухудшению оптического качества таких кристаллов: резко усиливается поглощение в области полосы с $\lambda \sim 290$ нм, увеличивается поглощение на длине волны $\lambda \sim 360$ нм, появляется полоса при $\lambda \sim 480$ нм (см. рис. 1, а). Существенное усиление интенсивности полос поглощения свидетельствует об увеличении концентрации дефектных комплексов.

Легирование алюминием при выращивании кристаллов в атмосфере аргона с кислородом, приводит к значительному увеличению интенсивности полосы поглощения в области $\lambda \sim 290$ нм, при этом интенсивность полос при $\lambda \sim 360$ и 480 нм несколько снижается (см. рис. 1, б).

В случае выращивания ЛГТ в кислородсодержащей атмосфере при добавлении в исходную загрузку кремния на спектральных зависимостях поглощения наблюдается увеличение пропускания во всем исследованном диапазоне длин волн. Наиболее существенный эффект наблюдается при $\lambda \sim 490$ нм — интенсивность этой полосы резко снижается (см. рис. 1, б).

Таким образом, к улучшению оптического качества кристаллов ЛГТ при их выращивании в атмосфере аргона приводит добавление галлия в количестве выше стехиометрического. В случае выращивания кристаллов в кислородсодержащей атмосфере легирование кремнием приводит к снижению интенсивности поглощения в области всех трех полос, особенно существенное снижение наблюдается в области полосы поглощения при $\lambda \sim 490$ нм.

Заключение

В атмосферах аргона и аргона с добавлением кислорода выращены номинально чистые кристаллы ЛГТ, а также кристаллы ЛГТ, легированные алюминием, кремнием и с добавлением галлия в количестве выше стехиометрического состава.

Исследование кристаллов методом спектрофотометрии показало, что наиболее оптически совершенными являются кристаллы ЛГТ, полученные

в атмосфере аргона. Спектральные зависимости пропускания таких кристаллов характеризуются наличием одной выраженной полосы поглощения в области 290 нм. Кристаллы ЛГТ, полученные в атмосфере аргона с кислородом, оптически менее совершенны, на спектрах пропускания таких кристаллов наблюдаются три ярко выраженные полосы в области длин волн $\lambda \sim 290, 360$ и 480 нм.

Установлены пути снижения интенсивности полос поглощения на спектральных зависимостях пропускания. Так, к снижению интенсивности единственной полосы поглощения в области $\lambda \sim 290$ нм в кристаллах ЛГТ, выращенных в атмосфере аргона, приводит добавление в исходную загрузку галлия в количестве выше стехиометрического состава. При выращивании кристаллов ЛГТ в аргоне с кислородом легирование кристаллов кремнием приводит к увеличению пропускания в области всех трех полос поглощения и существенному снижению интенсивности поглощения в области полосы при $\lambda \sim 490$ нм.

Легирование алюминием приводит к ухудшению оптического качества кристаллов ЛГТ, выращенных в бескислородной атмосфере: на спектральных зависимостях пропускания существенно усиливается поглощение в области $\lambda \sim 290$ нм, появляются полосы при $\lambda \sim 360$ и 480 нм. В случае выращивания кристаллов в атмосфере аргона с кислородом легирование алюминием также приводит к усилению поглощения в области $\lambda \sim 290$ нм, интенсивность поглощения в области полос с $\lambda \sim 360$ и 480 нм снижается.

Библиографический список / References

1. Dorogovin B.A., Stepanov S.Yu., Semenkovich G.V., Doubovski A.B., Philippov I.M., Buglov Yu.P., Danilova G.K. Homogeneity of elastic properties of Lanthanum Gallium Silicate Crystals. *Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition (Cat. No.00CH37052)*. 2000; 195—199. <https://doi.org/10.1109/FREQ.2000.887353>
2. Takeda H., Sugiyama K., Inaba K., Shimamura K., Fukuda T. Crystal growth and structural characterization of new piezoelectric material $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1997; 36(2, 7B): L919—L921. <https://doi.org/10.1143/jjap.36.L919>
3. Alani M., Batis N., Laroche T., Nehari A., Cabane H., Lebbou K., Boy J.J. Influence of the growth and annealing atmosphere on the electrical conductivity of LGT crystals. *Optical materials*. 2017; 65: 99—102. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.072>
4. Zhang S., Yu F. Piezoelectric materials for high temperature sensors. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011; 94(10): 3153—3170. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04792.x>
5. Yu F.-P., Chen F.-F., Hou S., Wang H.-W., Wang Y.A., Tian S.-W., Jiang C., Li Y.-L., Cheng X.-F., Zhao X. High temperature piezoelectric single crystals: Recent developments. *2016 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves,*

and Device Applications (SPAWDA). 2016; 1—7. <https://doi.org/10.1109/SPAWDA.2016.7829944>

6. Nehari A., Alombert-Goget G., Benamara O., Cabane H., Dumortier M., Jeandel P., Lasloutji I., Mokhtari F., Baron T., Wong G., Allani M., Boy J., Alzuaga S., Arapan L., Gegot F., Dufar T., Lebbou K. Czochralski crystal growth and characterization of large langatate ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, LGT) crystals for SAW applications. *CrystEngComm*. 2019; 21: 1764—1771. <https://doi.org/10.1039/C8CE02157K>

7. Takeda H., Tanaka S., Izukawa S., Shimizu H., Nishida T., Shiosaki T. Effective substitution of aluminum for gallium in langasite-type crystals for a pressure sensor use at high temperature. *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*. 2005; 1: 560—563. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2005.1602915>

8. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука; 1986. 271 с.

8. Kaminskii A.A. Physics and spectroscopy of laser crystals. Moscow: Nauka; 1986. 271 p. (In Russ.)

9. Georgescu S., Toma O., Chinie A.M., Gheorghe L., Achim A., Stefan A.S. Spectroscopic characteristics of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) and langatate ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) crystals doped with Eu^{3+} . *Optical Materials*. 2008; 30(6): 1007—1012. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.05.035>

10. Georgescu S., Toma O., Gheorghe L., Achim A., Chinie A.M., Stefan A. Disorder effects in the fluorescence spectra of Eu^{3+} in langatate ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) crystals. *Optical Materials*. 2007; 30(2): 212—215. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.10.027>

11. Georgescu S., Toma O., Voiculescu A.M., Matei C., Birjega R., Petrescu L. Infrared-excited bright green and red luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ doped with erbium and ytterbium. *Physica B: Condensed Matter*. 2012; 407(7): 1124—1127. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.0>

12. Georgescu S., Voiculescu A.M., Mateia C., Stefana A.G., Toma O. Violet and near-ultraviolet upconversion luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} . *Physica B: Condensed Matter*. 2013; 413: 55—58. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.12.045>

13. Komar J., Lisiecki R., Ryba-Romanowski W., Berkowski M. Spectroscopic characterization of Sm^{3+} in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 610: 50—54. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.191>

14. Komar J., Lisiecki R., Ryba-Romanowski W., Berkowski M. Effect of temperature on excited state relaxation dynamics and up-conversion phenomena in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Er}^{3+}$ single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 610: 451—455. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.016>

15. Lisiecki R., Ryba-Romanowski W., Macalik L., Komar J., Berkowski M. Optical study of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ single crystal co-doped with Ho^{3+} and Yb^{3+} . *Applied Physics B*. 2014; 116(1): 183—194. <https://doi.org/10.1007/s00340-013-5674-0>

16. Voiculescu A.M., Georgescu S., Matei C., Stefan A., Toma O. Synthesis and characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ doped with holmium and ytterbium. *Romanian Journal of Physics*. 2015; 60(3-4): 495—501. https://rjp.nipne.ro/2015_60_3-4/RomJPhys.60.p495.pdf

17. Zverev P.G., Shilova G.V. Investigation of the second order nonlinear susceptibility in langasite and langatate crystals. *Laser Physics Workshop 2015. Book of abstracts. Seminar 5*. 2015.

18. Boursier E., Segonds P., Boulanger B., Félix C., Debray J., Jegouso D., Ménaert B., Roshchupkin D., Shoji I. Phase-matching directions, refined Sellmeier equations, and second-order nonlinear coefficient of the infrared Langatate crystal $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$. *Optics Letters*. 2014; 39(13): 4033—4036. <https://doi.org/10.1364/OL.39.004033>

19. Kaminskii A.A., Butashin A.V., Maslyanitsin I.A., Shigorin V.D. Nonlinear optical properties of acentric crystals with Ca-gallogermanate structure. *Physica Status Solidi (a)*. 1989; 112(1): K49—K52. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211120172>

20. Stade J., Bohaty L., Hengst M., Heimann R.B. Electro-optic, piezoelectric and dielectric properties of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), langanite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$) and langataite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$). *Crystal Research & Technology*. 2002; 37(10): 1113—1120. [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200210\)37](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200210)37)

21. Allani M., Batis N., Laroche T., Nehari A., Cabane H., Lebbou K., Vacheret X., Boy J.J. Effects of the Langatate crystal quality on the resonance frequency stability of bulk acoustic wave resonators. *Advances in Applied Ceramics. Structural, Functional and Bioceramics*. 2017; 279—284. <https://doi.org/10.1080/17436753.2018.1447756>

22. Buzanov O.A., Zabelina E.V., Kozlova N.S. Optical properties of lanthanum-gallium tantalate at different growth and post-growth treatment conditions. *Crystallography Reports*. 2007; 52(4): 691—696. <https://doi.org/10.1134/S1063774507040177>

23. Buzanov O.A., Naumov A.V., Nechaev V.V., Kn-yazev S.N. A new approach to the growth of langasite crystals. *Proceedings of 1996 IEEE International Frequency Control Symposium*. 1996; 131—136. <https://doi.org/10.1109/FREQ.1996.559832>

24. Uda S., Wang S.Q., Konishi N., Inaba H., Harada J. Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2002; 237-239(1): 707—713. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02007-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02007-3)

25. Забелина Е.В. Неоднородности в кристаллах лантан-галлиевого танталата и их влияние на оптические свойства. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2018. 150 с. <https://mis.ru/science/dissertations/2018/3392/>

25. Zabelina E.V. Heterogeneities in lanthanum-gallium tantalate crystals and their effect on optical properties. Diss. ... Cand. Sci. (Phys.-Math.). Moscow; 2018. 150 p. (In Russ.). <https://mis.ru/science/dissertations/2018/3392/>

26. Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L., Brewer L. High-temperature vaporization behavior of oxide II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1987; 16(3): 419—443. <https://doi.org/10.1063/1.555799>

27. Bohm J., Heimann R.B., Hengst M., Roewer R., Schindler J. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT). Part I. *Journal of Crystal Growth*. 1999; 204: 128—136. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00186-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00186-4)

28. Database of Ionic Radii <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>

29. Burns R.P., Jason A.J., Inghram M.G. Discontinuity in the rate of evaporation of aluminum oxide. *Journal of Chemical Physics*. 1964; 40(9): 2739—2740. <https://doi.org/10.1063/1.1725595>

30. Burns R.P. Systematics of the Evaporation Coefficient Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 . *Journal of Chemical Physics*. 1966; 44(9): 3307—3319. <https://doi.org/10.1063/1.1727229>

Информация об авторах / Information about the authors

Забелина Евгения Викторовна — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, лаборатория «Монокристаллы и заготовки на их основе», 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

Козлова Нина Семеновна — канд. физ.-мат. наук, ведущий эксперт, лаборатория «Монокристаллы и заготовки на их основе», 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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 14.08.2023; поступила после доработки 30.09.2023; принята к публикации 17.05.2023

Received 14 August 2023; Revised 30 September 2023; Accepted 17 November 2023

* * *

Детектирование неоднородных магнитных полей при помощи магнитоэлектрического композита

© 2023 г. В. В. Куц¹✉, А. В. Турутин¹, И. В. Кубасов¹, А. М. Кислюк¹,
Э. Э. Максумова¹, А. А. Темиров¹, Н. А. Соболев^{1,2}, М. Д. Малинкович¹,
Ю. Н. Пархоменко¹

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

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

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

Аннотация. Перспективность использования магнитоэлектрических (МЭ) композитов обусловлена широким спектром их возможного применения, особенно в качестве сенсоров малых магнитных полей при комнатной температуре в медико-диагностическом оборудовании для магнитокардиографии и магнитоэнцефалографии. В большинстве работ по изучению МЭ-композитов структуры измеряют в однородных магнитных полях, однако, для практического применения необходимо детальное рассмотрение взаимодействия с неоднородными магнитными полями (НМП). Проведены измерения НМП с радиальной симметрией, возникающего вокруг тонкого провода с переменным электрическим током, при разных положениях МЭ-датчика относительно единичного провода. Для детектирования НМП подготовлена градиентная МЭ-структура b-LN/Ni/Metglas с коэффициентом чувствительности к магнитному полю 120 В/Тл. За счет наличия слоя никеля и его остаточной намагниченности не было необходимости в подаче подмагничивающего поля. МЭ-композит показал ненулевое значение МЭ-коэффициента (0,24 В/(см · Э)) в отсутствие постоянного внешнего магнитного поля. Показано, что амплитуда выходного сигнала с МЭ-композита, расположенного в переменном НМП, зависит от взаимного расположения исследуемого образца и силовых линий магнитного поля от единичного проводника. При этом наибольший сигнал достигается, когда длинная сторона МЭ-образца перпендикулярна к проводнику с током, а плоскость симметрии, разделяющая длинную сторону пластины пополам, содержит ось проводника. В области частот от 400 Гц до 1 кГц, где влияние вибрационных шумов и других наводок не дает большой вклад, лимит детектирования структуры составляет $(2 \pm 0,4)$ нТл/Гц^{1/2}.

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

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., Кубасов И.В., Кислюк А.М., Максумова Э.Э., Темиров А.А., Соболев Н.А., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. Детектирование неоднородных магнитных полей при помощи магнитоэлектрического композита. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 279—289. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.554>

Detection of inhomogeneous magnetic fields by magnetoelectric composite

V. V. Kuts¹✉, A. V. Turutin¹, I. V. Kubasov¹, A. M. Kislyuk¹, E. E. Maksumova¹,
A. A. Temirov¹, N. A. Sobolev^{1,2}, M. D. Malinkovich¹, Yu. N. Parkhomenko¹

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

² *Universidade de Aveiro, 3810–193 Aveiro, Portugal*

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

Abstract. Magnetoelectric (ME) composites can be useful due to their wide range of possible applications, especially as sensors of weak magnetic fields at room temperature for magnetocardiography and magnetoencephalography techniques in medical diagnostic equipment. In most works on the topic of ME composites, structures are tested in uniform magnetic fields; however, for practical application, a detailed consideration of the interaction with inhomogeneous magnetic fields (IMF) is necessary. In this work we made measurements of IMF with radial symmetry of individual thin wire with AC voltage with different placements of ME sensor. A ME self-biased structure b–LN/Ni/Metglas with a sensitivity to magnetic field of 120 V/T was created for IMF detection. The necessity of external biasing magnetic field is avoided by a nickel layer and its remanent magnetization. ME composite shows a non-zero ME coefficient of 0.24 V/(cm·Oe) in absence of DC external magnetic field. It is shown that output voltage amplitude from ME composite, which is located in AC IMF, is dependent from relative position of investigated sample and magnetic field lines. Maximum ME signal is obtained when long side of ME sample is perpendicular to the wire, and symmetry plane which divides the long side in two similar pieces contains an axis of the wire. In frequency range from 400 Hz to 1000 Hz in absence of vibrational and other noises a limit of detection has value of (2 ± 0.4) nT/Hz^{1/2}.

Keywords: magnetoelectric effect, composite structures, biasing layer, bidomain lithium niobate, metglas, nickel, inhomogeneous magnetic field

Acknowledgments: The study was performed with financial support from the Russian Science Foundation (grant No. 22–19–00808, <https://rscf.ru/project/22-19-00808/>).

For citation: Kuts V.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Maksumova E.E., Temirov A.A., Sobolev N.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N. Detection of inhomogeneous magnetic fields by magnetoelectric composite. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 279–289. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.554>

Введение

Интерес к магнитоэлектрическим (МЭ) композитам обусловлен широким спектром их возможного применения в различных устройствах электроники [1]. Одним из многообещающих и наиболее близких к практической реализации направлений является применение композитных МЭ-материалов в качестве чувствительных элементов в датчиках сверхслабых магнитных полей [2–6], используемых в медико-диагностическом оборудовании для магнитокардиографии (МКГ),

магнитоэнцефалографии (МЭГ) и магнитомиографии (ММГ). В настоящее время эти медицинские методики реализованы с использованием датчиков на основе СКВИД-магнетометров или магнетометров с оптической накачкой, имеющих достаточно жесткие ограничения по рабочему температурному диапазону. Ранее было показано, что магнитное поле сердечной мышцы может быть успешно зарегистрировано сенсором с композитной МЭ-структурой AlN/Si/Metglas [7]. Использование чувствительных элементов на основе МЭ-композитов в перспективе позволит удеше-

вить оборудование для МКГ, МЭГ и ММГ благодаря исключению из конструкции громоздких систем охлаждения, а также способности датчиков работать в более широком динамическом диапазоне напряженностей магнитного поля и с большим пространственным разрешением.

Для успешного внедрения МЭ-композитов в устройства биомедицины требуется не только создание материала с высоким значением МЭ-коэффициента, но и решение целого ряда инженерных задач, связанных с оптимизацией рабочего частотного диапазона (активность нейронов детектируется на частотах ниже 1 кГц), выделением полезного сигнала в условиях высокой плотности шумов различной природы [8], уменьшением габаритов и энергопотребления сенсоров без потери чувствительности. С целью улучшения характеристик варьируют форм-фактор образцов МЭ-структур [9], исследуют различные комбинации материалов пьезоэлектрических (ПЭ) (AlN [10, 11], AlScN [12], PZT [13] и др.) и магнитострикционных (МС) слоев (метглас [5, 14–20]), получают ненулевой МЭ-эффект без подачи внешнего подмагничивающего поля различными методами [14, 21–23], сравнивают разные способы крепления образцов (свободный зажим, консольное и биконсольное крепление [24, 25]).

Чаще всего МЭ-свойства композитов измеряют в пространственно-однородном магнитном поле (ОМП). Хотя такой подход полезен для регистрации частотной зависимости чувствительности к магнитному полю в исследовательских целях, практическое предназначение сенсоров заключается в измерении пространственно неоднородных магнитных полей (НМП). Одна из наиболее распространенных задач по изучению НМП — картирование пространственного распределения напряженности магнитного поля. В этом случае, кроме значения МЭ-чувствительности, существенную роль начинает играть размер и геометрическая форма используемого сенсора, а также его положение относительно силовых линий поля. Исключение этих факторов из рассмотрения может приводить к неочевидным эффектам. Например, при изучении пространственного распределения напряженности магнитного поля от единичного витка с током при помощи композитного МЭ-образца было обнаружено [26], что внешний вид зависимости измеряемого сигнала от положения датчика относительно витка изменяется с частотой переменного тока в витке, а при некоторых значениях координаты отклик стремится к нулю. В работе [27] последовательный учет всех определяющих факторов и глубокий анализ обратной задачи по картированию поля с помощью датчика на основе МЭ-композита FeCoSiB/Si/AlN позволил восстановить изображение надписи, нарисованной

на подложке наночастицами типа «ядро-оболочка» (core-shell) магнетита.

Ниже рассмотрены результаты измерения НМП с радиальной симметрией, возникающего вокруг единичного тонкого провода с переменным электрическим током, при разных положениях МЭ-датчика относительно единичного провода. Выбор такого источника НМП обусловлен сходством распределения напряженности магнитного поля вокруг него с магнитным полем единичного нейрона [28]. По нашим данным, ранее подобное исследование не проводилось. Измерен МЭ-отклик при разных положениях образца относительно единичного провода.

Образцы и методы исследования

Для измерения НМП проводника с переменным электрическим током использовали трехслойный градиентный МЭ-композит типа 2–2 с бидоменным кристаллом ниобата лития (b-LN) в качестве ПЭ-слоя, метгласом в качестве МС-слоя и никелем в качестве подмагничивающего слоя.

Бидоменная структура типа «голова-к-голове» сформирована в кристалле ниобата лития $Y + 128^\circ$ -среза путем отжига вблизи точки Кюри с аут-диффузией (обратной диффузией) оксида лития, выбор среза продиктован высоким значением поперечного ПЭ-модуля $d_{23}(Y+128^\circ) \approx 26$ пКл/Н [29]. Размеры кристалла b-LN составляли $20 \times 5 \times 0,5$ мм³. На одну из сторон пластины b-LN методом электрохимического осаждения нанесен слой никеля толщиной 10 мкм, в качестве электрода использовали тонкую пленку титана (150 нм), предварительно нанесенную методом магнетронного распыления мишени. Для создания остаточной намагниченности структуру b-LN/Ni отжигали в постоянном магнитном поле с амплитудой 2500 Э при температуре 380 °С и времени выдержки 2 мин, согласно методике, предложенной в работе [30]. На последнем этапе подготовки МЭ-композита на структуру b-LN/Ni с помощью эпоксидного состава наклеивали слой метгласа марки 2826MB (Hitachi, Япония) толщиной 29 мкм.

Для проведения измерений образец консольно зажимали в держателе между двух пластин монокристаллического сапфира и закрепляли на печатной плате с монтажными отверстиями и распаянным предусилителем. В качестве предусилителя использовали повторитель напряжения на операционном усилителе TL071CDR (ST Microelectronics, США). Выбор TL071CDR был продиктован сочетанием доступности, низкого шума напряжения и малого значения входного тока.

Фотография платы, а также принципиальная схема усилителя представлены на рис. 1. При измерениях плату экранировали от внешних наводок

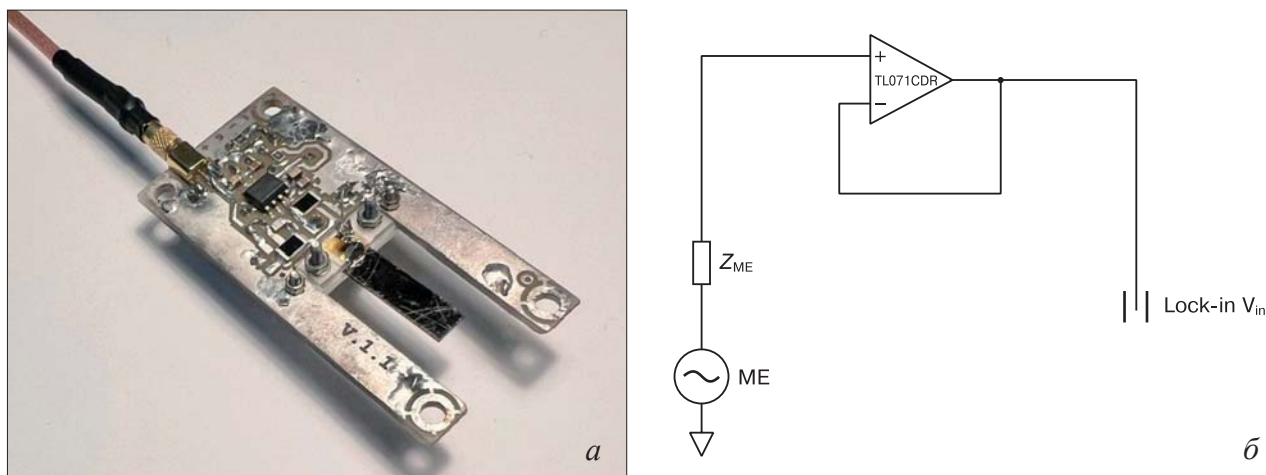


Рис. 1. Внешний вид (а) и электронная схема (б) измерительной платы с МЭ-образцом в держателе.

ME — МЭ-сигнал; Z_{ME} — импеданс МЭ-структуры; TL071CDR — операционный усилитель; Lock-in V_{in} — входной канал синхронного детектора

Fig. 1. (a) Appearance and (b) electric circuit of a ME structure in holder placed on PCB (designations in the figure: ME is the magnetoelectric output signal, Z_{ME} is magnetoelectric-structure impedance, TL071CDR is an operational amplifier and Lock-in V_{in} is the lock-in amplifier input voltage)

путем помещения ее в заземленный алюминиевый корпус.

Частотную зависимость МЭ-коэффициента изготовленного образца исследовали в переменном ОМП, которое создавали с помощью катушек Гельмгольца. Частоту и амплитуду напряженности магнитного поля в катушках задавали от генератора синхронного детектора MFLI (Zurich Instruments, Швейцария), сигнал с которого усиливали с помощью усилителя АЕ Techron 7224. Возникающий на образце МЭ-сигнал поступал на повторитель напряжения, описанный выше, после чего направлялся в измерительный тракт синхронного детектора. Такая установка позволяет проводить измерение МЭ-отклика в квазистатическом и динамическом режиме [30].

Квазистатические измерения проводили для определения величины смещения полевой зависимости МЭ-коэффициента за счет остаточной

намагниченности слоя никеля и оценки значения МЭ-коэффициента в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля, а также его сравнения с величиной МЭ-коэффициента при оптимальном постоянном магнитном поле. Постоянное поле изменяли в пределах от -25 Э до $+25$ Э, одновременно прикладывали переменное синусоидально изменяющееся модулирующее магнитное поле с амплитудой $0,1$ Э и частотой 117 Гц.

Далее проводили исследование изготовленного МЭ-образца b-LN/Ni/Metglas динамическим методом для получения частотной зависимости МЭ-коэффициента. В экспериментах использовали переменное синусоидально изменяющееся магнитное поле с амплитудой $0,1$ Э и частотой, изменявшейся в диапазоне 10 Гц — 1 кГц с шагом 5 Гц. Постоянное подмагничивающее поле не подавалось.

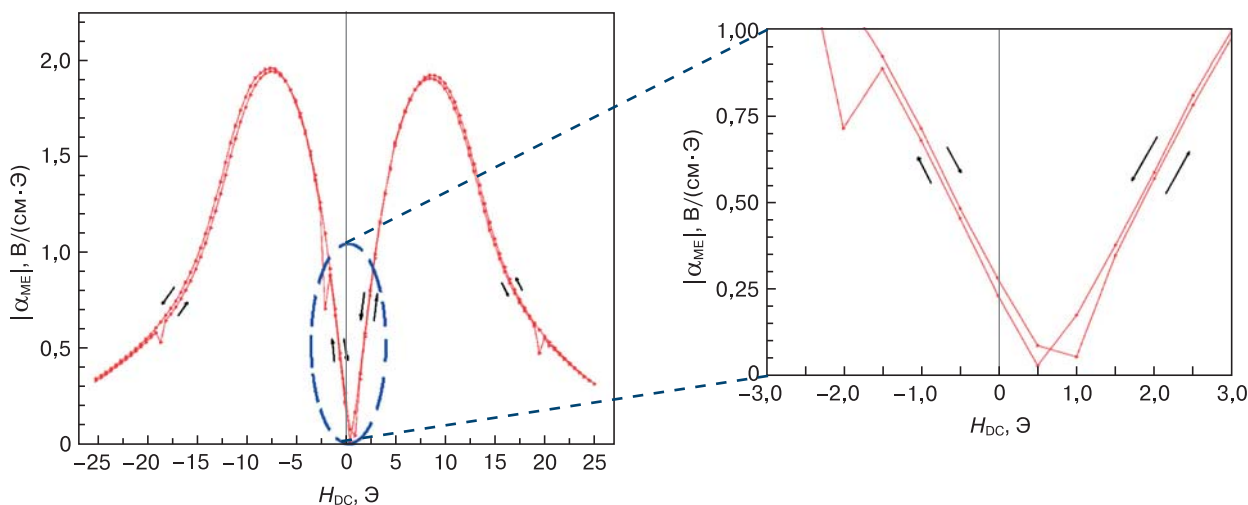


Рис. 2. Зависимости МЭ-коэффициента структуры b-LN/Ni/Metglas от амплитуды постоянного магнитного поля

Fig. 2. ME coefficient of the b-LN/Ni/Metglas structure as a function of DC magnetic field amplitude

Описание установки для измерения магнитного поля от провода и характеристики МЭ градиентной структуры

В качестве источника НМП использовали медный провод диаметром 0,2 мм и длиной 40 см. Через провод пропускали электрические переменные токи амплитудой 0, 5, 10 и 50 мА, в качестве источника сигнала — генератор синхронного детектора MFLI с последовательно подключенным токоограничивающим резистором с номиналом 100 Ом. Для исключения влияния индуктивной составляющей в электрической цепи были проведены измерения импеданса системы провод—резистор, которые показали отсутствие значимой индуктивной составляющей во всем диапазоне рабочих частот (10—1000 Гц), полный импеданс системы провод—резистор составлял 100 Ом. Плату—предусилитель с МЭ-образцом в экранирующем корпусе размещали относительно провода с помощью трехкоординатного позиционера производства Thorlabs, управляемого микрометрическими винтами вручную. Все измерения проводились в полосе пропускания фильтра синхронного детектора, равной 1 Гц.

Результаты и их обсуждение

Магнитоэлектрические характеристики структуры b-LN/Ni/Metglas. Результат квазистатических измерений представлен на рис. 2.

Максимальное значение МЭ-коэффициента структуры (1,96 В/(см·Э)) достигается при подаче постоянного магнитного поля напряженностью — 7,5 Э. В отсутствие постоянного внешнего магнитного поля МЭ-коэффициент исследованного образца имеет ненулевое значение, равное 0,24 В/(см·Э) (см. рис. 2, б). Стоит отметить, что смещение зависимости МЭ-коэффициента от амплитуды постоянного магнитного поля относительно нуля составляет 0,5 Э, что сопоставимо с величиной магнитного поля Земли. Поэтому для нивелирования вклада магнитного поля Земли во всех представленных экспериментах образец располагался таким образом, чтобы силовые линии магнитного поля Земли были перпендикулярны к его длине.

Динамические измерения МЭ-коэффициента композита, исследованного в работе, проводили в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля, т. е. при подмагничивании только за счет остаточной намагниченности слоя никеля. Результаты динамических измерений представлены на рис. 3.

Значение МЭ-коэффициента структуры b-LN/Ni/Metglas варьируется в диапазоне от 0,22 до 0,26 В/(см·Э) при изменении частоты от 10 до 1000 Гц. Средняя чувствительность МЭ-образца в квазилинейной области (10—1000 Гц) составляет

$S_{av} = 120$ В/Тл, что сопоставимо с ранее полученными результатами. Так, в работе [31] была достигнута чувствительность 856 В/Тл на частоте изгибного резонанса структуры Si/MnIr/Metglas/AlN, а в работе [32] для образца Metglas/Pb(Zr,Ti)O₃ вне резонанса структуры на частоте 1 кГц чувствительность составила 600 В/Тл.

Моделирование распределения магнитного поля от единичного провода в трехмерном пространстве.

Распределение магнитного поля от бесконечного единичного провода рассчитывали для трехмерной модели в среде программирования COMSOL Multiphysics. Для моделирования выбрали три варианта расположения образца относительно провода (рис. 4). Во всех случаях плоскость образца совпадала с плоскостью XY, расстояние вдоль оси Z между МЭ-образцом и проводом составляло 13 мм, так как это значение являлось минимально возможным для рассматриваемой конфигурации экранирующего корпуса. В положении А провод располагался вдоль длинной стороны образца; в положении Б длинная сторона образца была перпендикулярна к проводу, расстояние между проводом и торцом образца вдоль оси X составляло 5 мм; в положении В длинная сторона образца была перпендикулярна к проводу, середина длинной стороны находилась на оси Z. Амплитуда переменного тока в медном проводе при моделировании принималась равной 10 мА.

Результаты моделирования распределения проекции поля вектора магнитной индукции на ось X B_x в сечении образца представлены на рис. 4.

Так как МЭ-образец имеет геометрическую форму тонкой узкой пластины, закрепленной консольно вдоль оси X, наибольший вклад в МЭ-отклик дает проекция поля вектора магнит-

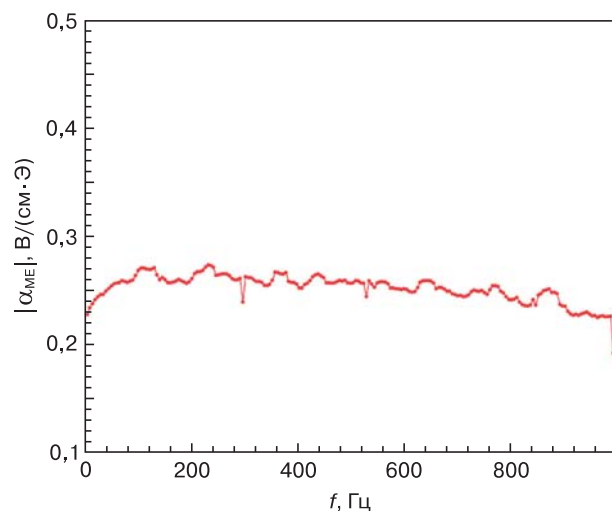


Рис. 3. Зависимость МЭ-коэффициента структуры b-LN/Ni/Metglas от частоты в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля

Fig. 3. ME coefficient of the b-LN/Ni/Metglas structure as a function of frequency without external DC magnetic field

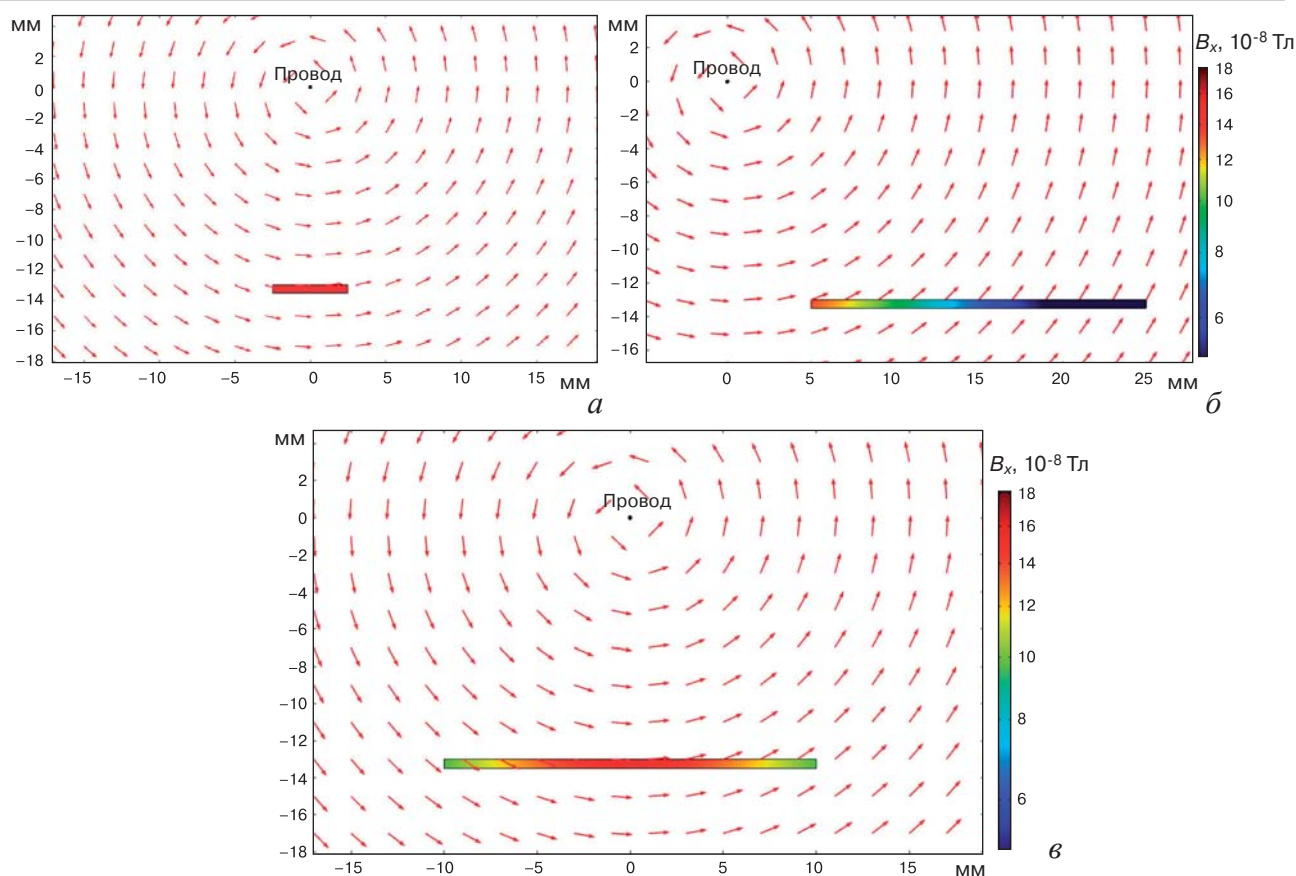


Рис. 4. Визуализация результатов моделирования напряженности магнитного поля от единичного проводника в окрестности МЭ-образца в положении А (а), Б (б), В (в).
Стрелки — направление вектора магнитной индукции в точках

Fig. 4. Visualization of simulation results for magnetic field intensity of a single wire near the ME specimen in Positions (a) A, (б) B and (в) C. Arrows show magnetic induction vector directions in the points

ной индукции на ось X. Именно в этом направлении магнитная индукция вносит наибольший вклад в МЭ-коэффициент и магнитострикцию, так как величина МЭ-коэффициента прямо пропорциональна длине рабочей части структуры [24, 33], а кристалл ниобата лития вырезан таким образом, что его длина совпадает с направлением наибольшего поперечного пьезокоэффициента. Следовательно, при одном и том же электрическом токе через провод МЭ-сигнал будет максимален в положении В, минимален — в положении А.

Измерение неоднородного магнитного поля от единичного проводника. Измерения отклика образца МЭ-композита b-LN/Ni/Metglas при воздействии на него переменного НМП от единичного провода выполняли в положениях А, Б и В, использованных для моделирования. Для каждого из предложенных положений образца относительно провода измеряли МЭ-сигнал при пропускании через провод переменного синусоидального тока с амплитудами 5, 10 и 50 мА в диапазоне частот от 10 Гц до 1 кГц с шагом 5 Гц. Для определения спектральной плотности наводимых на образец фоновых электромагнитных и акустических шумов также выполняли измерение МЭ-отклика в

отсутствие тока в проводе. Дополнительно с целью определения величины электромагнитных наводок на плату и образец во время измерений в каждом из вариантов расположения образца проведены измерения отклика от монодоменного кристалла ниобата лития (*blanksample* — болванка) с напыленными электродами, но без магнитострикционного слоя. Результаты измерений представлены на рис. 5.

В положении А (см. рис. 5, а) частотная зависимость сигнала с МЭ-образца демонстрирует нелинейный характер, амплитуда отклика возрастает с увеличением частоты переменного тока. При этом из-за неоптимального положения образца МЭ-композита относительно провода сигнал имеет значительно меньшую амплитуду, чем в положении МЭ-структуры Б и В. Тем не менее, для амплитуды переменного тока в проводе больше 50 мА сигнал превышает собственный шум измерительной части и внешние наводки и уверенно регистрируется во всем диапазоне исследованных частот. При подаче переменного тока с амплитудой 20 и 10 мА полезный сигнал с МЭ-образца различим только на частотах, превышающих 400 Гц.

При положениях образца Б и В (см. рис. 5, б и в) прослеживается линейная зависимость выходного

сигнала со структуры от частоты переменного тока в проводнике.

В положении В (см. рис. 5, в) уровень шума, детектируемого с болванки и МЭ-образца при условии, когда сигнал не подается на единичный проводник ($V_{ac} = 0$, $I = 0$), много меньше (на порядок величины) сигнала, детектируемого с МЭ-структуры при подаче переменного тока с амплитудой 5 мА. Таким образом, можно утверждать, что сигнал, измеряемый МЭ-сенсором от единичного проводника, является достоверным и содержит лишь незначительный вклад внешних вибрационных шумов и электромагнитных наводок. Однако при амплитуде переменного тока в проводнике, рав-

ной 50 мА, уровень электромагнитных наводок на болванку начинает превышать уровень шума (напряжение наведенного сигнала превышает 1 мкВ). В этом случае электромагнитная индукция Фарадея и токи Фуко, наведенные на образец и измерительную схему, становятся неотличимы от полезного МЭ-сигнала [34]. Однако эта паразитная наводка мала по сравнению с полезным сигналом от МЭ-образца. Так, при той же амплитуде переменного тока в проводе, равной 50 мА, уровень сигнала от МЭ-образца составляет примерно 150 мкВ, что на несколько порядков величины выше уровня сигнала наводки. Таким образом, паразитным сигналом можно пренебречь. Аналогичные выводы можно

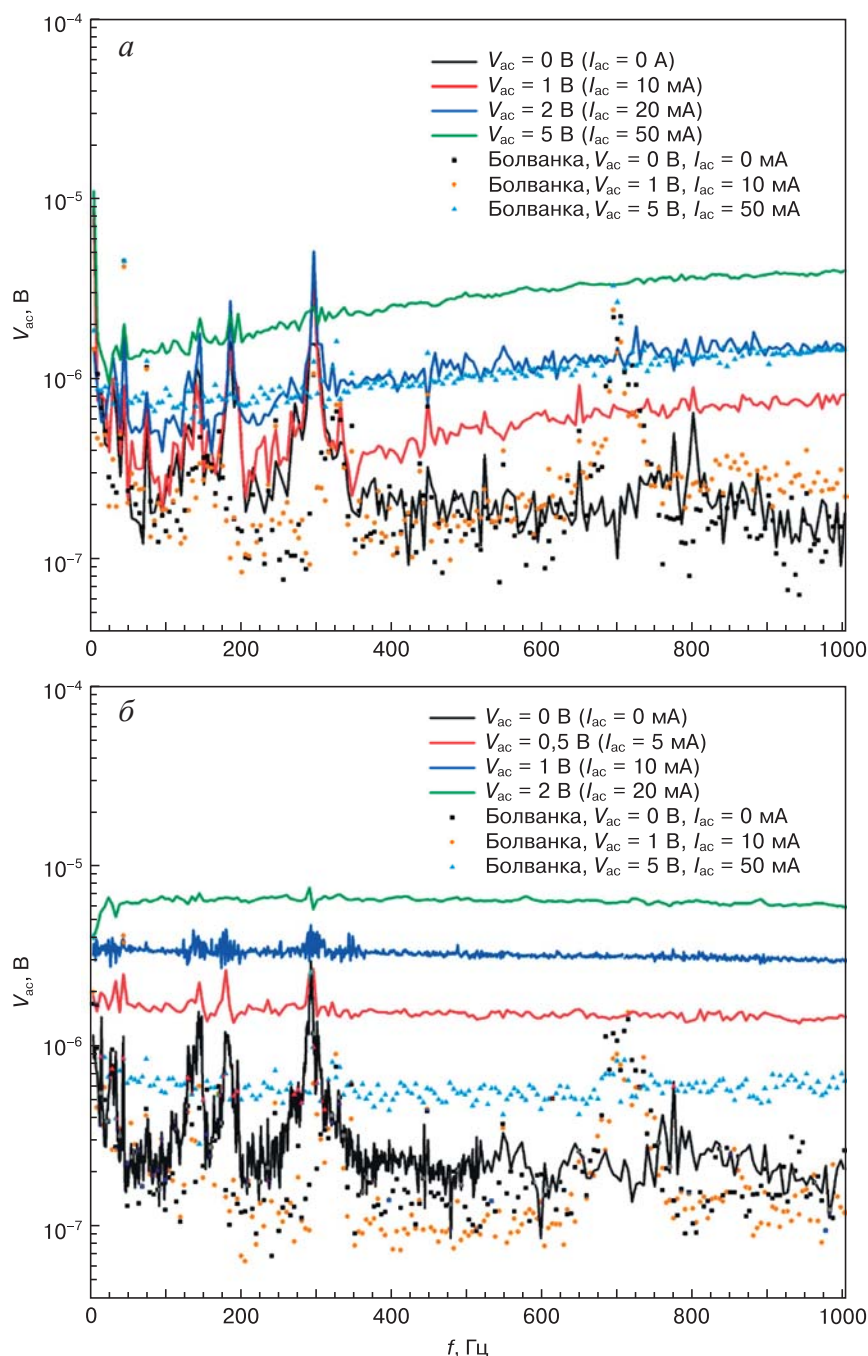


Рис. 5. Окончание на следующей стр. / Fig. 5. Ends on next page

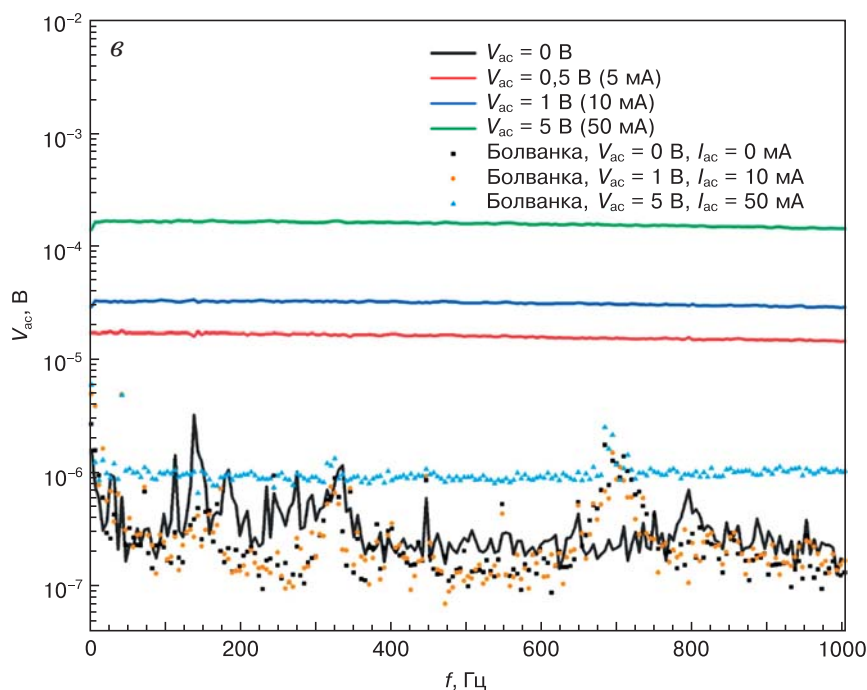


Рис. 5. Результаты измерений магнитного поля от провода (V_{ac}) с помощью МЭ-структуры и сигнал от болванки в положении А (а), Б (б), В (в)

Fig. 5. The magnetic field of a wire measured with the ME structure and the signal of a blank sample in Positions (a) A, (б) B and (в) C

сделать и для положения Б МЭ-образца относительно единичного проводника.

При положении В МЭ-структуры относительно единичного проводника амплитуда МЭ-сигнала составляет ~ 30 мкВ при амплитуде переменного тока 10 мА, что соответствует среднему значению магнитного поля ($B_{av} = V_{ME} \text{ (при 10 мА)} / S_{av}$), действующего на МЭ-структуру вдоль длины образца.

При этом, согласно результатам моделирования, приведенным на рис. 4, в среднее значение проекции индукции магнитного поля B_{mod} на длинную сторону образца составляет порядка 127 нТл.

Среднее значение проекции индукции магнитного поля на длинную сторону образца в положении Б составляет, согласно модели, 74 нТл, а расчет на основе полученных экспериментальных данных,

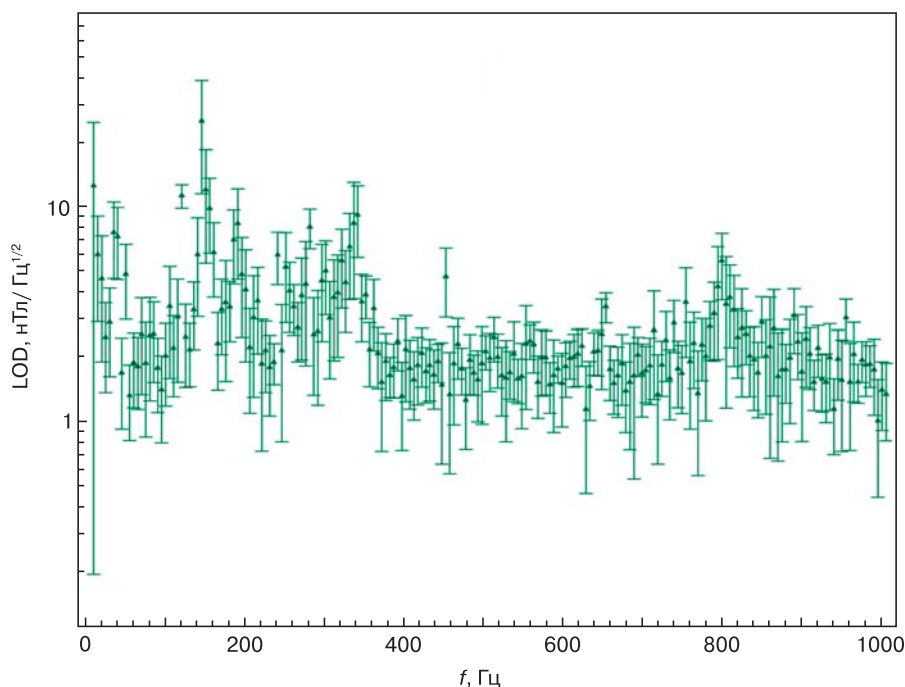


Рис. 6. Спектральная плотность предела детектирования (LOD) магнитного поля градиентного МЭ-композиата со структурой б-LN/Ni/Metglas

Fig. 6. Spectral density of magnetic field LOD for б-LN/Ni/Metglas gradient ME composite structure

учитывающий чувствительность МЭ-образца, дает значение 28 нТл для амплитуды переменного тока в проводе, равной 10 мА.

Разница значений магнитного поля, рассчитанного из экспериментальных данных (B_{av}) и из модельных представлений (B_{mod}), может быть объяснена сочетанием нескольких факторов:

- ошибки в измерении чувствительности S_{av} ;
- неточности определения пространственной координаты образца при его позиционировании относительно провода (экранирующий бокс не позволяет визуально контролировать точное положение сенсора относительно провода);
- учет в приведенных оценках только проекции поля магнитной индукции на ось, совпадающую с длинной стороной образца.

Поэтому мы допускаем как занижение полученных результатов, так и их завышение. Кроме того, ни при обработке экспериментальных результатов, ни при моделировании не учитывалось влияние размагничивающего фактора градиентной структуры и влияние остаточной намагниченности никеля на МЭ-отклик с образца в области НМП. В дальнейшем будет проведен более глубокий анализ этих факторов с целью разработки модели, позволяющей более точно предсказывать экспериментальные результаты.

Для определения минимально возможного сигнала, который может быть детектирован изготовленным в работе образцом МЭ-композита, из экспериментальных данных была рассчитана

частотная зависимость предела детектирования сигнала (**LOD** — *Limit of Detection*). График LOD (рис. 6) показывает предельную чувствительность МЭ-образца в условиях эксперимента к внешнему переменному магнитному полю. Очевидно влияние низкочастотных вибрационных шумов, которые обуславливают выбросы в области 130–160 Гц до 11 нТл/Гц^{1/2}. В области частот (от 400 Гц до 1 кГц), где влияние вибрационных шумов и других наводок не дает большой вклад, LOD структуры составляет $2 \pm 0,4$ нТл/Гц^{1/2}.

Заключение

Изготовлен образец МЭ-композита b-LN/Ni/Metglas МЭ-коэффициент которого в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля имеет ненулевое значение, равное 0,22–0,26 В/(см·Э), и чувствительность к магнитному полю 120 В/Тл, что сопоставимо с результатами работы [31]. Показано, что амплитуда выходного сигнала с МЭ-композита в переменном НМП зависит от взаимного расположения исследуемого образца и силовых линий поля. При этом наибольший сигнал достигается, когда длинная сторона образца перпендикулярна к проводнику с током, а плоскость симметрии, разделяющая длинную сторону пластины пополам, содержит ось проводника. В дальнейшем планируется провести картирование МП от единичного провода для определения пространственного разрешения предложенного сенсора НМП.

Библиографический список / References

1. 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(3): 261–289. <https://doi.org/10.1134/S2635167622030223>
2. Li M., Matyushov A., Dong C., Chen H., Lin H., Nan T., Qian Z., Rinaldi M., Lin Y., Sun N.X. Ultra-sensitive NEMS magnetoelectric sensor for picotesla DC magnetic field detection. *Applied Physics Letters*. 2017; 110(14): 143510. <https://doi.org/10.1063/1.4979694>
3. Jovičević Klug M., Thormählen L., Toxværd S.D., Höft M., Knöchel R., Quandt E., Meyners D., Rübisch V., McCord J. Antiparallel exchange biased multilayers for low magnetic noise magnetic field sensors. *Applied Physics Letters*. 2019; 114(19): 192410. <https://doi.org/10.1063/1.5092942>
4. 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>
5. Yang Sh.-Y., Xu J., Zhang X., Fan S., Zhang Ch.-Y., Huang Y., Li Q., Wang X., Cao D., Xu J., Li S. 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. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac4cf5>
6. Turutin A.V., Skryleva E.A., Kubasov I.V., Milovich F.O., Temirov A.A., Raketov K.V., Kislyuk A.M., Zhukov R.N., Senatulin B.R., Kuts V.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Sobolev N.A. Magnetoelectric MEMS magnetic field sensor based on a laminated heterostructure of bidomain lithium niobate and metglas. *Materials (Basel)*. 2023; 16(2): 484. <https://doi.org/10.3390/ma16020484>
7. Elzenheimer E., Hayes P., Thormählen L., Engelhardt E., Zaman A., Quandt E., Frey N., Höft M., Schmidt G. Investigation of converse magnetoelectric thin-film sensors for magnetocardiography. *IEEE Sensors Journal*. 2023; 23(6): 5660–5669. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2023.3237910>
8. Reermann J., Elzenheimer E., Schmidt G. Real-time biomagnetic signal processing for uncooled magnetometers in cardiology. *IEEE Sensors Journal*. 2019; 19(11): 4237–4249. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2893236>
9. Ma J.N., Xin C.Z., Ma J., Lin Y.H., Nan C.W. Design and analysis of a self-biased broadband magnetoelectric cantilever operated at multi-frequency windows. *AIP Advances*. 2017; 7(3): 035013. <https://doi.org/10.1063/1.4978872>
10. Greve H., Woltermann E., Quenzer H.-J., Wagner B., Quandt E. Giant magnetoelectric coefficients in (Fe₉₀Co₁₀)₇₈Si₁₂B₁₀-AlN thin film composites. *Applied Physics Letters*. 2010; 96(18): 182501. <https://doi.org/10.1063/1.3377908>
11. Hayes P., Schell V., Salzer S., Burdin D., Yasar E., Piorra A., Knöchel R., Fetisov Y.K., Quandt E. Electrically modulated magnetoelectric AlN/FeCoSiB film composites for DC magnetic field sensing. *Journal of Physics D: Applied*

Physics. 2018; 51(35): 354002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad456>

12. Su J., Niekkel F., Fichtner S., Thormaehlen L., Kirchhof C., Meyners D., Quandt E., Wagner B., Lofink F. AlScN-based MEMS magnetoelectric sensor. *Applied Physics Letters*. 2020; 117(13): 132903. <https://doi.org/10.1063/5.0022636>

13. 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(26): 263502. <https://doi.org/10.1063/1.4904799>

14. Mandal S.K., Sreenivasulu G., Petrov V.M., Srinivasan G. Magnetization-graded multiferroic composite and magnetoelectric effects at zero bias. *Physical Review B*. 2011; 84(1): 014432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.014432>

15. 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. <https://doi.org/10.1063/1.4794056>

16. 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. <https://doi.org/10.1063/1.5128163>

17. 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. <https://doi.org/10.1063/1.4919248>

18. 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. <https://doi.org/10.1063/1.4906414>

19. Fetisov L.Y., Dzhaparidze M.V., Savelev D.V., Burdin D.A., Turutin A.V., Kuts V.V., Milovich F.O., Temirov A.A., Parkhomenko Y.N., Fetisov Y.K. Magnetoelectric effect in amorphous ferromagnetic FeCoSiB/langatate monolithic heterostructure for magnetic field sensing. *Sensors (Basel)*. 2023; 23(9): 4523. <https://doi.org/10.3390/s23094523>

20. Bichurin M.I., Sokolov O.V., Leontiev V.S., Petrov R.V., Tatarenko A.S., Semenov G.A., Ivanov S.N., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Magnetoelectric effect in the bidomain lithium niobate/nickel/metglas gradient structure. *Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics*. 2020; 257(3): 1900398. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900398>

21. 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. <https://doi.org/10.1063/1.3493154>

22. Kumar A., Arockiarajan A. Temperature dependent magnetoelectric (ME) response in press-fit FeNi/PZT/Ni self-biased ring composite. *Journal of Applied Physics*. 2019; 126(9): 094102. <https://doi.org/10.1063/1.5108708>

23. Bichurin M.I., Petrov R.V., Leontiev V.S., Sokolov O.V., Turutin A.V., Kuts V.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Self-biased bidomain LiNbO₃/Ni/metglas magnetoelectric current sensor. *Sensors (Basel)*. 2020; 20(24): 7142. <https://doi.org/10.3390/s20247142>

24. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Low-frequency magnetic sensing by magnetoelectric metglas/bidomain LiNbO₃ long bars. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018; 51(21): 214001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aabda4>

25. Huo Y., Sofronici S., Wang X., D'Agati M.J., Finkel P., Bussmann K., Mion T., Staruch M., Jones N.J., Wheeler B., McLaughlin K.L., Allen M.G., Olsson R.H. Low noise, strain modulated, multiferroic magnetic field sensor systems. *IEEE Sensors Journal*. 2023; 23(13): 14025—14040. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2023.3279229>

26. Özden M.-Ö., Teplyuk A., Gümüş Ö., Meyners D., Höft M., Gerken M. Magnetoelectric cantilever sensors under inhomogeneous magnetic field excitation. *AIP Advances*. 2020; 10(2): 025132. <https://doi.org/10.1063/1.5136239>

27. Friedrich R.-M., Zabel S., Galka A., Lukat N., Wagner J.-M., Kirchhof C., Quandt E., McCord J., Selhuber-Unkel C., Siniatchkin M., Faupel F. Magnetic particle mapping using Magnetoelectric sensors as an imaging modality. *Scientific Reports*. 2019; 9(1): 2086. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38451-0>

28. Isakovic J., Dobbs-Dixon I., Chaudhury D., Mitresic D. Modeling of inhomogeneous electromagnetic fields in the nervous system: A novel paradigm in understanding cell interactions, disease etiology and therapy. *Scientific Reports*. 2018; 8(1): 12909. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31054-9>

29. 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>

30. 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 Y.N. Magnetoelectric effect in three-layered gradient LiNbO₃/Ni/Metglas composites. *Modern Electronic Materials*. 2022; 8(4): 141—147. <https://doi.org/10.3897/jmoem.8.4.98951>

31. Spetzler B., Bald C., Durdaut P., Reermann J., Kirchhof C., Teplyuk A., Meyners D., Quandt E., Höft M., Schmidt G., Faupel F. Exchange biased delta-E effect enables the detection of low frequency pT magnetic fields with simultaneous localization. *Scientific Reports*. 2021; 11(1): 5269. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84415-2>

32. Gao J., Das J., Xing Z., Li J., Viehland D. Comparison of noise floor and sensitivity for different magnetoelectric laminates. *Journal of Applied Physics*. 2010; 108(8): 084509. <https://doi.org/10.1063/1.3486483>

33. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Equivalent magnetic noise in magnetoelectric laminates comprising bidomain LiNbO₃ crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2017; 64(7): 1102—1119. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2017.2694342>

34. More-Chevalier J., Cibert C., Bouregba R., Poulain G. Eddy currents: A misleading contribution when measuring magnetoelectric voltage coefficients of thin film devices. *Journal of Applied Physics*. 2015; 117(15): 154104. <https://doi.org/10.1063/1.4917534>

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

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

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

Максумова Эвелина Эдуардовна — бакалавр, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: ewemaks12345@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

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

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

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; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>; e-mail: parkh@rambler.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

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

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

Evelina E. Maksumova — Bachelor, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: ewemaks12345@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

Nikolai 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

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

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; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>; e-mail: parkh@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.09.2023; поступила после доработки 30.09.2023; принята к публикации 17.10.2023

Received 2 September 2023; Revised 30 September 2023; Accepted 17 October 2023

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ /
MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 4. С. 290—299.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202308.550

УДК 621.315.55

**Активационные процессы при работе
ионного мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$
с самоформирующимся токопроводящим каналом**© 2023 г. А. Н. Алёшин¹, О. А. Рубан^{1,2}✉

¹ *Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова
Российской академии наук,
Нагорный пр., д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Российская Федерация*

² *МИРЭА – Российский технологический университет,
просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: tux.05@mail.ru

Аннотация. В мемристоре ионного типа $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ определена энергия активации двух основных процессов, ответственных за его работу, а именно: энергия активации образования токопроводящего канала и энергия активации деградации мемристора. С помощью измерения вольт–амперных характеристик оценена электропроводность мемристора в низко– и высокоомном режимах работы. Для определения энергии активации использованы закон Аррениуса и положения термодинамики необратимых процессов, в частности второй постулат Онзагера, согласно которому скорость роста необратимой части энтропии стремящейся к равновесию системы пропорциональна сумме произведений протекающих в системе потоков на соответствующую каждому потоку обобщенную термодинамическую силу. За равновесное состояние мемристора принимали состояние, в котором мемристор терял способность функционировать как ячейка резистивной памяти. В качестве потока вещества использовали поток ионов Ag^+ — электромиграцию. Для первого процесса энергия активации составляла 0,24 эВ, а для второго — 1,16 эВ. Разные значения энергии активации отражают различие между агломерационным механизмом формирования токопроводящего канала, типичным для мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$, и «стандартным» механизмом переноса вещества на основе группы точечных дефектов, сопровождающим процесс деградации мемристора.

Ключевые слова: электропроводность, твердый электролит, аморфная матрица, энергия активации, агломерационный механизм

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-03003 МК).

Для цитирования: Алёшин А.Н., Рубан О.А. Активационные процессы при работе ионного мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ с самоформирующимся токопроводящим каналом *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 290—299. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202308.550>

Activation processes during operation of an Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W ion memristor with a self-directed current-conducting channel

A. N. Aleshin¹, O. A. Ruban^{1,2},✉

¹ *Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics
of the Russian Academy of Sciences,
7–5 Nagorny Passage, Moscow 117105, Russian Federation*

² *MIREA – Russian Technological University,
78 Vernadsky Ave., Moscow 119571, Russian Federation*

✉ Corresponding author: myx.05@mail.ru

Abstract. In an Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W ionic type memristor, the activation energy of two main processes responsible for its operation has been determined, namely: the activation energy for the formation of a conductive channel and the activation energy for memristor degradation. By measuring the current–voltage characteristics, the electrical conductivity of the memristor in low- and high-resistance operating modes was assessed. To determine the activation energy, the Arrhenius law and the provisions of the thermodynamics of irreversible processes were used, in particular the second postulate of Onsager, according to which the growth rate of the irreversible part of the entropy of a system tending to equilibrium is proportional to the sum of the products of the flows occurring in the system and the generalized thermodynamic force corresponding to each flow. The equilibrium state of the memristor was taken to be the state in which the memristor lost the ability to function as a resistive memory cell. The flow of Ag⁺ ions – electromigration was used as a substance flow. For the first process, the activation energy was 0.24 eV, and for the second, 1.16 eV. The different values of activation energy reflect the difference between the agglomeration mechanism of formation of a current-conducting channel, typical of an Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W memristor, and the “standard” mechanism of substance transfer based on a group of point defects, which accompanies the process of memristor degradation.

Keywords: electrical conductivity, solid electrolyte, amorphous matrix, activation energy, agglomeration mechanism

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 19-29-03003 MK.

For citation: Aleshin A.N., Ruban O.A. Activation processes during operation of an Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W ion memristor with a self-directed current-conducting channel. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 290—299. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202308.550>

Введение

Мемристоры — это активные элементы, которые характеризуются способностью изменять свою электропроводность в зависимости от приложенного к ним напряжения. В процессе работы мемристора происходит переключение режима его работы из высокоомного состояния HRS (**HRS** — *High Resistance State*) в низкоомное LRS (**LRS** — *Low Resistance State*) и обратно. Принцип переключения режима работы мемристора реализуется за счет образования и разрушения в его рабочем теле токопроводящих каналов (**ТК**). Такие ТК форми-

руются в виде или проводящих фаз (например, в мемристорах на основе оксида титана ТК являются фазы Магнели Ti_nO_{2n-1} [1, 2]), или металлических нитей, формирующихся в твердых электролитах (As—S, Ge—Se, Ge—S) при использовании их в виде электролитических ячеек (**ЭЯ**) с активным (Ag, Au, Cu) и инертным (W, Pt) электродами [3, 4]. Мемристоры на основе оксидов переходных металлов классифицируются как мемристоры вакансионного типа (в них в процессе формирования ТК принимают участие кислородные вакансии), а ЭЯ-мемристоры относятся к мемристорам ионного типа. Вольт-амперная характеристика (**ВАХ**)

биполярного мемристора образует петлю гистерезиса, что лежит в основе использования этого электротехнического устройства в качестве ячейки с резистивной памятью. Разные ветви ВАХ соответствуют двум разным режимам работы мемристора: HRS и LRS.

В работах [5, 6] описана термодинамическая модель работы мемристора на основе оксида гафния, в которой были получены соотношения между напряжением «включения» мемристора, рабочим током, протекающим в мемристоре, и термодинамическими свойствами описываемой системы, различные состояния которой определяются различными состояниями ТК. Наряду с использованием методов термодинамики, представляется актуальным определение кинетических констант процессов, протекающих в мемристоре при его работе, в частности определение энергии активации. Связь между термодинамическими свойствами мемристора и энергией активации (точнее энтальпией активации) возникает при описании переходного состояния (например, в рамках теории абсолютных скоростей реакции [7]), в котором находятся дрейфующие в электрическом поле положительно заряженные кислородные вакансии (в мемристорах вакансионного типа) или ионы активного электрода (в мемристорах ионного типа) при преодолении энергетического барьера в процессе элементарного диффузионного акта. Энергия активации процессов массопереноса в твердом теле, в основе которых лежат термически активируемые диффузионные прыжки (например, электромиграция), является

структурно-чувствительной величиной [8], и ее корректное определение позволяет глубже понять механизм структурных изменений, сопровождающих работу мемристора. В мемристорах как вакансионного, так и ионного типа к процессам, важной характеристикой которых является энергия активации, следует отнести процессы формирования ТК и деградации мемристора.

Ниже представлены результаты изучения указанных выше процессов в ионном мемристоре на основе твердого электролита Ge_2Se_3 , находящегося в аморфном состоянии химического вещества с температурой стеклования 340°C [9]. В химическом отношении такой мемристор может быть описан формулой $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$, а Ag и W являются активным и инертным электродами соответственно. Особенностью этого мемристора является самопроизвольный характер формирования ТК [10], и, следовательно, его использование не требует проведения электроформовки. (В работе [10] мемристор $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ был отнесен к мемристорам с самоформирующимся каналом, СФК-мемристорам). Цель работы заключалась в определении энергии активации процессов формирования ТК (в виде серебряной нити) и деградации СФК-мемристора. В экспериментальном отношении исследование сводилось к измерению ВАХ и определению электропроводности СФК-мемристора в состояниях LRS и HRS при разных температурах. Обобщающим моментом для процессов формирования ТК и деградации СФК-мемристора является то обстоятельство, что в их основе лежит электромиграция ионов Ag^+ , которая является базовым для мемристоров ионного типа процессом. Электромиграцию использовали для определения энергии активации деградации на основе применения термодинамики необратимых процессов.

Образцы и методы исследования

Исследовали СФК-мемристоры производства фирмы Knowm Inc. (США). Мемристоры — это двухполюсники в керамических корпусах, конструкция мемристоров описана в работах [10, 11] и показана на рис. 1. Межэлектродное расстояние составляет 15 нм [11]. Слой SnSe является источником ионов Sn^{2+} , присутствие которых в твердом электролите Ge_2Se_3 (ионы Sn^{2+} попадают в твердый электролит в процессе электромиграции) ускоряет процесс консолидации ТК [12, 13]. Согласно работе [10], формирование ТК в СФК-мемристоре основано на образовании в процессе электромиграции агломерационных областей (пространственных скоплений) ионов Ag^+ , которые с течением времени увеличиваются в размерах и перекрываются, образуя единую монолитную серебряную нить.

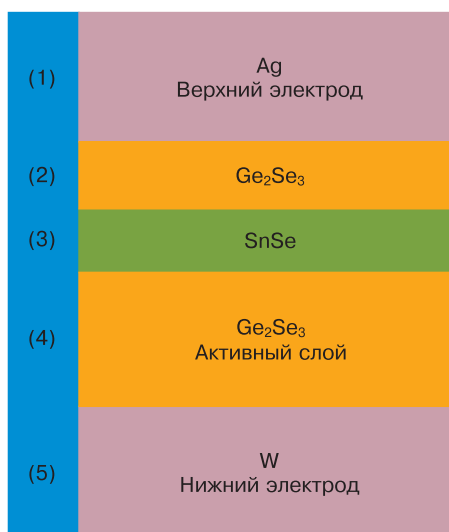


Рис. 1. Последовательность слоев и их функциональное назначение в СФК-мемристоре $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$: активный серебряный электрод (1), спейсер (2), источник ионов Sn^{2+} (3), твердый электролит Ge_2Se_3 (активный слой) (4), инертный вольфрамовый электрод (5). Межэлектродное пространство составляет 15 нм

Fig. 1. Sequence of layers and their functional purpose in a memristor with a self-forming $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ channel: (1) active silver electrode, (2) spacer, (3) Sn^{2+} ion source, (4) Ge_2Se_3 solid electrolyte (active layer), (5) inert tungsten electrode. Interelectrode space is 15 nm

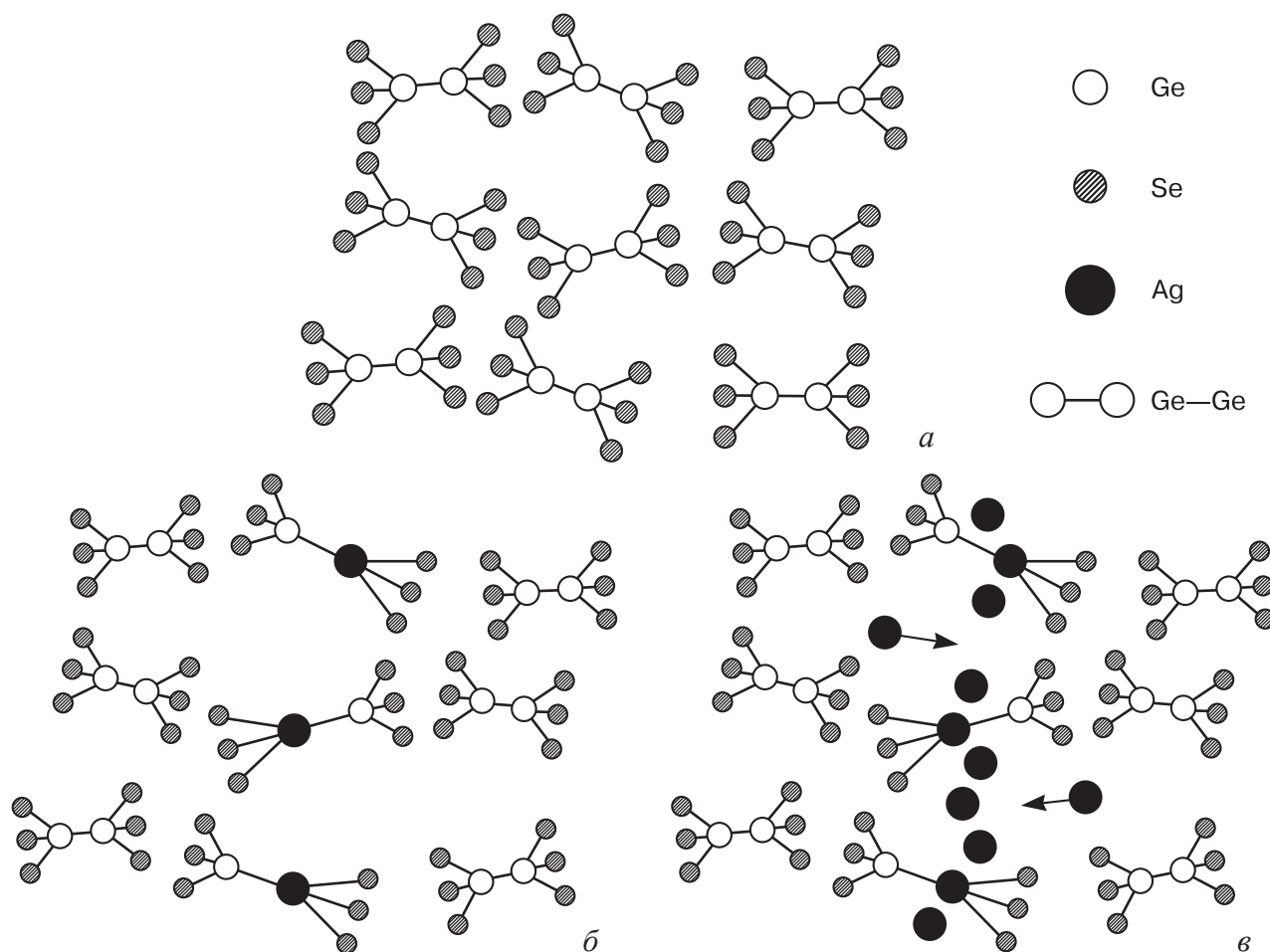


Рис. 2. Схематическое изображение начальных стадий процесса агломерации ионов Ag^+ в аморфной матрице Ge_2Se_3 : а — невозмущенный ближний порядок аморфной матрицы; б — образование микрополости при замене атома Ge на атом Au в одном из димеров Ge—Ge; в — скопление ионов Ag^+ вокруг микрополости. Стрелки — направления перемещения ионов Ag^+ вблизи микрополости из соседних («параллельных») участков аморфной матрицы.

Рисунок создан авторами статьи на основе данных работы [10]

Fig. 2. Schematic representation of the initial stages of the process of agglomeration of Ag^+ ions in an amorphous matrix Ge_2Se_3 : (a) unperturbed short-range order of the amorphous matrix; (b) formation of a microcavity when a Ge atom is replaced by an Au atom in one of the Ge—Ge dimers; (c) accumulation of Ag^+ ions around the microcavity. Arrows show the directions of movement of Ag^+ ions near the microcavity from neighboring (parallel) regions of the amorphous matrix. The figure was created by the authors of the article based on data [10]

Процесс формирования ТК на основе механизма перекрытия агломерационных областей показан на рис. 2. Движущей силой образования агломерационных областей являются поля упругих напряжений, возникающие в микрообъемах при замене в процессе электромиграции в димерах Ge—Ge малоразмерных атомов Ge на более крупные атомы Ag. Димеры Ge—Ge — основная структурная единица ближнего порядка в структурных блоках аморфной матрицы Ge_2Se_3 (моделирование кристаллического состояния тонких слоев Ge_2Se_3 выполнено в работе [13]). При замене атома Ge на атом Ag в микрообъемах аморфной матрицы возникают микрополости (см. рис. 2, б), которые являются центрами зарождения агломерационных областей. По мере протекания электромиграции к микрополостям под воздействием упругих напряжений притягиваются мигрирующие ионы Ag^+ из соседних («параллельных») участков

аморфной матрицы (см. рис. 2, в). Таким образом, в СФК-мемристоре отсутствует финальный этап формирования металлической нити, который имеет место в «стандартном» ионном мемристоре, когда электролитические осадки, осаждаемые на инертном электроде, растут в направлении активного электрода [3, 4]. Токпроводящие каналы формируется непосредственно в процессе электромиграции ионов Ag^+ при приложении положительного электрического потенциала к активному Ag-электроду. Число стадий образования ТК в СФК-мемристоре снижено. Данное обстоятельство позволяет реализовать высокую скорость работы СФК-мемристора.

Исследование мемристоров проводили на автоматизированном измерительном стенде, который состоял из осциллографа Tertroniks TDS 2042C, генератора-осциллографа Digilent Analog Discovery 2, а также компьютера для управле-

ния измерительными приборами и обработки результатов. Такая установка позволяет выполнять многократные и непрерывные измерения ВАХ мемристора при различных частотах переключения и температурах. Изучение влияния температуры на работу мемристора проводили в камере климатической установки СМ-60/150 80 ТХ.

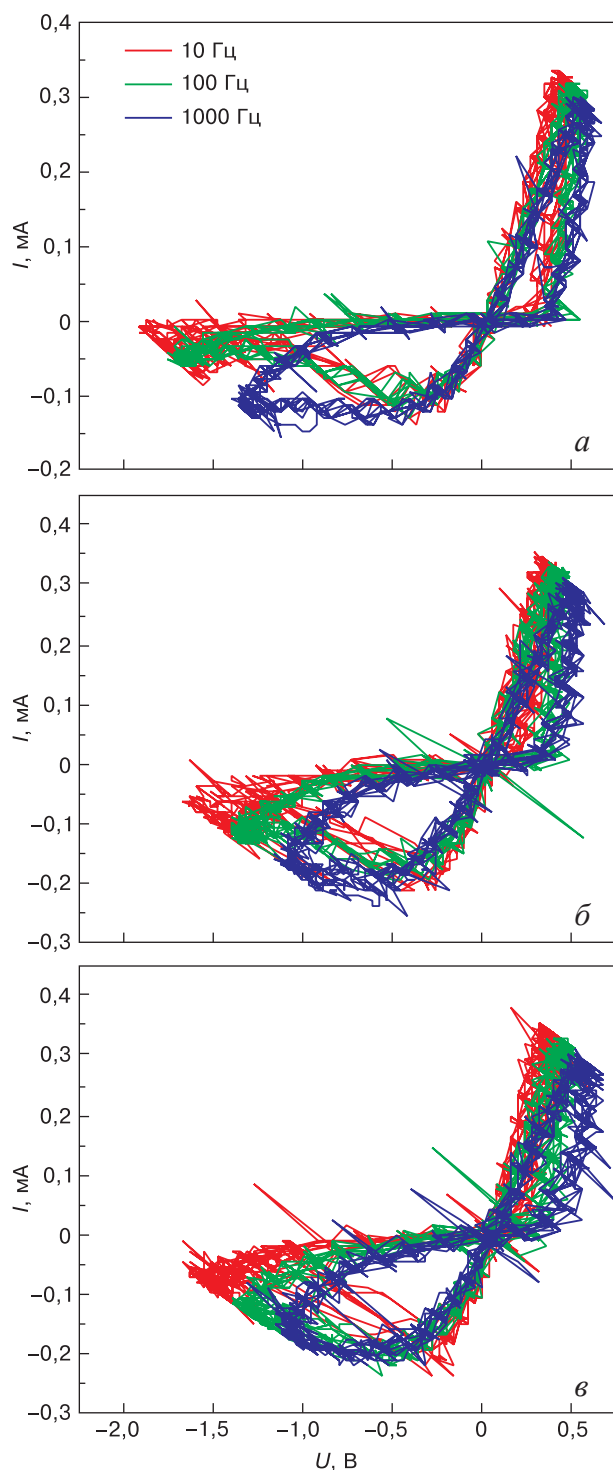


Рис. 3. Изменение формы ВАХ, вызванное изменением частоты переключения СФК-мемристора при температуре 22 (а), 50 (б) и 75 (в) °С

Fig. 3. Change in the I-V curve shape caused by a change in the switching frequency of the memristor with a self-forming channel at temperatures of (a) 22 °C, (б) 50, and (в) 75

При измерении ВАХ на верхний электрод мемристора подавалось напряжение, изменяющееся во времени по двухполярному треугольному профилю. Нижний электрод мемристора был заземлен. Измерения ВАХ, направленные на определение энергии активации формирования ТК, выполняли при частотах переключения 10, 100 и 1000 Гц (набор из трех частот является условием проведения эксперимента) при температуре 22 (комнатная температура), 50 и 75 °С, а в экспериментах по изучению влияния деградации на работоспособность СФК-мемристора — при температуре 22, 35, 50 и 65 °С и частоте переключения 100 Гц. В процессе измерения ВАХ осуществлялась непрерывная регистрация подаваемого на верхний электрод электрического потенциала и реализуемого при этом тока. Значение электропроводности для каждого из режимов работы СФК-мемристора рассчитывали на основе группы ВАХ, объединяющей десять последовательных рабочих циклов в одно целое.

Формирование токопроводящего канала

В работе [14] в частотном эксперименте (в интервале частот переключения 10^0 — 10^4 Гц) было установлено, что в СФК-мемристоре Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W при комнатной температуре в режиме LRS между электропроводностью G и временем рабочего цикла мемристора τ (величиной, обратной частоте переключения) в полулогарифмической системе координат существует четко выраженная линейная зависимость:

$$\Delta G = \frac{\sigma}{l} \frac{dS}{dt} \Delta \lg \tau, \quad (1)$$

где σ — удельная электропроводность серебра; S — площадь поперечного сечения ТК; dS/dt — кинетическая константа, определяющая скорость изменения площади поперечного сечения ТК; t — время; l — длина ТК. Кинетическую константу dS/dt можно определить, используя выражение

$$\frac{dS}{dt} = \frac{l}{\sigma} \frac{dG}{d \lg \tau}, \quad (2)$$

что требует измерения ВАХ как минимум при трех частотах переключения. Существование кинетической константы dS/dt , ответственной за изменение площади поперечного сечения ТК во времени, позволяет привлечь для определения энергии активации процесса формирования ТК закон Аррениуса [15]:

$$\frac{d \ln(dS/dt)}{dT} = \frac{Q}{kT^2}, \quad (3)$$

где Q — энергия активации процесса формирования ТК; T — термодинамическая температура; k — постоянная Больцмана.

Как уже говорилось выше, эксперимент по определению кинетической константы dS/dt был выполнен на трех частотах переключения 10, 100 и 1000 Гц при температуре 22, 50 и 75 °С. На рис. 3 показаны ВАХ СФК–мемристора Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W для указанных выше температур и частот переключения. Из рис. 3 видно, что при всех температурах по мере увеличения частоты переключения угол наклона ветви ВАХ для режима LRS относительно оси абсцисс уменьшается, что свидетельствует об уменьшении электропроводности мемристора. При этом увеличение частоты переключения практически не затрагивает наклон ветви ВАХ, соответствующей состоянию HRS. На рис. 4 приведены зависимости $G(\tau)$, построенные в полулогарифмической системе координат, для всех трех исследованных температур. Из рис. 4 видно, что по мере повышения температуры величина $dG/d\lg\tau$ (а следовательно, и величина dS/dt) возрастает, т. е. кинетическая константа dS/dt ведет себя подобно большинству кинетических констант, подчиняющихся закону Аррениуса, таких как коэффициент диффузии, подвижность границ зерен, постоянная скорости химической реакции.

Закон Аррениуса для кинетической константы dS/dt , рассчитанной в соответствии с выражением (2) с учетом температурной поправки для удельной электропроводности серебра σ , показан на рис. 5. Энергия активации составляет 0,24 эВ. Низкое значение энергии активации процесса формирования ТК соответствует способности СФК–мемристора Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W сохранять резистивную память при высоких частотах переключения, вплоть до 10⁵ Гц [10]. Это значение энергии активации удовлетворяет предположению, что основным механизмом переноса ионов Ag⁺ в аморфной матрице твердого электролита Ge₂Se₃ является их миграция по границам раздела структурных блоков. Границы раздела структурных блоков в аморфной матрице, подобно границам зерен в металлах, характеризуются большими углами разориентации [16] и могут обладать избыточным свободным объемом [17], обеспечивая тем самым высокую скорость массопереноса вдоль этих границ. Высокая скорость диффузии характеризуется низким значением энергии активации, что, в свою очередь, отражается на значении энергии активации формирования ТК.

Деградация СФК–мемристора

Изучение деградации СФК–мемристора выполняли при частоте 100 Гц и температуре 22, 35, 50 и 65 °С при непрерывной регистрации ВАХ в течение 30, 7, 1 и 0,142 ч соответственно. Измерения ВАХ заканчивали при их вырождении, которое заключалось в сильном сближении (в ряде слу-

чаев в полном слиянии) различных ветвей ВАХ. Соответствующее время ξ принимали за время окончания построения деградационных кривых. Переход от классической формы ВАХ (см. рис. 3) к вырожденной происходил за короткий промежуток времени (относительно всего времени измерения ВАХ), который варьировался от 1 ч при 22 °С до 30 с при 65 °С. Таким образом, время, затрачиваемое на фиксацию изменения формы ВАХ, составляло незначительную часть общего времени, в течение которого изучался процесс деградации СФК–мемристора. Принималось, что вырождение ВАХ предопределяет потерю СФК–мемристором способности выполнять функцию ячейки резистивной памяти. Представленная графически последовательность значений электропроводности в состояниях LRS и HRS во времени при его пересчете на число рабочих циклов определяла дегра-

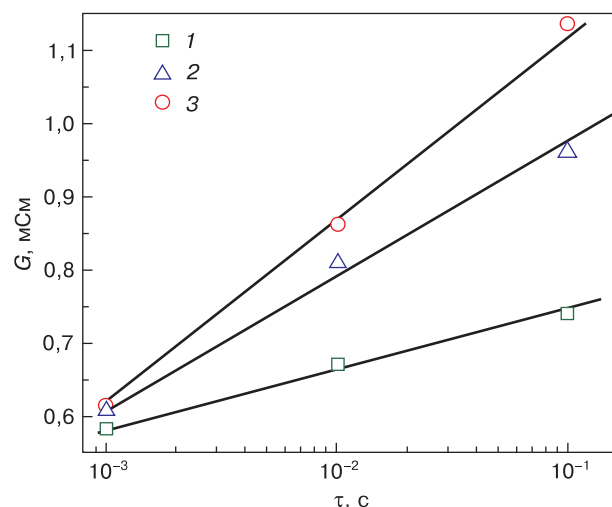


Рис. 4. Зависимости электропроводности G от времени τ рабочего цикла мемристора для температур 22 (1), 50 (2) и 75 (3) °С

Fig. 4. Dependence of electrical conductivity G on time τ of the memristor operating cycle for temperatures of 22 °C (1), 50 (2) and 75 (3)

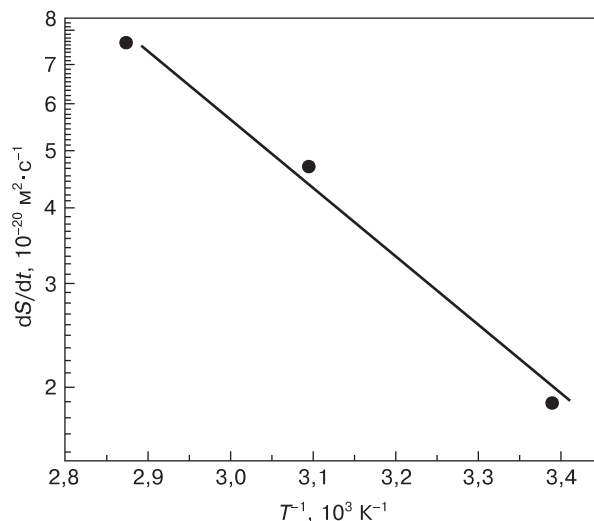


Рис. 5. Закон Аррениуса для кинетической константы dS/dt
Fig. 5. Arrhenius law for the kinetic constant dS/dt

дационную кривую. Деградиционные кривые для температур 22, 35, 50 и 65 °C приведены на рис. 6. Их характерной особенностью является тот факт, что при повышенных температурах изменение их формы наблюдается не только за счет изменения состояния LRS, но и HRS. Кроме того, из рис. 6 видно, что по мере протекания процесса деградации мемристора деградиционные кривые для режимов LRS и HRS сближаются. Более подробно процесс деградации СФК-мемристора описан в работе [18].

Для определения энергии активации деградации были использованы положения термодинамики необратимых процессов, в частности второй постулат Онзагера, который математически выражается следующим образом [15]:

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{\text{irrev}} = jX, \quad (4)$$

где j — поток частиц; X — обобщенная термодинамическая сила; s — энтропия системы, отнесенная

к единице объема. Поток положительно заряженных ионов серебра j_{Ag} в стационарном состоянии равен sv (где s — концентрация ионов серебра; v — скорость их дрейфа), а обобщенной термодинамической силой в данном случае является электрическая сила qE (где q — заряд иона Ag^+ ; E — электрическое поле). Согласно закону Нернста [19], скорость дрейфа ионов Ag^+ v в электрическом поле (т. е. электромиграция) определяется выражением

$$v = \left(\frac{qD_{\text{Ag}}}{kT} \right) E, \quad (5)$$

где D_{Ag} — коэффициент диффузии ионов Ag^+ в аморфном электролите Ge_2Se_3 . Рассматривая в качестве основного процесса, контролирующего структурные изменения при работе СФК-мемристора, электромиграцию, можно показать, что в изотермических условиях между скоростью роста необратимой части энтропии $(\partial s / \partial t)_{\text{irrev}}$ системы, в которой протекает электромиграция,

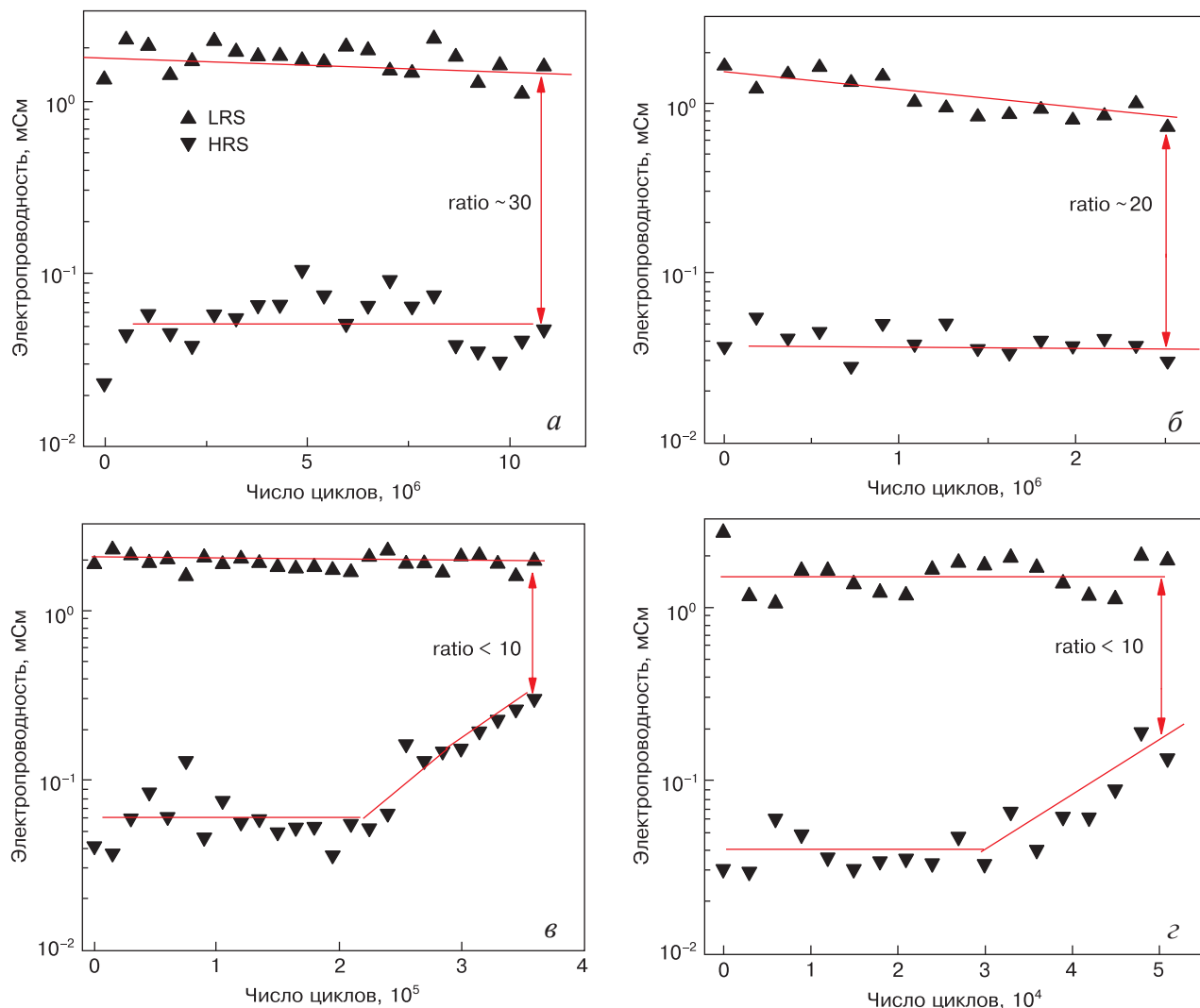


Рис. 6. Деградиционные кривые для состояний LRS и HRS при частоте 100 Гц, полученные при разной температуре и разном времени испытаний: а — 22 °C, 30 ч; б — 35 °C, 7 ч; в — 50 °C, 1 ч; г — 65 °C, 0,142 ч

Fig. 6. Degradation curves for the LRS and HRS states at a frequency of 100 Hz, obtained at different temperatures and different test times: (a) 22 °C, 30 h; (б) 35 °C, 7 h; (в) 50 °C, 1 h; (г) 65 °C, 0.142 h

и энергией активации электромиграции существует соотношение

$$T^2 \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{\text{irrev}} \propto \exp \left(-\frac{W}{kT} \right), \quad (6)$$

где W — энергия активации электромиграции. Таким образом, при электромиграции с увеличением температуры скорость роста необратимой части энтропии $(\partial s / \partial t)_{\text{irrev}}$ системы возрастает. Величина $(\partial s / \partial t)_{\text{irrev}}$ отражает скорость стремления системы к равновесию, что в случае мемристора означает потерю способности функционировать в качестве ячейки резистивной памяти. Мемристор переходит в вырожденное состояние. Аналогично $(\partial s / \partial t)_{\text{irrev}}$ ведет себя параметр ξ^{-1} (величина, обратная времени перехода мемристора в вырожденное состояние): с увеличением температуры параметр ξ^{-1} растет. Поскольку вырожденное состояние СФК-мемристора при всех температурах одно и то же, то можно сделать вывод, что $(\partial s / \partial t)_{\text{irrev}} \propto \xi^{-1}$. Заменив в выражении (6) $(\partial s / \partial t)_{\text{irrev}}$ на ξ^{-1} , получим

$$T^2 \xi^{-1} \propto \exp \left(-\frac{U}{kT} \right), \quad (7)$$

где U — энергия активации деградации. Зависимость между произведением $T^2 \xi^{-1}$ и обратной термодинамической температурой — закон Аррениуса для деградации СФК-мемристора — показана на рис. 7. Величина U составляет 1,16 эВ. Подход с использованием электромиграции в качестве основного процесса, определяющего работу СФК-мемристора, был успешно применен нами ранее при моделировании работы биполярного мемристора на основе оксида гафния HfO_2 [20, 21], что косвенным образом подтверждает справедливость соотношений (6) и (7) для определения энергии активации деградации.

Значение U практически на порядок превышает энергию активации образования ТК в СФК-мемригоре, что позволяет предположить существование другого механизма переноса ионов Ag^+ в твердом электролите Ge_2Se_3 , отличного от миграции ионов по границам структурных блоков аморфной матрицы, например с участием точечных дефектов, характерных для кристаллического состояния вещества. Такого рода электромиграция может происходить время от времени самопроизвольно из-за локальной спонтанной кристаллизации аморфной матрицы (вызванной, например, термическими флуктуациями, упругими напряжениями, градиентом электрического поля и т.д.). Согласно простейшей модели гетерофазных флуктуаций [22], в металлах с ГЦК-решеткой объем, захватываемый термическими флуктуациями, способными изменить фазовое состояние вещества, содержит 15—20 атомов, что сопоставимо по размеру со структурным блоком аморфной матрицы.

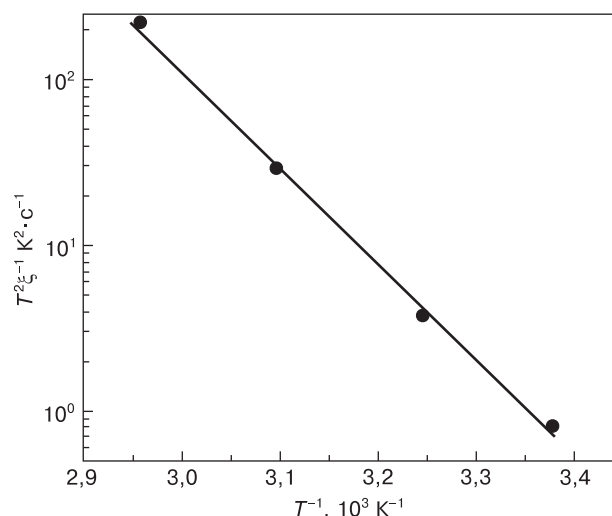


Рис. 7. Закон Аррениуса для процесса деградации СФК-мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$

Fig. 7. Arrhenius law for the degradation process of memristor with a self-forming $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ channel

Спонтанная локальная кристаллизация (захватывающая области, превышающие размер структурных блоков аморфной матрицы) разрушает пути быстрой диффузии и способствует протеканию «стандартного» (для вещества, находящегося в кристаллическом состоянии) диффузионного акта, основанного на участии точечных дефектов в процессе переноса ионов Ag^+ и характеризующегося более высоким значением энергии активации. Это приводит к сбою агломерационного механизма формирования ТК, что обуславливает в конечном счете деградацию СФК-мемристора.

Заключение

Исследованы активационные процессы в СФК-мемригоре $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$, что позволило оценить энергию активации формирования ТК и энергию активации деградации СФК-мемристора. Измерены ВАХ и определена электропроводности СФК-мемристора в режимах LRS и HRS. Для оценки энергии активации обоих процессов использован закон Аррениуса, а также привлечены положения термодинамики необратимых процессов. Энергия активации формирования ТК составляет 0,24 эВ, а энергия активации деградации — 1,16 эВ. Низкое значение энергии активации формирования ТК соответствует способности СФК-мемристора сохранять эффект резистивной памяти при высоких частотах переключения, вплоть до 10^5 Гц. Оно соответствует также агломерационному механизму формирования ТК, реализация которого связана с миграцией ионов Ag^+ по границам раздела структурированных в пределах первой координационной сферы блоков аморфной матрицы твердого электролита Ge_2Se_3 . Напротив, высокое значение энергии активации деградации мемристора соот-

ветствует представлениям о дрейфе ионов Ag^+ непосредственно в теле аморфной матрицы (например, через механизм локальной кристаллизации), что свидетельствует о сбое в агломерационном механизме формирования ТК. Это обстоятельство

является причиной деградации СФК–мемристора и отражает факт отклонения поведения системы $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ (при длительном пропускании через нее постоянного электрического тока) от идеальной.

Библиографический список

1. Kim K.M., Jeong D.S., Hwang C.S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook. *Nanotechnology*. 2011; 22(25): 254002. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254002>
2. Kwon D.-H., Kim K.M., Jang J.H., Jeon J.M., Lee M.H., Kim G.H., Li X.-S., Park G.-S., Lee B., Han S., Kim M., Hwang C.S. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memory. *Nature Nanotechnology*. 2010; 5(2): 148–153. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2009.456>
3. Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. Redox-based resistive switching memories — nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced Materials*. 2009; 21(25–26): 2632–2663. <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>
4. Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N. Electrochemical metallization memories – fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*. 2011; 22(25): 254003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254003>
5. Karpov V.G., Niraula D., Karpov I.V., Kotlyar R. Thermodynamics of phase transitions and bipolar filamentary switching in resistive random-access memory. *Physical Review Applied*. 2017; 8(2): 024028. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.024028>
6. Niraula D., Karpov V.J. Comprehensive numerical modeling of filamentary RRAM devices including voltage ramp-rate and cycle-to-cycle variations. *Physical Review Applied*. 2018; 12(4): 174502. <https://doi.org/10.1063/1.5042789>
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. М.: Государственное издательство иностранной литературы; 1948. 583 с.
8. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия; 1974. 280 с.
9. Feltz A. Amorphous inorganic materials and glasses. N.Y.; Weinheim: VCH Publishers Inc.; 1993. 446 p.
10. Campbell K.A. Self-directed channel memristor for high temperature operation. *Microelectronics Journal*. 2017; 59(4): 10–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2016.11.006>
11. Patent (US) 7151273B2. Campbell K.A., Moore J.T. Silver-selenide/chalcogenide glass stack for resistance variable memory. Appl.: 12.04.2002; publ.: 21.08.2003. URL: <https://patents.google.com/patent/US7151273B2/en>
12. Devasia A., Kurinec S., Campbell K.A., Raoux S. Influence of Sn migration on phase transition in GeTe and Ge_2Se_3 thin films. *Applied Physics Letters*. 2010; 96(5): 141908. <https://doi.org/10.1063/1.3385781>
13. Edwards A.H., Campbell K.A., Pineda A.C. Self-trapping of single and paired electrons in Ge_2Se_3 . *Journal of Physics Condensed Matter*. 2012; 24(19): 195801. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195801>
14. Алешин А.Н., Рубан О.А. Температурно-частотное исследование мемристоров на основе селенида германия с самоформирующимся токопроводящим каналом. *Микроэлектроника*. 2022; 51(2): 101–109. <https://doi.org/10.31857/S0544126922020028>
15. Бокштейн Б.С., Менделев М.И., Похвиснев Ю.В. Физическая химия: термодинамика и кинетика. М.: Изд. Дом МИСиС; 2012. 258 с.
16. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы. *Успехи физических наук*. 1990; 160(9): 75–110. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0160.199009b.0075>
17. Shvindlerman L.S., Gottstein G., Ivanov V.A., Molodov D.A., Kolesnikov D., Lojowski W. Grain boundary excess free volume — direct thermodynamic measurement. *Journal of Materials Science*. 2006; 41(23): 7725–7729. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0563-0>
18. Алешин А.Н., Рубан О.А. Деградационные процессы в мемристоре на основе селенида германия с самоформирующимся токопроводящим каналом. *Письма в журнал технической физики*. 2023; 49(4): 39–42. 10.21883/PJTTF.2023.04.54526.19423
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа; 1975. 416 с.
20. Алешин А.Н., Зенченко Н.В., Рубан О.А. Численное моделирование вольт-амперной характеристики биполярного мемристора на основе оксида гафния. *Письма в журнал технической физики*. 2021; 47(13): 39–42. <https://doi.org/10.21883/PJTTF.2021.13.51121.18415>
21. Алешин А.Н., Зенченко Н.В., Рубан О.А. Моделирование вольт-амперной характеристики мемристора $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ при различной толщине токопроводящего канала. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2021; 24(2): 79–87. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-79-87>
22. Клиninger Л.М. Диффузия и гетерофазные флуктуации. *Металлофизика*. 1984; 6(5): 11–18.

References

1. Kim K.M., Jeong D.S., Hwang C.S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook. *Nanotechnology*. 2011; 22(25): 254002. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254002>
2. Kwon D.-H., Kim K.M., Jang J.H., Jeon J.M., Lee M.H., Kim G.H., Li X.-S., Park G.-S., Lee B., Han S., Kim M., Hwang C.S. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memory. *Nature Nanotechnology*. 2010; 5(2): 148–153. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2009.456>
3. Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. Redox-based resistive switching memories — nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced Materials*. 2009; 21(25–26): 2632–2663. <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>

4. Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N. Electrochemical metallization memories — fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*. 2011; 22(25): 254003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254003>
5. Karpov V.G., Niraula D., Karpov I.V., Kotlyar R. Thermodynamics of phase transitions and bipolar filamentary switching in resistive random-access memory. *Physical Review Applied*. 2017; 8(2): 024028. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.024028>
6. Niraula D., Karpov V.J. Comprehensive numerical modeling of filamentary RRAM devices including voltage ramp-rate and cycle-to-cycle variations. *Physical Review Applied*. 2018; 12(17): 174502. <https://doi.org/10.1063/1.5042789>
7. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. The theory of rate processes. N.Y.; London: McGraw-Hill Book Company, Inc.; 1941. 611 p. (Russ. Transl.: Glesston C., Leidler K., Eiring G. Teoriya absolyutnykh skorostei reaktsii. Moscow: Gosudarstvennoe izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1948. 583 p.)
8. Bokshtein B.S., Bokshtein S.Z., Zhukhovitskii A.A. Thermodynamics and kinetics of diffusion in solids. Moscow: Metallurgiya; 1974. 280 p. (In Russ.)
9. Feltz A. Amorphous inorganic materials and glasses. N.Y.; Weinheim: VCH Publishers Inc.; 1993. 446 p.
10. Campbell K.A. Self-directed channel memristor for high temperature operation. *Microelectronics Journal*. 2017; 59(4): 10—14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2016.11.006>
11. Patent (US) 7151273B2. Campbell K.A., Moore J.T. Silver-selenide/chalcogenide glass stack for resistance variable memory. Appl.: 12.04.2002; publ.: 21.08.2003. URL: <https://patents.google.com/patent/US7151273B2/en>
12. Devasia A., Kurinec S., Campbell K.A., Raoux S. Influence of Sn migration on phase transition in GeTe and Ge₂Se₃ thin films. *Applied Physics Letters*. 2010; 96(5): 141908. <https://doi.org/10.1063/1.3385781>
13. Edwards A.H., Campbell K.A., Pineda A.C. Self-trapping of single and paired electrons in Ge₂Se₃. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2012; 24(19): 195801. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195801>
14. Aleshin A.N., Ruban O.A. Temperature-frequency study of germanium selenide memristors with a self-directed current-conducting channel. *Russian Microelectronics*. 2022; 51(2): 59—67. <https://doi.org/10.31857/S0544126922020028>
15. Bokshtein B.S., Mendelev M.I., Pokhvisnev Yu.V. Physical chemistry: thermodynamics and kinetics Moscow: Izd. Dom MISiS; 2012. 258 p. (In Russ.)
16. Zolotukhin I.V., Kalinin Yu.E. Amorphous metallic alloys. *Physics-Uspekhi*. 1990; 33(9): 720—738. <https://doi.org/10.1070/PU1990v033n09ABEH002628>
17. Shvindlerman L.S., Gottstein G., Ivanov V.A., Molodov D.A., Kolesnikov D., Lojowski W. Grain boundary excess free volume — direct thermodynamic measurement. *Journal of Materials Science*. 2006; 41(23): 7725—7729. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0563-0>
18. Aleshin A.N., Ruban O.A. Degradation processes in a memristor based on germanium selenide with a self-forming conductive channel. *Technical Physics Letters*. 2023; 49(2): 72—75. <https://doi.org/10.21883/TPL.2023.02.55377.19423>
19. Damaskin B.B., Petrii O.A. Introduction to electrochemical kinetics. Moscow: Vysshaya shkola; 1975, 416 p. (In Russ.)
20. Aleshin A.N., Zenchenko N.V., Ruban O.A. Numerical simulation of the current-voltage characteristic of a bipolar hafnium-oxide memristor. *Technical Physics Letters*. 2021; 47(9): 636—640. <https://doi.org/10.1134/S1063785021070026>
21. Aleshin A.N., Zenchenko N.V., Ruban O.A. Simulation of TiN/HfO₂/Pt memristor I-V curve for different conductive filament thickness. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(2): 45—51. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.2.73289>
22. Klinger L.M. Diffusion and heterophase fluctuations. *Metallofizika*. 1984; 6(5): 11—18. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Алешин Андрей Николаевич — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник лаборатории «Фундаментальных исследований низкоразмерных электронных систем в наногетероструктурах соединений A^3B^5 », Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова Российской академии наук, Нагорный пр., д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Российская Федерация; e-mail: a.n.aleshin@mail.ru

Рубан Олег Альбертович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории «Фундаментальных исследований низкоразмерных электронных систем в наногетероструктурах соединений A^3B^5 », Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова Российской академии наук, Нагорный пр., д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Российская Федерация; доцент кафедры физики и технической механики, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА — Российский технологический университет, просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Российская Федерация; e-mail: myx.05@mail.ru

Andrey N. Aleshin — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher, Laboratory for Basic Research of Low-Dimensional Electronic Systems in Nanoheterostructures of A^3B^5 Compounds, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of the Russian Academy of Sciences, 7–5 Nagorny Passage, Moscow 117105, Russian Federation; e-mail: a.n.aleshin@mail.ru

Oleg A. Ruban — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory for Basic Research of Low-Dimensional Electronic Systems in Nanoheterostructures of A^3B^5 Compounds, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of the Russian Academy of Sciences, 7–5 Nagorny Passage, Moscow 117105, Russian Federation; Associate Professor of the Department of Physics and Technical Mechanics, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of the MIREA – Russian Technological University, 78 Vernadsky Ave., Moscow 119571, Russian Federation; e-mail: myx.05@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2023; поступила после доработки 01.09.2023; принята к публикации 21.09.2023
Received 8 August 2023; Revised 1 September 2023; Accepted 21 September 2023

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ /
MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 4. С. 300—308.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202305.566

УДК 621.315:538.9

**Моделирование радиопоглощающих свойств пиролизованного
полиакрилонитрила в диапазоне частот от 3 до 50 ГГц**

© 2023 г. Д. П. Радченко¹✉, И. В. Запороцкова¹, Л. В. Кожитов²,
П. А. Запороцков¹, А. В. Попкова³, В. Г. Косушкин⁴

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

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

³ *Научно–производственное объединение «Луч»,
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация*

⁴ *Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(калужский филиал), ул. Баженова, д. 2., Калуга, 248000, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: crystal_steel@bk.ru

Аннотация. В настоящее время широко изучаются электромагнитные характеристики различных, в том числе и полимерных, материалов с целью применения их в качестве радиопоглощающих покрытий в изделиях электроники. Одним из таких материалов является пиролизированный полиакрилонитрил (ППАН). Рассмотрена модель поглощения электромагнитной волны слоями ППАН с электропроводностью 72 и 180 См/м и шириной слоя от 0,15 до 2 мм, в том числе содержащих металлический наполнитель (так называемый металлокомпозит на основе ППАН), в частотном диапазоне 3—50 ГГц. Моделирование выполнено в программном пакете COMSOL Multiphysics.

Проведено сопоставление экспериментальных результатов с данными, полученными в ходе моделирования, по таким параметрам, как показатели отражения, прохождения и поглощения. Выводы, полученные из анализа данных моделирования, совпадают с результатами практических экспериментов. Анализ модели показал сходимость результатов моделирования с экспериментальными данными на качественном уровне.

Ключевые слова: пиролизированный полиакрилонитрил, электромагнитное излучение, металлокомпозит, радиопоглощающие свойства, COMSOL Multiphysics

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема FZUU–2023–0001).

Для цитирования: Радченко Д.П., Запороцкова И.В., Кожитов Л.В., Запороцков П.А., Попкова А.В., Косушкин В.Г. Моделирование радиопоглощающих свойств пиролизованного полиакрилонитрила в диапазоне частот от 3 до 50 ГГц. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 300—308. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202305.566>

Simulation of the radio absorbing properties of pyrolyzed polyacrylonitrile in the frequency range from 3 to 50 GHz

D. P. Radchenko¹✉, I. V. Zaporotskova¹, L. V. Kozhitov², P. A. Zaporotskov¹,
A. V. Popkova³, V. G. Kosushkin⁴

¹ *Volgograd State University,
100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation*

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

³ *JSC “Research Institute NPO “LUCH”,
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation*

⁴ *Bauman Moscow State Technical University (Kaluga Branch),
2 Bazhenov Str., Kaluga 248035, Russian Federation*

✉ Corresponding author: crystal_steel@bk.ru

Abstract. Currently, the electromagnetic characteristics of various materials, including polymers, are being widely studied with the aim of using them as radio-absorbing coatings in electronics products. One such material is pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN). A model of electromagnetic wave absorption by PPAN layers with electrical conductivity of 72 and 180 S/m and a layer width of 0.15 to 2 mm, including those containing a metal filler (the so-called PPAN-based metal composite), in the frequency range of 3–50 GHz is considered. The simulation was performed in the COMSOL Multiphysics software package. A comparison of the experimental results with the data obtained during the simulation was carried out for such parameters as reflection, transmission and absorption. The conclusions obtained from the analysis of simulation data coincide with the results of practical experiments. Analysis of the model showed the convergence of modeling results with experimental data at a qualitative level.

Keywords: pyrolyzed polyacrylonitrile, electromagnetic radiation, metal composite, radio absorption properties, COMSOL Multiphysics

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic FZUU–2023–0001).

For citation: Radchenko D.P., Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Zaporotskov P.A., Popkova A.V., Kosushkin V.G. Simulation of the radio absorbing properties of pyrolyzed polyacrylonitrile in the frequency range from 3 to 50 GHz. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 300–308. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202305.566>

Введение

Развитие науки позволило создавать полимерные композитные наноматериалы на основе углеродной матрицы [1]. Одним из наиболее доступных углеродосодержащих полимеров, которые могут выступать в качестве матрицы, является пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН), который представляет собой слоистую графитоподобную

структуру, имеющую в своем составе атомы азота. В настоящее время ППАН получают путем ИК-нагрева известного полимера полиакрилонитрила, растворенного в диметилформамиде. ППАН имеет в своих макромолекулах непрерывную цепь сопряжения (полисопряжение) и обладает полупроводниковыми свойствами [2–4]. Такой материал используют в качестве матрицы для создания металлополимерных нанокompозитов [5], которые

нашли свое применение в вакуумной электронике для создания дисплеев [6]. Также ППАН используют для создания эффективных аккумуляторов. Например, композит Со/ППАН имеет потенциал применения в конструкционных анодах литий-ионных аккумуляторов [7, 8]. На основе ППАН был изготовлен углерод-углеродный нанокompозит k-CoreTM с теплопроводностью, в 5 раз превышающей теплопроводность алюминия. Благодаря этому свойству удалось решить проблему миниатюризации в микроэлектронике [9]. Основными преимуществами ППАН являются низкая себестоимость, простота синтеза и возможность контролируемого пиролиза, позволяющего получать материалы с заданными параметрами.

Структура металлокомпозитов на основе ППАН, а также условия его синтеза позволяют применять его в качестве широкополосного поглотителя электромагнитных волн.

Ниже представлена модель, позволяющая оценить степень поглощения электромагнитной волны в частотном диапазоне от 3 до 50 ГГц слоем металлокомпозита на основе ППАН с различной шириной и электропроводностью. Моделирование выполнено в программном пакете COMSOL Multiphysics.

Модель

Для исследования радиопоглощающих характеристик ППАН использован программный комплекс COMSOL Multiphysics. В нем создана модель поглощения электромагнитной волны (ЭМВ), проходящей через слой ППАН. Геометрия модели

представлена на рис. 1, а. В центре модели расположен слой ППАН (1). За ним слой воздуха (2), в котором электромагнитная волна равномерно распределяется перед попаданием на слой ППАН. Слой 3 задан как «идеально согласованный слой» (*Perfectly Matched Layer* — **PML**). Этот слой полностью поглощает любое падающее на него электромагнитное излучение. Он описывает открытые границы модели. Плоскости, отмеченные зеленым и розовым цветом, являются портами. Плоскость, выделенная зеленым цветом, является портом, порождающим ЭМВ с амплитудой магнитной моды $H = 1$ А/м и мощностью $P = 1$ Вт, а плоскость розового цвета — портом, принимающим ее. Каждой из боковых граней задано свойство, характеризующее их как квазibesконечную периодическую структуру [10]. Вся область моделирования разбивается на множество треугольников, для каждого из которых решается уравнение Максвелла [11].

На рис. 1, б представлены 25 кругов с определенным радиусом, заменяющих частицы металлов для уменьшения объема вычислений. При этом их общая площадь равна объему, который занимают частицы металлов в реальном материале. Созданы модели ППАН с электропроводностью 72 и 180 См/м, шириной слоя 2,0, 1,5, 1,0, 0,5, 0,25 и 0,15 мм, а также содержащие и не содержащие металлическую плоскость. В результате построено 28 моделей ППАН.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлен показатель отражения для слоев ППАН с различной толщиной и электро-

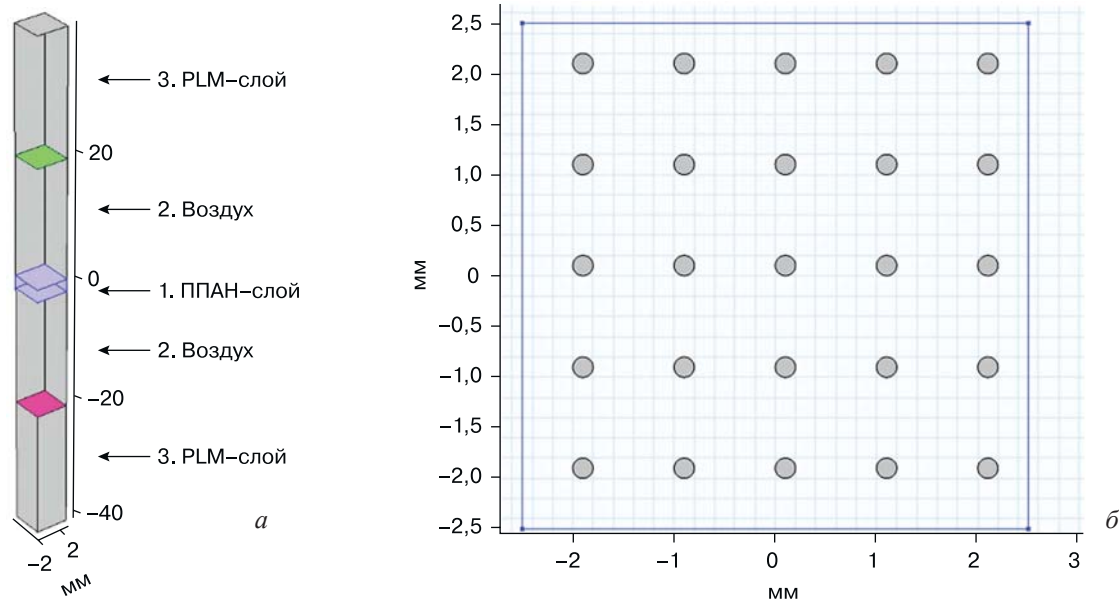


Рис. 1. Модель ППАН:

а — геометрия модели поглощения электромагнитного излучения слоем ППАН; б — расположение металлических кругов в слое ППАН

Fig. 1. PPAN model: (a) geometry of the model of absorption of electromagnetic radiation by the PPAN layer; (б) arrangement of metal circles in the PPAN layer

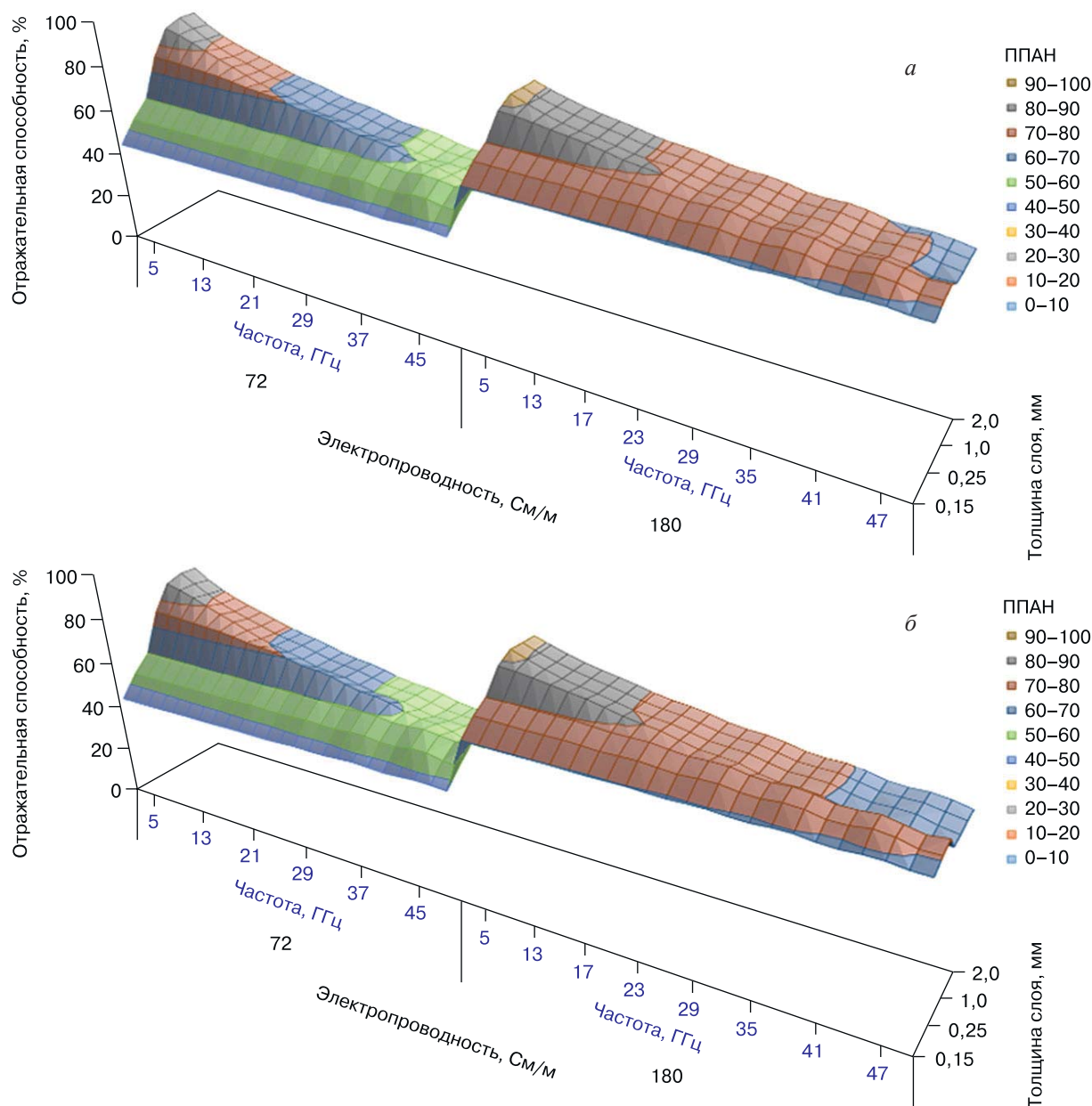


Рис. 2. Графики показателя отражения волны в диапазоне частот 3–50 ГГц для слоев ППАН, содержащих (а) и не содержащих (б) металлы

Fig. 2. Graph of the wave reflection index in the frequency range of 3–50 GHz PPA: (a) containing metals; (b) free of metals

проводностью (72 и 180 См/м), содержащих слой из металлов и без него. Анализ данных показал, что зависимостью значения отражения от частоты обладает ППАН с толщиной слоя не менее 0,3 мм. Так, для слоя ППАН толщиной 0,15 мм и с электропроводностью 72 См/м показатель отражения практически не меняется и составляет 45 %. Добавление плоскости с металлом в ППАН никак не повлияло на эту зависимость для слоев, толщина которых лежит в диапазоне 0,15–0,5 мм. Для ППАН с толщиной слоя от 1 мм наблюдается увеличение отражения. Например, величина отражения для слоя 2 мм с электропроводностью 72 См/м увеличилась с 88 до 92 % на частоте 3 ГГц. Такие параметры материала характерны для металлических пластин,

экранирующих волны. Следовательно, добавление плоскости из металла в слой ППАН значительно влияет на свойства модели только для слоя ППАН толщиной от 0,5 мм.

На рис. 3 представлен график показателя поглощения электромагнитного излучения. Анализ данных всех построенных моделей показал, что ППАН проявляет в большей степени экранирующие свойства. Так, падая на слой ППАН, волна отражается от него, если толщина слоя достаточно велика. Слой толщиной 0,5 мм и электропроводностью 72 См/м отражает от 60 до 80 % падающего излучения и пропускает всего 0,5 % излучения. Отражающие способности слоя ППАН с электропроводностью 180 См/м превосходят аналогичные

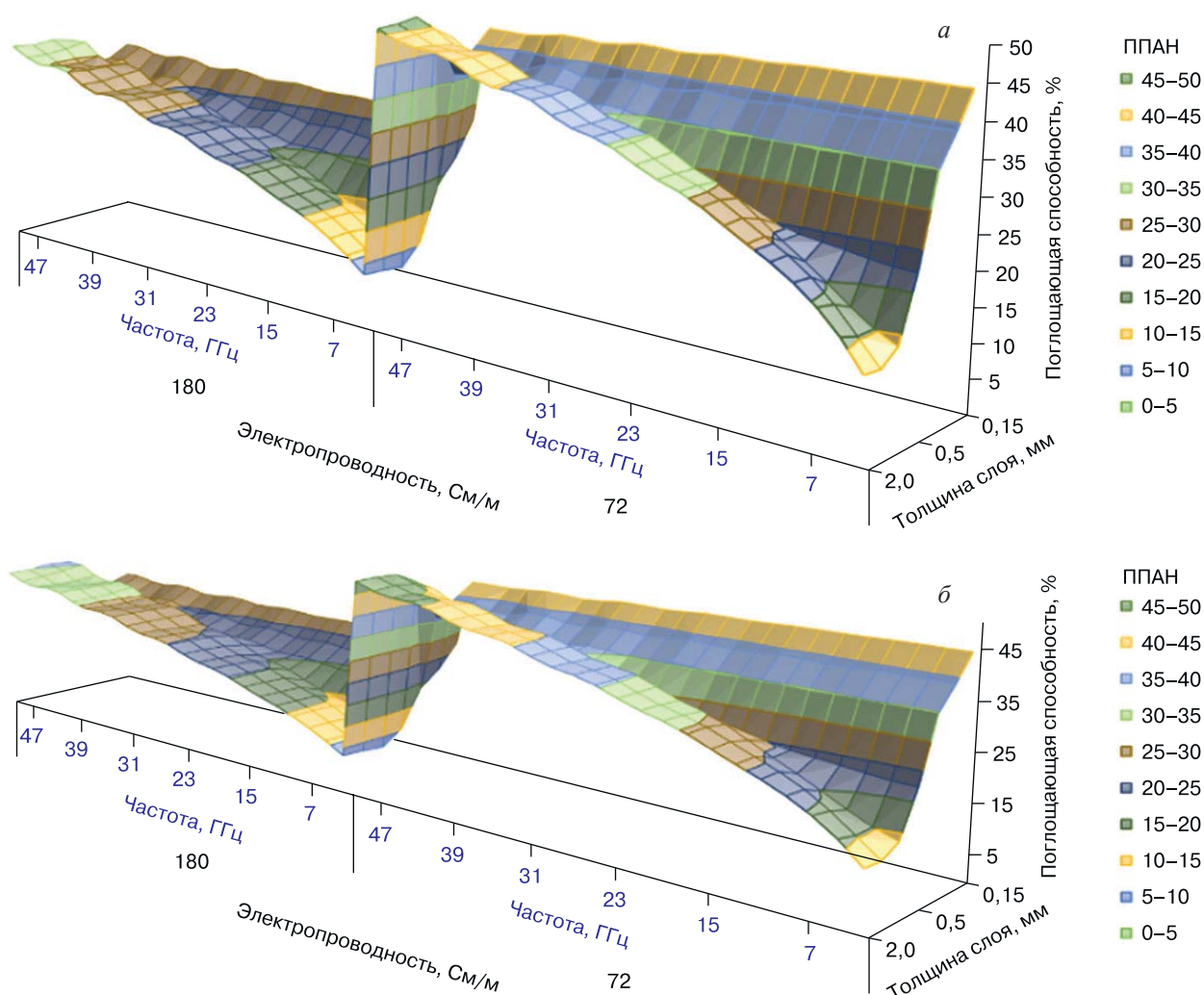


Рис. 3. Графики показателя поглощения в диапазоне частот 3—50 ГГц для слоев ППАН, содержащих (а) и не содержащих (б) металлы

Fig. 3. Graph of the absorption index in the frequency range of 3–50 GHz PPAN: (a) containing metals; (b) not containing metals

модели с электропроводностью 72 См/м. Так моделируемый ППАН с толщиной слоя 2 мм и электропроводностью 180 См/м способен отражать от 70 до 90 % падающего на него излучения. Таким образом, излучение отражается не от поверхности материала, как это происходит в металлах, а от его значительного слоя.

Анализ показателя прохождения волны через слой ППАН показал, что он незначителен. Модели ППАН с толщиной слоя 0,5 мм и более имеют показатель прохождения менее 1,5 %. Для слоя ППАН толщиной 0,15 мм и электропроводностью 72 См/м он составляет порядка 10 %. С увеличением частоты показатель прохождения незначительно меняется во всех моделях. Столь низкие показатели прохождения излучения и высокие показатели отражения характерны для металлов. Обнаружено незначительное уменьшение показателя прохождения по мере увеличения частоты электромагнитной волны. Это связано в первую очередь с тем, что изначально структура во всех случаях

моделирования показывает малые значения показателя прохождения.

Проходя через тонкий слой ППАН толщиной 0,15 мм, излучение в значительной мере поглощается материалом. Наилучшие показатели для самого тонкого слоя ППАН объясняются тем, что он пропускает наибольшее количество электромагнитной волны — порядка 10 % для слоя толщиной 0,5 мм с электропроводностью 72 См/м. С увеличением толщины слоя количество отраженного излучения возрастает, а пропускаемого уменьшается. Латентность характеристик ППАН с толщиной слоя менее 0,25 мм к частоте падающего излучения объясняется малым значением толщины слоя. Такая толщина слоя выходит за пределы диапазона СВЧ-излучения с длиной волны от 1 до 10 см (100 и 3 ГГц соответственно), в котором проявляются релятивистский эффект в структуре. С увеличением частоты показатель прохождения незначительно меняется во всех моделях.

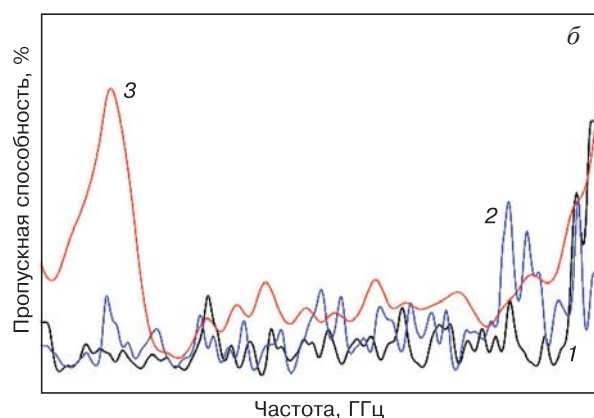
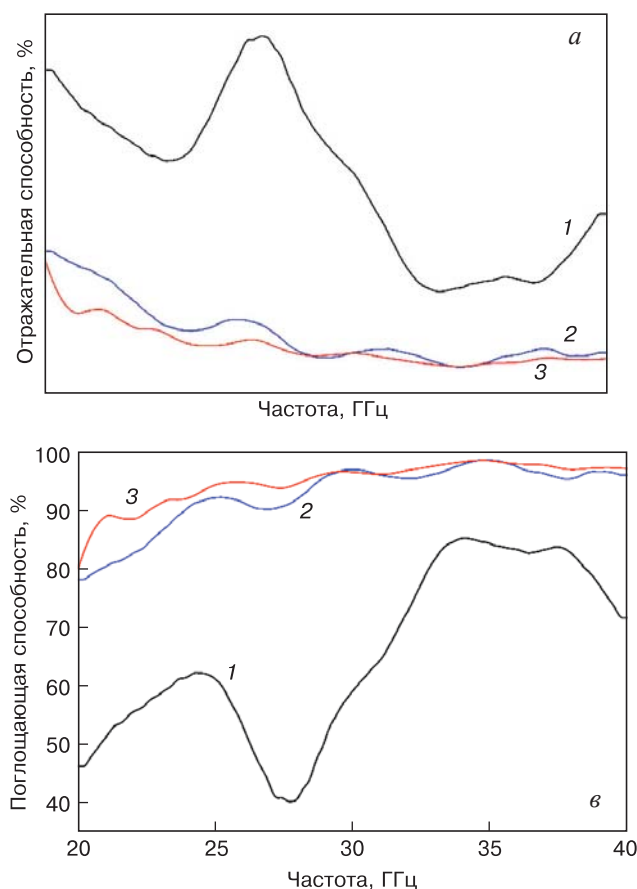


Рис. 4. Показатели отражения (а), прохождения (б) и поглощения (в) нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из различных прекурсоров:

1 — прекурсор $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (700 °C, 40 % (мас.) Me);
2 — прекурсор $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (800 °C, 20 % (мас.) Me);
3 — прекурсор $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (800 °C, 20 % (мас.) Me)

Fig. 4. Reflectivity (a), transmission (б) and absorption (c) of FeCo/C nanocomposites synthesized from different precursors: (1) $\text{Fe}_{\text{f}}-\text{Co}_{\text{ats.}}/\text{PAN}$ precursor (700 °C, 40 wt.% Me); (2) $\text{Fe}_{\text{f}}-\text{Co}_{\text{ats.}}/\text{PAN}$ precursor (800 °C, 20 wt.% Me); (3) $\text{Fe}_{\text{ats.ats.}}-\text{Co}_{\text{ats.}}/\text{PAN}$ precursor (800 °C, 20 wt.% Me)

В работе [11] представлены экспериментально определенные показатели отражения, прохождения и поглощения металлокомпозитов Fe-Co/ППАН, полученных из разных прекурсоров. Они представлены на рис. 4. Использовали следующие прекурсоры: ацетилацетонат железа ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$) ($\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}$) (Fe^{+3}), ферроцен ($\text{Fe}(\text{CH}_5)_2$) ($\text{Fe}_{\text{ф.}}$) (Fe^{+2}), ацетат кобальта четырехводный ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ($\text{Co}_{\text{ац.}}$). Для нахождения параметров использовали векторный анализатор цепей AnritsuWiltron 37369A в объемном резонаторе (28WCAK, KCBH = 1,30).

Сопоставление результатов моделирования показателей отражения, прохождения и поглощения моделей с данными, представленными на рис. 4, показало, что композит на основе ППАН, полученный из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (700 °C, 40 % (мас.) Me), сопоставим с характеристиками смоделированного слоя ППАН толщиной 0,15 и 0,2 мм и электропроводностью 72 См/м. Таким образом, наилучшие результаты для реального образца сопоставимы с наилучшими показателями модели.

Значение показателя пропускания электромагнитной волны реальных образцов говорит об их полной непрозрачности, что сопоставимо со слоем ППАН толщиной от 0,5 мм и электропроводностью 180 См/м. Показатель поглощения синтезированных материалов сопоставим с наилучшими

показателями модели ППАН с толщиной 0,15 мм и электропроводностью 72 См/м.

В работе [12] был проведен ряд экспериментальных исследований показателя поглощения электромагнитной волны в зависимости от толщины слоя для нанокompозитов на основе Ni-Co/ППАН в диапазоне частот от 3 до 12 ГГц. Этот нанокompозит синтезировали при температуре 700 и 800 °C с содержанием металла 20 и 40 % (мас.). Толщина слоя варьировалась в пределах от 0,1 до 3 мм. На рис. 5 представлены результаты экспериментов.

Сравнительный анализ результатов моделирования и данных, представленных на рис. 5, показал схожесть результатов моделирования для слоев шириной 1 и 1,5 мм с электропроводностью 72 См/м с результатами, представленными на рис. 5, б и в, в диапазоне частот от 10 ГГц.

Таким образом, модели ППАН демонстрируют более высокий показатель отражения по сравнению с образцами, полученными в реальных экспериментах. Расхождение результатов моделирования и экспериментальных результатов объясняется идеально гладкой поверхностью ППАН в модели, а также ее однородностью. Это приводит к повышению показателя отражения от поверхности изучаемого материала. При этом в статье [12] делается вывод, что необходимо использовать менее электропроводный ППАН с содержанием частиц металла 20 % (мас.). Это связано с тем, что

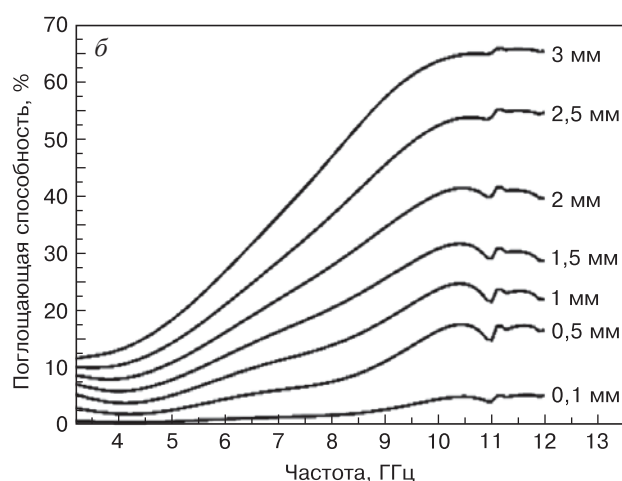
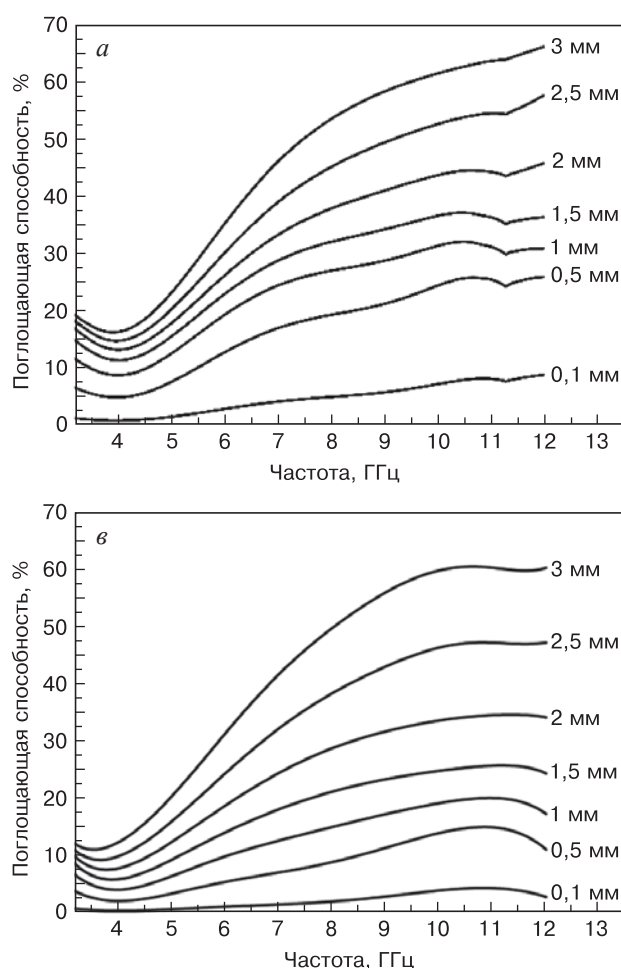


Рис. 5. Частотные зависимости коэффициента поглощения для образцов слоев нанокompозитов NiCo/C разной толщины, с различным содержанием металлов и температурой синтеза: а — $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Me}} = 20\text{ \%}$ (мас.); б — $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ \%}$ (мас.); в — $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ \%}$ (мас.)

Fig. 5. Frequency dependences of the absorption coefficient depending on the layer thickness for NiCo/C nanocomposite samples with different metal content and synthesis temperature: (a) $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Me}} = 20\text{ wt.}\%$; (б) $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Me}} = 20\text{ wt.}\%$; (в) $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Me}} = 40\text{ wt.}\%$

рост объемной доли металлической фазы в композите и температуры его получения приводит к увеличению показателя отражения и снижению показателя поглощения. Выводы, полученные в результате анализа данных моделирования, совпадают с результатами практических экспериментов. Анализ модели показал сходимость результатов моделирования с экспериментальными данными на качественном уровне.

Закключение

Эффективность поглощения электромагнитной волны в первую очередь зависит от электропроводности ППАН. Эффективность экранирования может быть увеличена за счет снижения проводящей способности ППАН. Добавление плоскости, содержащий металлы, увеличило показатель отражения. Так, величина отражения для слоя толщиной 2 мм с электропроводностью 72 См/м увеличилась с 88 до 92 % на частоте 3 ГГц. В таких условиях моделирования волна не проходит в толщу ППАН, слабо взаимодействует с частицами металлов и отражается от незначительного по глубине слоя ППАН. Эффективность экранирования может быть увеличена за счет снижения прово-

дящей способности ППАН. В этом случае волна будет проходить через весь материал, поглощаясь преимущественно частицами металлических сплавов, и, таким образом, значительно ослабевать. Распределенные в углеродной матрице микрочастицы сплавов не позволят отразиться от них электромагнитной волне. В случае высокого значения электропроводности ППАН волна не проходит в толщу и не взаимодействует с частичками металлов, а отражается от незначительного по глубине слоя ППАН. Сопоставление экспериментальных результатов с результатами моделирования показало их некоторое расхождение. Это в первую очередь связано с начальными параметрами моделируемого ППАН. Данные параметры были определены для более низкого диапазона частот 1—3 ГГц [10]. Дальнейшее изучение характеристик ППАН при пропускании через него электромагнитного излучения более высоких частот позволит приблизить характеристики модели к реальным экспериментам. Тем не менее, можно утверждать, что использование подобных моделей в рамках программного комплекса COMSOL Multiphysics дает качественно верную картину процесса и может быть использовано для прогностических исследований поглощающих способностей новых материалов.

Библиографический список

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Под ред. А.А. Берлина. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия; 2008. 560 с.
2. Патент (РФ) № 1721634 SU11, МПК H01B 1/04, H01B 1/18, H01B 1/20, H01B 1/22. Зализная Н.Ф., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Давыдов Б.Э., Козлов Ю.Г., Хрекин А.В., Щекин И.А. Способ получения проводящих покрытий. Заявл.: 01.11.1989; опублик. 23.03.1992. URL: https://yandex.ru/patents/doc/SU1721634A1_19920323
3. Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин В.А., Карпачева Г.П., Кренцель Б.А., Хутарева Г.В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия; 1972. 272 с.
4. Давыдов Б.Э. Некоторые химические особенности и полупроводниковые свойства полисопряженных систем. Дисс. ... д-ра хим. наук. М.; 1965. 487 с.
5. Ghorpade R.V., Cho D.W., Hong S.C. Effect of controlled tacticity of polyacrylonitrile (co)polymers on their thermal oxidative stabilization behaviors and the properties of resulting carbon films. *Carbon*. 2017; 121: 502—511. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.015>
6. Obratsov A.N., Volkov A.P., Petruschenko Y.V., Sattanovskaya O.P. Application of nanocarbon cold cathodes in lighting elements. *Surface and Interface Analysis*. 2004; 36(5–6): 470—473. <https://doi.org/10.1002/sia.1711>
7. Han Q., Wang F., Wang Z., Yi Z., Na Z., Wang X., Wang L. PAN-based carbon fiber@SnO₂ for highly reversible structural lithium-ion battery anode. *Ionics*. 2018; 24(4): 1049—1055. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2261-0>
8. Han Q., Shi M., Han Z., Zhang W., Li Y., Zhang X., Sheng Y. Synthesis of one-dimensional PAN-based carbon fiber/NiO composite as an anode material for structural lithium-ion batteries. *Ionics*. 2020; 26(12): 5935—5940. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03762-8>
9. Кожитов Л.В., Емельянов С.Г., Косушкин В.Г., Стрельченко С.С., Пархоменко Ю.Н., Козлов В.В., Кожитов С.Л. Технология материалов микро- и нанoeлектроники. Курск: Юго-Западный государственный университет; 2012. 862 с.
10. Радченко Д.П., Запороцкова И.В., Кожитов Л.В. Радиопоглощающие свойства пиролизованного полиакрилонитрила: модель в диапазоне от 1 до 3 ГГц. Сб. трудов Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики». Воронеж, 13–15 декабря 2021 г. Воронеж: ООО «Вэлборн»; 2022. С. 701—706.
11. Запороцкова И.В., Кожитов Л.В., Аникеев Н.А., Давлетова О.А., Муратов Д.Г., Попкова А.В., Якушко Е.В. Синтез, свойства и моделирование металлоуглеродных нанокмозитов. Волгоград: Из-во ВолГУ; 2019. 534 с.
12. Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Boroznina N.P., Kakorina O.A., Boroznin S.V., Radchenko D.P., Belonenko M.B. New radar-absorbing metal composites based on pyrolyzed polyacrylonitrile containing atoms of transition metals Ni and Co. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2021; 85(12): 1348—1353. <https://doi.org/10.3103/S1062873821120376>

References

1. Berlin A.A. (ed.). Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S., Gorbatkina Yu.A., Kryzhanovskii V.K., Kuperman A.M., Simonov-Emel'yanov I.D., Khaliulin V.I., Bunakov V.A. Polymer composite materials: structure, properties, technology. Polymer composite materials. St. Petersburg: Professiya; 2008. 560 p. (In Russ.)
2. Patent (RU) No 1721634 SU11, MPC H01B 1/04, H01B 1/18, H01B 1/20, H01B 1/22. Zalznaya N.F., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Davydov B.E., Kozlov Yu.G., Khrekin A.V., Shchekin I.A. Method of obtaining conductive coatings. Appl.: 01.11.1989; publ.: 23.03.1992. (In Russ.). URL: https://yandex.ru/patents/doc/SU1721634A1_19920323
3. Berlin A.A., Geiderikh M.A., Davydov B.E., Kargin V.A., Karpacheva G.P., Krentsel' B.A., Khutareva G.V. Chemistry of polysynthetic systems. Moscow: Khimiya; 1972. 272 p. (In Russ.)
4. Davydov B.E. Some chemical features and semiconductor properties of polyconjugated systems thesis. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Moscow; 1965. 487 p. (In Russ.)
5. Ghorpade R.V., Cho D.W., Hong S.C. Effect of controlled tacticity of polyacrylonitrile (co)polymers on their thermal oxidative stabilization behaviors and the properties of resulting carbon films. *Carbon*. 2017; 121: 502—511. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.015>
6. Obratsov A.N., Volkov A.P., Petruschenko Y.V., Sattanovskaya O.P. Application of nanocarbon cold cathodes in lighting elements. *Surface and Interface Analysis*. 2004; 36(5–6): 470—473. <https://doi.org/10.1002/sia.1711>
7. Han Q., Wang F., Wang Z., Yi Z., Na Z., Wang X., Wang L. PAN-based carbon fiber@SnO₂ for highly reversible structural lithium-ion battery anode. *Ionics*. 2018; 24(4): 1049—1055. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2261-0>
8. Han Q., Shi M., Han Z., Zhang W., Li Y., Zhang X., Sheng Y. Synthesis of one-dimensional PAN-based carbon fiber/NiO composite as an anode material for structural lithium-ion batteries. *Ionics*. 2020; 26(12): 5935—5940. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03762-8>
9. Kozhitov L.V., Emel'yanov S.G., Kosushkin V.G., Strel'chenko S.S., Parkhomenko Yu.N., Kozlov V.V., Kozhitov S.L. Technology of materials for micro- and nanoelectronics. Kursk: Southwestern State University; 2012. 862 p. (In Russ.)
10. Radchenko D.P., Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V. Radio absorption properties of pyrolyzed polyacrylonitrile: a model in the range from 1 to 3 GHz. *Proceed. of the Inter. scient. conf. "Actual Problems of applied mathematics, informatics and mechanics": Voronezh, December 13–15, 2021. Voronezh. ООО "Velborn"; 2022. P. 701—706. (In Russ.)*
11. Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Anikeev N.A., Davletova O.A., Muratov D.G., Popkova A.V., Yakushko E.V. Synthesis, properties and modelling of metalocarbon nanocomposites. Volgograd; Iz-vo VolGU; 2019. 534 p. (In Russ.)
12. Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Boroznina N.P., Kakorina O.A., Boroznin S.V., Radchenko D.P., Belonenko M.B. New radar-absorbing metal composites based on pyrolyzed polyacrylonitrile containing atoms of transition metals Ni and Co. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2021; 85(12): 1348—1353. <https://doi.org/10.3103/S1062873821120376>

Информация об авторах / Information about the authors

Радченко Даниил Павлович — старший преподаватель кафедры информационной безопасности, Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; e-mail: crystal_steel@bk.ru

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

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

Запороцков Павел Александрович — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физическо-го материаловедения, Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; e-mail: zaporotskov.pavel@volsu.ru

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

Косушкин Виктор Григорьевич — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения, Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (калужский филиал), ул. Баженова, д. 2., Калуга, 248000, Российская Федерация; e-mail: vic_kos@mail.ru

Daniel P. Radchenko — Senior Lecturer at the Department of Information Security, Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; e-mail: crystal_steel@bk.ru

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

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

Pavel A. Zaporotskov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Forensic Science and Physical Materials Science, Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; e-mail: zaporotskov.pavel@volsu.ru

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

Victor G. Kosushkin — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head Department of Materials Science, Bauman Moscow State Technical University (Kaluga Branch), 2 Bazhenov Str., Kaluga 248035, Russian Federation; e-mail: vic_kos@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023; поступила после доработки 12.07.2023; принята к публикации 11.09.2023

Received 1 June 2023; Revised 12 July 2023; Accepted 11 September 2023

Расчет механического напряжения под действием силы теплового расширения в трехмерных твердотельных конструкциях с помощью математического моделирования

© 2023 г. К. А. Иванов¹, Е. В. Каевицер^{1,2}, А. А. Золотарев³✉

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

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

³ МИРЭА – Российский технологический университет,
просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Российская Федерация

✉ Автор для переписки: zolotarev@mirea.ru

Аннотация. В конце XX в. резко возрос спрос на более эффективные методы решения больших разреженных неструктурированных линейных систем уравнений. Классические одноуровневые методы уже достигли своих пределов, и необходимо было разработать новые иерархические алгоритмы, чтобы обеспечить эффективное решение еще более сложных задач. Эффективное численное решение больших систем дискретных эллиптических уравнений в частных производных требует иерархических алгоритмов, которые обеспечивают быстрое уменьшение как коротковолновых, так и длинноволновых компонент в разложении вектора ошибки. Прорыв в решении данных задач, был обусловлен многосеточным принципом — одним из самых важных достижений за последние три десятилетия. Любой соответствующий метод работает с иерархией сеток, заданной априори путем огрубления данной сетки дискретизации геометрически естественным образом («геометрический» многосеточный метод). Тем не менее определение естественной иерархии может стать трудным для очень сложных, неструктурированных сеток, если возможно вообще. Предложен алгоритм расчета деформации, возникающей под действием силы теплового расширения, в трехмерных твердотельных моделях на основе сеточной аппроксимации задачи гексагональными 8-узловыми ячейками. Работа алгоритма иллюстрируется при решении трех задач.

Ключевые слова: механическое напряжение, тепловое расширение, математическое моделирование, закон Гука, деформация

Для цитирования: Иванов К.А., Каевицер Е.В., Золотарев А.А. Расчет механического напряжения под действием силы теплового расширения в трехмерных твердотельных конструкциях с помощью математического моделирования. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 309—299. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.483>

Method for calculating a thermal expansion induced mechanical stress in three-dimensional solid-state structures using mathematical modeling

K. A. Ivanov¹, E. V. Kaevitser^{1,2}, A. A. Zolotarev³,✉

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

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

³ MIREA – Russian Technological University,
78 Vernadsky Ave, Moscow 119454, Russian Federation

✉ Corresponding author: zolotarev@mirea.ru

Abstract. At the end of the 20th century, the demand for more efficient methods for solving large sparse unstructured linear systems of equations increased dramatically. Classical single-level methods had already reached their limits, and new hierarchical algorithms had to be developed to provide efficient solutions to even larger problems. Efficient numerical solution of large systems of discrete elliptic PDEs requires hierarchical algorithms that provide a fast reduction of both shortwave and longwave components in the error vector expansion. The breakthrough, and certainly one of the most important advances of the last three decades, was due to the multigrid principle. Any appropriate method works with a grid hierarchy specified a priori by coarsening a given sampling grid in a geometrically natural way (a "geometric" multigrid method). However, defining a natural hierarchy can become very difficult for very complex, unstructured meshes, if possible at all. The article proposes an algorithm for calculating the deformation that occurs under the action of a thermal expansion force in three-dimensional solid models based on a grid approximation of the problem by hexagonal 8-node cells. The operation of the algorithm is illustrated by solving three problems.

Keywords: mechanical stress, thermal expansion, mathematical modeling, Hooke's law, deformation

For citation: Ivanov K.A., Kaevitser E.V., Zolotarev A.A. Method for calculating a thermal expansion induced mechanical stress in three-dimensional solid-state structures using mathematical modeling. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 309–299. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.483>

Введение

Для расчета напряженно-деформируемого состояния в задачах термоупругости в настоящее время существует большое число программных комплексов: ANSYS Mechanical, SIMULA Abaqus, NX Nastran, COSMOS Works. Для первичного расчета небольших задач рассматривается авторская реализация механического решателя (AliceFlow) [1], отличающаяся простотой создания и использования. Авторская реализация программы [1] рассмотрена на примере решения трех задач: 1) механическое проектирование и анализ гальванического покрытия медной пленкой подложки из нитрида алюминия AlN при термической обработке [2, 3]; 2) тепловая деформация керамических плат согласования мощных кремниевых LDMOS транзисторов; 3) моделирование механических деформаций апертуры [4].

Эффективное численное решение больших систем дискретных эллиптических уравнений в частных производных (PDE) требует иерархических алгоритмов, которые обеспечивают быстрое уменьшение как коротковолновых, так и длинноволновых компонент в разложении вектора ошибки. Благодаря появлению и внедрению многосеточного принципа появилась возможность работать с иерархией сеток, заданной огрублением с учетом дискретизации геометрии.

Первая попытка автоматизации процесса укрупнения была предпринята в начале 1980-х годов, в то время, когда так называемая интерполяция, зависящая от принципа Галеркина и оператора Галеркина, была объединена в геометрический многосеточный метод для повышения его устойчивости (в целях решения задач диффузии со скачкообразными коэффициентами). Эта попытка была мотивирована наблюдением, что разумная,

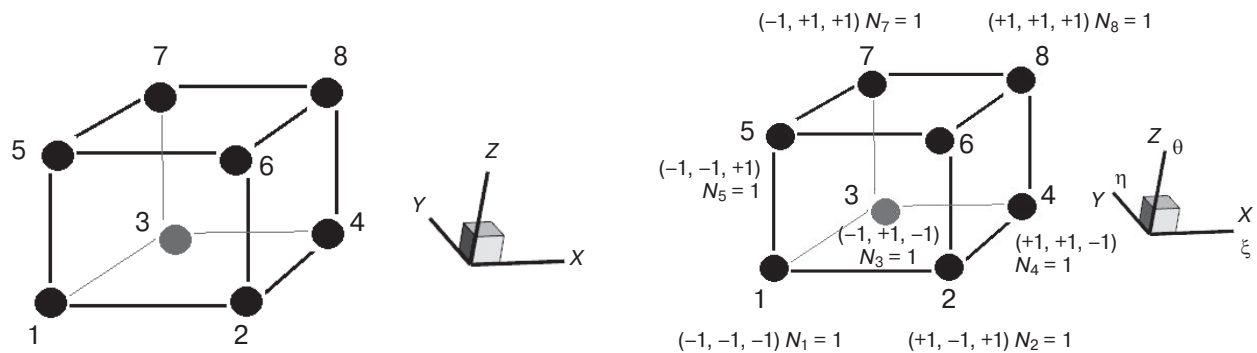


Рис. 1. Ячейка расчетной сетки и нумерация узлов
Fig. 1. Calculation grid cell and numbering of nodes

зависящая от оператора, интерполяция и оператор Галеркина часто могут быть получены непосредственно из базовых матриц, без какой-либо ссылки на сетки. Результатом стал многосеточный подход, который не просто позволял выполнять процесс автоматического укрупнения, но мог быть непосредственно применен к (разреженным системам уравнений) алгебраическим уравнениям определенных типов без какой-либо заранее определенной иерархии («алгебраический» многосеточный метод, AMG).

В статье предложен вариант расчета механического напряжения под действием силы теплового расширения в трехмерных твердотельных конструкциях с использованием алгоритмов, использующих многосеточный метод.

Уравнения и алгоритм решения задач

Пусть при температуре $T_0 = 22^\circ\text{C}$ деформации полностью отсутствуют. Рассмотрим вектор деформации (или смещение) $u(x, y, z)$ равный по определению разности позиций (смещений) между деформированным состоянием тела при температуре $T \neq T_0$ и недеформированным его состоянием при температуре T_0 : $u(T_0) = 0$.

Внешние воздействия и сопротивляющиеся им внутренние силы при деформировании твердого тела затрачивают минимально возможное количество энергии [4]. Энергия механической системы $\mathcal{E}$ выражается как функция энергии от вектора функции смещений $u = [u_x(x, y, z), u_y(x, y, z), u_z(x, y, z)]$:

$$\mathcal{E}(u) = \frac{1}{2}(Ku, u) - (F, u); \quad (1)$$

$$\mathcal{E}(u) \xrightarrow{\Delta} \min, \quad (2)$$

где u — смещение, м; $u = (u_x, u_y, u_z)$, u_x, u_y, u_z — проекции вектора перемещения на ось Ox , Oy , Oz декартовой прямоугольной системы координат

соответственно; K — матрица жесткости; F — вектор узловых сил; $(\cdot; \cdot)$ — скалярное произведение двух векторов.

Многие, встречающиеся на практике, компьютерные модели задач термоупругости могут быть представлены с достаточной точностью набором гексагональных шестигранных ячеек. Криволинейная граница расчетной области, при ее наличии, аппроксимируется ступеньками. Рассмотрим один конечный элемент в форме гексаэдра (рис. 1), нумерация вершин гексагональной ячейки расчетной сетки которого представлена на рис. 1.

Рассмотрим функции формы:

$$N_1 = [(1 - \xi)(1 - \eta)(1 - \theta)]/8;$$

$$N_2 = [(1 + \xi)(1 - \eta)(1 - \theta)]/8;$$

$$N_3 = [(1 - \xi)(1 + \eta)(1 - \theta)]/8;$$

$$N_4 = [(1 + \xi)(1 + \eta)(1 - \theta)]/8;$$

$$N_5 = [(1 - \xi)(1 - \eta)(1 + \theta)]/8;$$

$$N_6 = [(1 + \xi)(1 - \eta)(1 + \theta)]/8;$$

$$N_7 = [(1 - \xi)(1 + \eta)(1 + \theta)]/8;$$

$$N_8 = [(1 + \xi)(1 + \eta)(1 + \theta)]/8,$$

по одной на каждую вершину конечного элемента в форме гексаэдра.

Переменные ξ , η и θ принимают значения от -1 до $+1$. Функция формы N_i принимает значение 1 в узле с локальным номером i и значения 0 в остальных локальных узлах. Функции формы предназначены для реконструкции значений рассчитываемых смещений из вершин конечного элемента во внутренние точки конечного элемента, а также для нахождения производных от функции смещений

$$u(\xi, \eta, \theta) = \sum_{i=1}^8 N_i u_i, \quad (3)$$

где u_i — значение смещения в вершине конечного элемента в форме гексаэдра с локальным номером $i = 1, \dots, 8$.

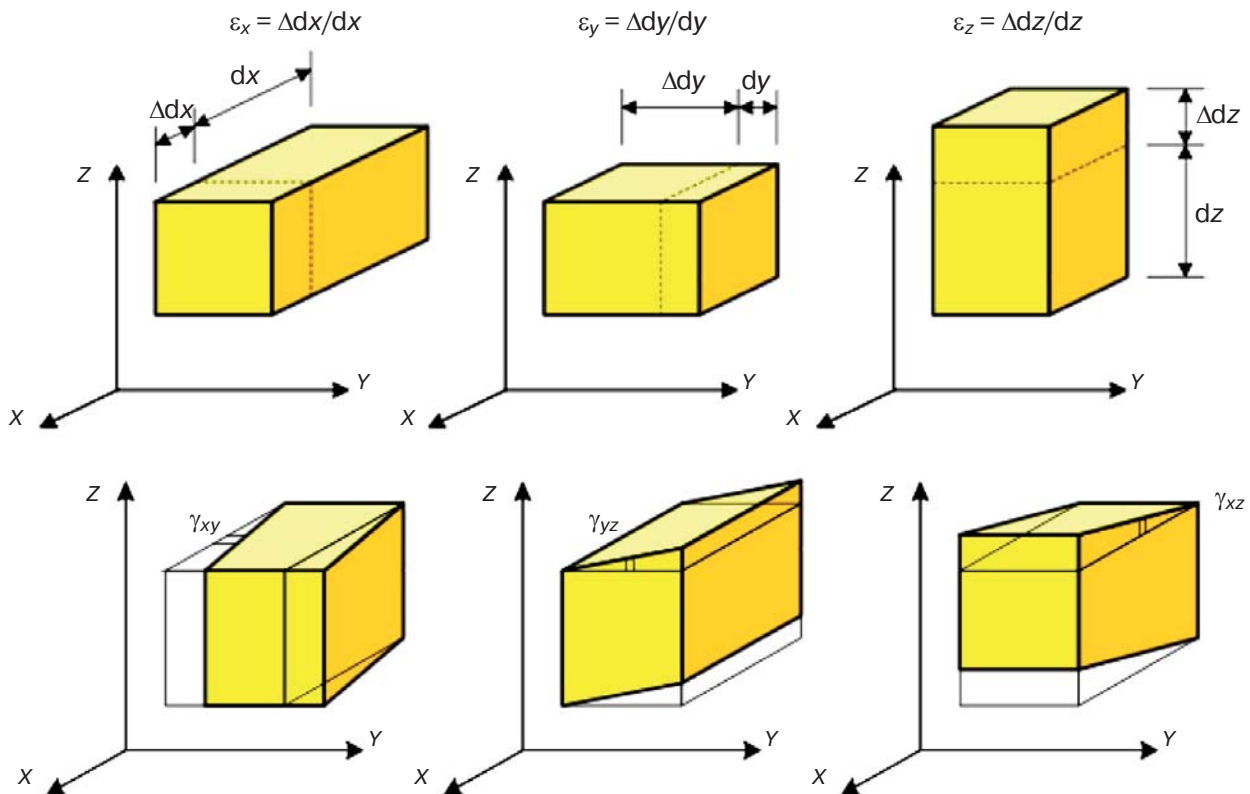


Рис. 2. Деформации
Fig. 2. Deformations

При решении механических задач помимо вектора деформации (рис. 2) или смещения рассматривают также тензор деформации

$$\{\varepsilon\} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \end{Bmatrix}, \quad (4)$$

который после введения дифференциального оператора Коши (A)

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} & 0 & \frac{\partial}{\partial x} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

записывается в виде $\varepsilon = Au$.

При наличии существования в твердом теле разности температур отличной от нуля $T \neq T_0$ тепловые деформации записываются в виде

$$\varepsilon^t = \begin{Bmatrix} \alpha_x (T - T_0) \\ \alpha_y (T - T_0) \\ \alpha_z (T - T_0) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad (6)$$

где $\alpha = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ — ортотропный коэффициент линейного теплового расширения; тензор деформации принимает вид: $\varepsilon = Au - \varepsilon^t$.

При решении задач термоупругости рассматривается также тензор напряжений

$$\{\sigma\} = \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{Bmatrix}, \quad (7)$$

связанный с тензором деформаций через закон Гука:

$$\sigma = D\varepsilon, \quad (8)$$

где матрица D размером 6×6 зависит только от свойств материала, из которого состоит рассматриваемая ячейка:

$$D = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1 & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & 1 & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}, \quad (9)$$

$$\text{здесь } \lambda = \frac{\nu}{1-\nu}, \quad \mu = \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}.$$

Ортотропные материалы, такие как дерево или однонаправленные композиты, более сложны для анализа, чем изотропные материалы, потому что их свойства зависят от направления. В ортотропных материалах есть 2 или 3 взаимно перпендикулярных оси симметрии, относительно которых свойства материала значительно отличаются — если взять, для примера, дерево, то его свойства вдоль и поперек волокон сильно различаются.

Из-за различных свойств в трех взаимно перпендикулярных направлениях для полного описания ортогонального материала требуется 9 независимых свойств материалов. Модуль упругости отличается для всех трех направлений (E_x , E_y , E_z), аналогично для модулей сдвига (G_{xy} , G_{yz} , G_{xz}) и коэффициентов Пуассона (ν_{xy} , ν_{yz} , ν_{xz}). Формула матрицы, обратной матрицы обобщенного Закона Гука приводится в (10).

$$[D]^{-1} = \begin{bmatrix} 1/E_x & -\nu_{xy}/E_x & -\nu_{xz}/E_x & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{yx}/E_y & 1/E_y & -\nu_{yz}/E_y & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{zx}/E_z & -\nu_{zy}/E_z & 1/E_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{yz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{xz} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

где D^{-1} — матрица обратная матрице обобщенного закона Гука (D); $E = (E_x, E_y, E_z)$ — ортотропный модуль Юнга; $G = (G_{xy}, G_{yz}, G_{xz})$ — ортотропный модуль сдвига; (ν_{xy} , ν_{yz} , ν_{xz}) — ортотропный коэффициент Пуассона.

Всего существует 9 параметров в ортотропном случае.

Минимум функции энергии, достигаемый глобально во всей расчетной области, приводит к тому, что функция энергии минимальна также одновременно и на каждой ячейке расчетной сетки. Принцип минимума функции энергии механической системы позволяет произвести аппроксимацию задачи механики на одной ячейке (см. рис. 1), а на всей расчетной области аппроксимация будет получена

суммированием локальных матриц жесткости по принципу суперпозиции.

Принцип минимума энергии $\mathcal{E}(u) \rightarrow \min$ механической системы приводит к тому, что для нахождения вектора деформации и требуется решить систему линейных алгебраических уравнений (**СЛАУ**):

$$Ku = F,$$

где K — матрица жесткости механической системы, Н/м; F — сила теплового расширения, Н.

Порядок нумерации вектора узловых сил и вектора узловых перемещений:

$$\{F_i\} = \begin{Bmatrix} F_{xi} \\ F_{yi} \\ F_{zi} \end{Bmatrix}, \quad \{u_i\} = \begin{Bmatrix} u_i \\ v_i \\ w_i \end{Bmatrix}. \quad (11)$$

Локальная матрица жесткости K размером 24×24 аналитически вычисляется через интеграл по объему от пятикратного матричного произведения [6]:

$$K = \int_{\theta=-1}^1 \int_{\eta=-1}^1 \int_{\xi=-1}^1 \left\{ \left((A[N])^T D \right) (A[N]) \right\} |J| d\xi d\eta d\theta, \quad (12)$$

а сила F , или правая часть СЛАУ, размером 24×1 аналитически вычисляется через интеграл по объему от четырехкратного матричного произведения

$$F = \int_{\theta=-1}^1 \int_{\eta=-1}^1 \int_{\xi=-1}^1 \left\{ \left((A[N])^T D \right) (\epsilon^t) \right\} |J| d\xi d\eta d\theta, \quad (13)$$

где $|J|$ — определитель матрицы Якоби (J), рассчитываемый согласно следующему матричному произведению:

$$dShape(\xi, \eta, \theta) = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial \xi} & \frac{\partial N_2}{\partial \xi} & \frac{\partial N_3}{\partial \xi} & \frac{\partial N_4}{\partial \xi} & \frac{\partial N_5}{\partial \xi} & \frac{\partial N_6}{\partial \xi} & \frac{\partial N_7}{\partial \xi} & \frac{\partial N_8}{\partial \xi} \\ \frac{\partial N_1}{\partial \eta} & \frac{\partial N_2}{\partial \eta} & \frac{\partial N_3}{\partial \eta} & \frac{\partial N_4}{\partial \eta} & \frac{\partial N_5}{\partial \eta} & \frac{\partial N_6}{\partial \eta} & \frac{\partial N_7}{\partial \eta} & \frac{\partial N_8}{\partial \eta} \\ \frac{\partial N_1}{\partial \theta} & \frac{\partial N_2}{\partial \theta} & \frac{\partial N_3}{\partial \theta} & \frac{\partial N_4}{\partial \theta} & \frac{\partial N_5}{\partial \theta} & \frac{\partial N_6}{\partial \theta} & \frac{\partial N_7}{\partial \theta} & \frac{\partial N_8}{\partial \theta} \end{bmatrix}, \quad (14)$$

$$Coordinates = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -dx & -dy & -dz \\ dx & -dy & -dz \\ -dx & dy & -dz \\ dx & dy & -dz \\ -dx & -dy & dz \\ dx & -dy & dz \\ -dx & dy & dz \\ dx & dy & dz \end{bmatrix}, \quad (15)$$

$$J = dShap \times Coordinates, \quad (16)$$

```

GaussPoint =  $\begin{bmatrix} -1/\sqrt{3} & +1/\sqrt{3} \end{bmatrix}$ ; GaussWeight = [1 1]; iGn = 2;
for i1 = 0: (iGn -1)
    for i2 = 0: (iGn -1)
        for i3 = 0: (iGn -1)
            x* = GaussPoint[i1];
            y* = GaussPoint[i2];
            z* = GaussPoint[i3];
            J = dShape(x*, y*, z*)*Coordinates;
            Auxiliar : = J-1 dShape(x*, y*, z*);
            % Preallocate memory for B-Operator
            B = zeros(6,24);
            % Construct first three rows
            for i=1:3
                for j=0:7
                    B(i,3*j+1+(i-1)) = auxiliar(i,j+1);
                end
            end
            for j=0:7
                % Construct fourth row
                B(4,3*j+1) = auxiliar(2,j+1);
                B(4,3*j+2) = auxiliar(1,j+1);
                % Construct fifth row
                B(5,3*j+3) = auxiliar(2,j+1);
                B(5,3*j+2) = auxiliar(3,j+1);
                % Construct sixth row
                B(6,3*j+1) = auxiliar(3,j+1);
                B(6,3*j+3) = auxiliar(1,j+1);
            end
        end
    end
double weight= GaussWeight[i1]* GaussWeight[i2]*GaussWeight[i3];
    % Add to stiffness matrix
    K = K + weight*BT*D*B*det(J);
    % вектор силы хранится в вершинах кубической ячейки
    F = F+ weight*BT*D**det(J);
end; end; end

```

Матрица жесткости K и вектор силы F теплового расширения вычисляются по алгоритму, представленному на рис. 3.

Локальная матрица жесткости для конечного элемента в форме гексаэдра имеет размер 24×24 ,

алгебраическим многосеточным методом PMIS со сглаживателем ilu6 и выше [8].

Критерий максимального напряжения по Мизесу основывается на теории Мизес—Хенки (Mises—Hencky):

$$\sigma_{vonMises} = \sqrt{0,5 \left[(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_x - \sigma_z)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2) \right]}, \quad (17)$$

размерность каждого элемента матрицы жесткости K — Н/м. Локальный вектор силы F имеет размер 24 и измеряется в Н.

Систему уравнений $Ku = F$ с матрицей жесткости (12) для расчета перемещений узлов исследуемого образца — u под воздействием заданной силы F (13) нужно дополнить граничными условиями — в некоторых узлах расчетной сетки некоторые узловые смещения требуется зафиксировать равными нулю. Для решения задачи линейной алгебры $Ku = F$ использовался алгоритм BiCGStab для несимметричных матриц, предобусловленный

где σ — напряжение, Па.

Более подробно описание способа решения расчета механического напряжения в трехмерных твердотельных конструкциях представлено в [9—18].

Детали программной реализации

Поле температур необходимое для тепломеханического расчета находилось с помощью решения уравнения теплопередачи методом контрольного объема. Система линейных алгебраических урав-

Рис. 3. Алгоритм расчета матрицы жесткости K и силы теплового расширения F : K — механическая матрица жесткости; D — матрица механических свойств материала; B^T — транспонированная матрица B ; $\det(J)$ — скаляр, определитель матрицы Якоби; ϵ^t — тепловая деформация

Fig. 3. Algorithm for calculating the stiffness matrix K and thermal expansion forces F : K is the mechanical stiffness matrix; D is the matrix of mechanical properties of the material; B^T is the transposed matrix B ; $\det(J)$ is a scalar determinant of the Jacobi matrix; ϵ^t is the thermal deformation

нений как для теплопередачи, так и для механики решались алгоритмом BiCGStab + ilu(4) до значения невязки 10^{-10} .

Механическая часть считалась более чем на порядок дольше тепловой.

Постановка задач и результаты

Для проверки работоспособности программы и демонстрации ее возможностей рассматриваются три тепломеханические задачи:

1) механическое проектирование и анализ гальванического покрытия медной пленкой подложки из нитрида алюминия AlN при термической обработке;

2) тепловая деформация керамических плат согласования мощных кремниевых LDMOS-транзисторов;

3) моделирование механических деформаций апертуры.

Рассмотрим эти задачи подробнее.

Первая задача. Пластина из нитрида алюминия толщиной 370 мкм с медным покрытием толщиной 30 мкм имеет размеры в плане 30×30 мм². Температура нулевой деформации равна 105 °С. Фиксация смещений производится аналогично постановке классической задачи Кирша. То есть модель состоит из четверти пластины и пластина расположена при $x > 0$ и $z > 0$. Нормаль к пластине совпадает с осью Oy.

На границе $x = 0, z > 0$ — горизонтальное смещение равно нулю $u_x = 0$; на границе $x > 0, z = 0$ — смещение равно нулю $u_z = 0$. Остальные границы свободны от фиксации (рис. 4 и 5).

Механические свойства материалов, используемые в расчете, представлены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Механические свойства материалов Mechanical properties of materials

Материал	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона	КТЛР, 10^{-6} K^{-1}
AlN	340	0,25	4,3
Медь	114	0,34	16,5

Результаты моделирования деформации пластины AlN с медным покрытием при различных температурах сведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2 / Table 2

Максимальное смещение и максимальное напряжение по Мизесу Maximum displacement and maximum von Mises stress

$t, ^\circ\text{C}$	Максимальное смещение, мкм		Максимальное напряжение по Мизесу, МПа	
	AlN	Медь	AlN	Медь
25	10,0	10,1	151,8	163,0
60	5,8	5,8	86,6	92,2
155	6,4	6,4	95,9	102,2
245	17,9	17,9	268,5	286,2
205	12,8	12,8	192	204
80	3,2	3,2	48	51,1

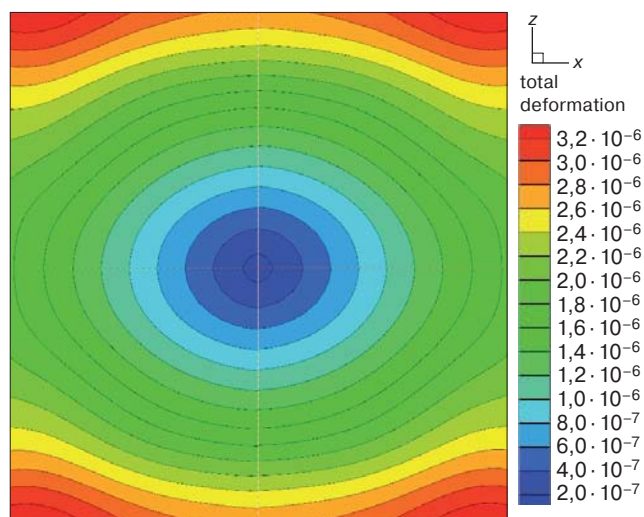


Рис. 4. Смещение AlN пластины при перепаде температур +25 °С

Fig. 4. Displacement of the AlN plate at a temperature difference of +25 °C

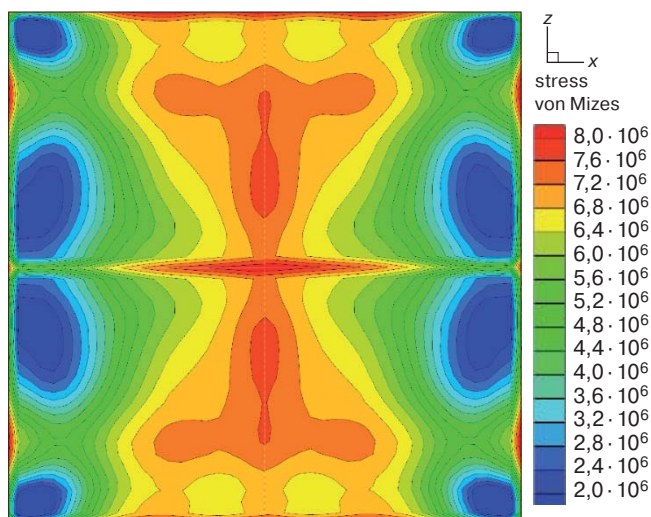


Рис. 5. Напряжение по Мизесу AlN пластины при перепаде температур +25 °С

Fig. 5 Mises stress of AlN plate at a temperature difference of +25 °C

Таблица 3 / Table 3

Влияние толщины медной пленки на смещение и напряжение по Мизесу при $\Delta t = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
Effect of copper film thickness on displacement and von Mises stress at $\Delta t = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$

h_{Cu} , мкм	Максимальное смещение, мкм		Максимальное напряжение по Мизесу, МПа	
	AlN	Медь	AlN	Медь
Край меди располагается вровень с краем AlN				
30	0,128	0,128	1,92	2,04
50	0,129	0,130	2,086	2,092
100	0,126	0,129	2,046	2,014
200	0,138	0,146	2,586	1,867
300	0,161	0,169	2,927	1,820
Край меди отстоит на 3 мм от края AlN				
30	0,158	0,105	1,875	2,132
50	0,154	0,106	1,706	2,069
100	0,151	0,109	2,117	2,094
200	0,164	0,122	2,474	2,182
300	0,172	0,130	3,249	2,471

Вторая задача. Тепловая деформация керамических плат согласования мощных кремниевых LDMOS–транзисторов.

Изображение рассчитываемой компьютерной модели приведено на рис. 6.

Основания всех шести стальных винтов неподвижно зафиксированы: четыре винта по краям медного основания и два по центру. Остальные стальные винты скрепляют МД40 держатель и медное основание. В табл. 4 и 5 представлены механические свойства материалов и максимальные смещения и напряжения по фон Мизесу.

Предел прочности на изгиб составляет 450 МПа.

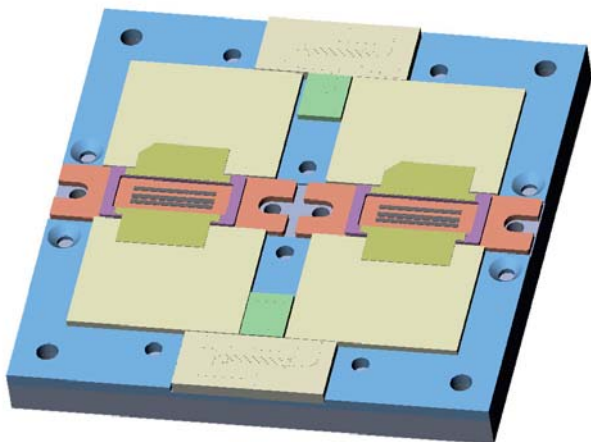


Рис. 6. Изображение рассчитываемой модели
Fig. 6. Image of the calculated model

Таблица 4 / Table 4

Механические свойства используемых материалов
Mechanical properties of the materials used

Материал	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона	КЛТР, $10^{-6}\text{ }1/\text{K}$
Поликор	340	0,22	7,8
Припой ПОС	12	0,24	27,5
МД40	195	0,32	8,65
Медь	114	0,34	16,5
Сталь	200	0,26	24,6

Таблица 5 / Table 5

Сводная таблица максимальных смещений и максимальных напряжений по фон Мизесу
Summary table of maximum displacements and maximum stresses according to von Mises

Тем- пера- тура, °C	Макси- мальное переме- щение, мкм	Эквивалентное напряжение фон Мизес, МПа			
		Поликор	ПОС	МД40	Медь
Толщина поликора = 2 мм					
120	52,9	691	365	790	2458
100	42,3	553,4	292	632	1966
80	31,7	415	219	474	1475
65	23,8	311,7	164,5	356	1106
40	10,6	139	73,1	158,1	491,3
0	10,03	131,6	69,4	150,2	466,8
−20	21,1	277	146,1	316,2	983
−40	31,7	415	219	474	1475
−65	44,9	588	310,2	672	2089
Толщина поликора = 1 мм					
120	53,3	568	302,9	650	2473
100	42,7	454	242	520	1978
80	32	341	182	390	1484
65	24	255,9	136,5	292,4	1112
40	10,64	113	60,6	130,1	494,7
0	10,1	108	57,7	123,4	469,6
−20	21,3	227,5	121,4	260	988,7
−40	31,99	341	181,7	390	1484
−65	45,32	482,7	257,4	552	2102
Толщина поликора = 0,5 мм					
120	53,8	449	234	517,3	2486
100	43,0	358	186	414	1989
80	32,3	268,1	140,6	310,2	1492
65	24,2	201	104	232,6	1119
40	10,7	90,4	47,2	103,7	497
0	10,2	85,87	44	98,5	472
−20	21,5	178,7	93	206,8	995
−40	32,3	268,0	140,6	310,3	1492
−65	45,7	382	199	440	2114

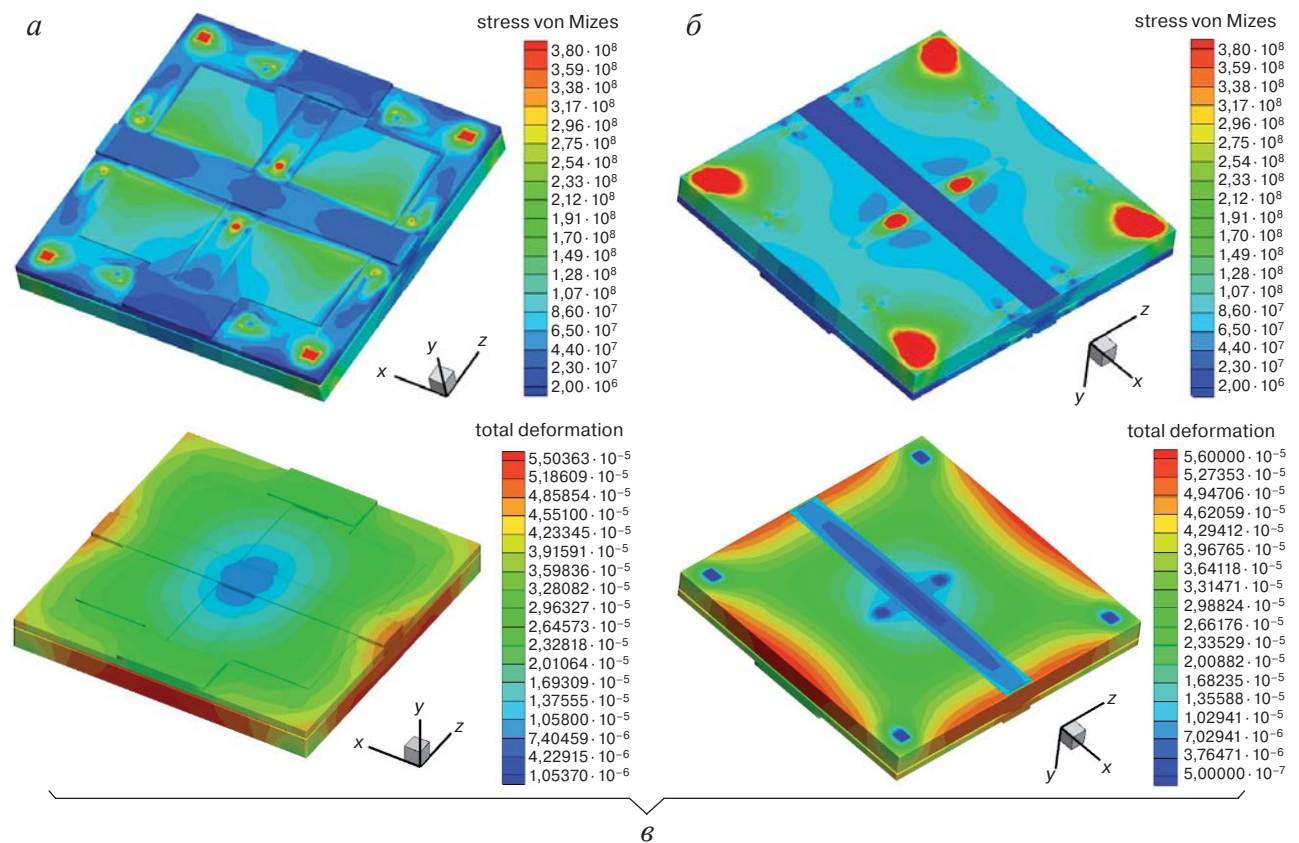


Рис. 7. Результаты моделирования: а — напряжение по Мизесу, Па, при температуре $+120^\circ\text{C}$, толщина поликора = 0,5 мм, с припоем ПОС = 25 мкм под поликором, толщина меди = 5 мм (вид сверху); б — напряжение по Мизесу, Па, при температуре $+120^\circ\text{C}$, толщина поликора = 0,5 мм, с припоем ПОС = 25 мкм под поликором, толщина меди = 5 мм (вид снизу); в — смещение, м, при температуре $+120^\circ\text{C}$, толщина поликора = 0,5 мм, с припоем ПОС = 25 мкм под поликором, толщина меди = 5 мм

Fig. 7. Simulation results: (a) von Mises stress, Pa, at temperature of 120°C , polychorus thickness = 0.5 mm, with POS solder = 25 μm under polychorus, copper thickness = 5 mm (top view); (б) Mises stress, Pa, at temperature of 120°C , polychorus thickness of 0.5 mm, with POS solder = 25 μm under polychorus, copper thickness = 5 mm (bottom view); (в) displacement, m, at temperature of 120°C , polychorus thickness of 0.5 mm, with POS solder = 25 μm under polychorus, copper thickness = 5 mm

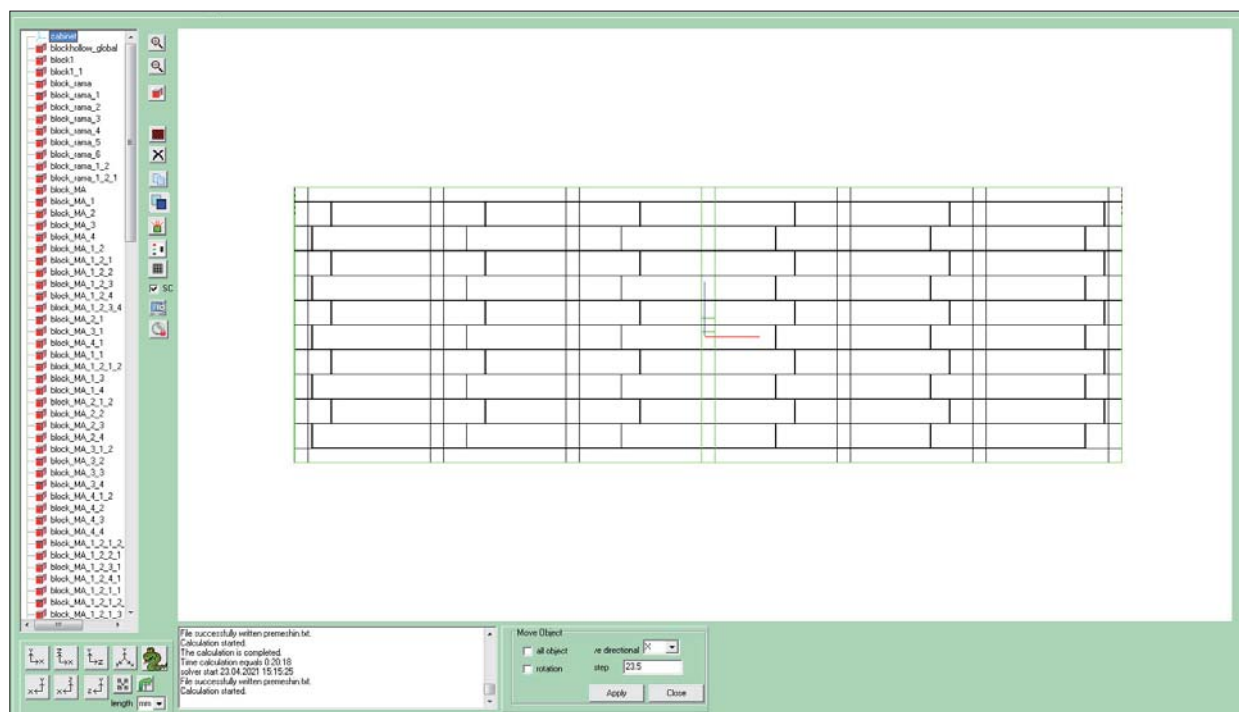


Рис. 8. Симметричная модель со щелями

Fig. 8. Symmetrical model with slots

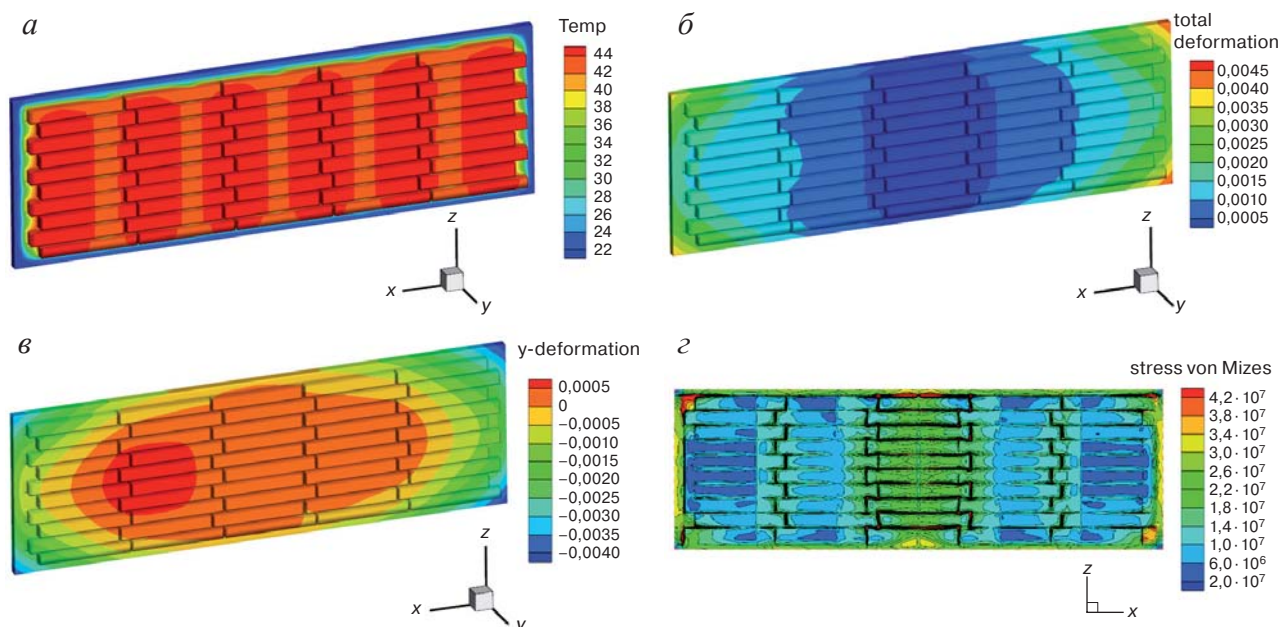


Рис. 9. Результаты моделирования: а — перепад температур = +25 °С; б — модуль смещения, м (перепад температур = +25 °С); в — нормальное смещение, м (перепад температур = +25 °С); г — напряжение по Мизесу, Па (перепад температур = +25 °С)

Fig. 9. Simulation results: (a) temperature difference = +25 °C; (б) displacement modulus, m (temperature difference = +25 °C); (в) normal displacement, m (temperature difference = +25 °C); (г) von Mises stress, Pa (temperature difference = +25 °C)

Третья задача. Моделирование механических деформаций апертуры.

Расчетная модель из алюминия представлена на рис. 7 и 8.

Модель состоит из рамы сечения $100 \times 100 \text{ мм}^2$, двух листов по 10 мм каждый; 50 модулей, расположенных в 10 рядов по 5 штук в ряду со щелями между модулями. Модули выполнены из алюминиевых параллелепипедов. Размер (основания) изделия $6 \times 1,8 \text{ м}^2$. Центр основания закреплен. Результаты моделирования представлены на рис. 9.

Заключение

Проведен анализ существующих алгоритмов, используемых в многосеточном методе решения СЛАУ. На основе анализа методов решения СЛАУ

с использованием многосеточного принципа разработана программа на языке C/C++, предназначенная для расчета тепловой деформации твердотельных конструкций в трехмерной постановке. Тестирование программы проводилось на примере решения трех задач: 1) механическое проектирование и анализ гальванического покрытия медной пленкой подложки из нитрида алюминия AlN при термической обработке; 2) тепловая деформация керамических плат согласования мощных кремниевых LDMOS-транзисторов; 3) моделирование механических деформаций апертуры. На основе тестирования программы сделан вывод о том, что программа выдает верифицированные данные с использованием многосеточного метода решения СЛАУ в вышеуказанных задачах.

Библиографический список / References

1. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ (РФ) № 2019614711. Золотарев А.А., Иванов К.А. Программа расчета напряженно-деформированного состояния металломатричного композита ([aliceflowv0_32]) Заявл.: 02.04.2019, зарегистр.: 10.04.2019.

Certificate of registration of the computer program (Ru) No. 2019614711. Zolotarev A.A., Ivanov K.A. The program for calculating the stress-strain state of a metal matrix composite ([aliceflowv0_32]). Appl.: 04.02.2019, reg.: 04.10.2019. (In Russ.)

2. Lin C.H., Huang P.S., Tsai M.Y., Wu C.T., Hu S.C. Mechanical design and analysis of direct plated copper film on AlN substrates for thermal reliability in high power module applications. *Inter. conf. on electronics packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC)*. Kyoto,

Japan; 2015. P. 185—188. <https://doi.org/10.1109/ICEP-IAAC.2015.7111025>.

3. Выписка из технических условий ТУ 23.43.10-003-34576770-2017. Керамические подложки ВК96-ДН (содержание Al_2O_3 не менее 96%). Технические условия (ТУ) 23.43.10-003-34576770-2017. Керамические подложки ВК96-ДН (содержание Al_2O_3 не менее 96%).

Specifications (TU) 23.43.10-003-34576770-2017. Ceramic substrates VK96-DN (Al_2O_3 content not less than 96%). (In Russ.)

4. Прилуцкий А.А., Сидорчук Е.А., Петров А.С. Моделирование механических деформаций апертуры и анализ их влияния на диаграмму направленности АФАР космических аппаратов. *Вестник НПО им. С.А. Лавочкина*. 2017; (4(38)): 160—170.

Prilutskiy A.A., Sidorchuk E.A., Petrov A.S. Modeling of aperture mechanical deformation influence on array factor of space-based active phase ARRAY antenna. *Vestnik NPO im. S.A. Lavochkina*. 2017; (4(38)): 160—170. (In Russ.)

5. Тимошенко С.П. Соппротивление материалов. В 2-х т. Т. 1. Элементарная теория и задачи. М.: Физматгиз; 1965. 360 с.

Timoshenko S. Strength of materials. In 2 vol. Vol. 1. Elementary theory and problems. Princeton a. o., Van Nostrand; 1965. 360 p. (Russ. Transl.: Soprotivlenie materialov. In 2 vol. Vol. 1. Elementarnaya teoriya i zadachi. Moscow: Fizmatgiz; 1965. 360 p.)

6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. В 10 т. Т. 7. Упругости Ландау, Лифшиц М.: Физматлит; 2003. 264 с.

Landau L.D., Lifshitz E.M. Theory of elasticity. In 10 vol. Vol. 7. Elasticities Landau, Lifshitz Moscow: Fizmatlit; 2003. 264 p. (In Russ.)

7. Сидоров В.Н., Вершинин В.В. Метод конечных элементов в расчете сооружений: теория, алгоритм, примеры расчетов в программном комплексе SIMULIA Abaqus M.: ACB; 2015. 288 с.

Sidorov V.N., Vershinin V.V. Finite element method in the calculation of structures: theory, algorithm, examples of calculations in the SIMULIA Abaqus software package. Moscow: ACB; 2015. 288 p. (In Russ.)

8. Золотарев А.А., Иванов К.А. Анализ деформации корпуса из металломатричного композита AlSiC при самонагреве мощного полевого транзистора с барьером Шоттки. *Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы*. 2017; (2(245)): 39—47.

Zolotarev A.A., Ivanov K.A. Analysis of the deformation of a housing made of a metal-matrix AlSiC composite during self-heating of a high-power field-effect transistor with a Schottky barrier. *Elektronnaya tekhnika. Seriya 2. Poluprovodnikovye pribory*. 2017; (2(245)): 39—47. (In Russ.)

9. Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов. Пер. с англ. М.: Мир; 1979. 392 с.

Segerlind L.J. Applied finite element analysis. New York etc., 1976. 392 p. (Russ. Transl.: Segerlind L.J. Prime-nenie metoda konechnykh elementov. Moscow: Mir; 1979. 392 p.)

10. Brandt A., McCormick S.F., Ruge J.W. Algebraic multigrid (AMG) for sparse matrix equations. Cambridge; Cambridge University Press; 1984. 284 p.

11. De Sterck H., Yang U.M., Heys J.J. Reducing complexity in parallel algebraic multigrid preconditioners. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*. 2006; 27(4): 1019—1039. <https://doi.org/10.1137/040615729>

12. De Sterck H., Falgout R.D., Nolting J., Yang U.M. Distance-two interpolation for parallel algebraic multigrid, submitted to numerical linear algebra with application. Technical report UCRL-JRNL-230844. 10 May 2007; 2007. 24 p.

13. Henson V.E., Yang U.M. BoomerAMG: a parallel algebraic multigrid solver and preconditioner. *Applied Numerical Mathematics*. 2002; 41: 155—177.

14. Ruge J.W., Stueben K. Algebraic multigrid (AMG). In: McCormick S.F. (ed.) *Multigrid methods. Vol. 3. Frontiers in applied mathematics*. Philadelphia: SIAM; 1987. P. 73—130. <https://doi.org/10.1137/1.9781611971057.ch4>

15. Segal M., Akeley K. The OpenGL graphics system: A specification (Version 1.0). 1994. 163 p. https://www.cs.uaf.edu/2006/fall/cs381/ref/opengl_1.4.pdf

16. Роджерс Д. Алгоритмические основы машинной графики. Пер. с англ. М.: Мир; 1989. 503 с.

Rogers D.F. Procedural elements for computer graphics. N.Y.: McGraw-Hill; 1985. 503 p. (Russ. Transl.: Rogers D.F. Algoritmicheskie osnovy mashinnoi grafiki. Moscow: Mir; 1989. 503 p.)

17. Demidov D. AMGCL: An efficient, flexible, and extensible algebraic multigrid implementation. *Lobachevskii Journal of Mathematics*. 2019; 40(5): 535—546. <https://doi.org/10.1134/S1995080219050056>

18. Жуков В.Т., Новикова Н.Д., Феодоритова О.Б. Чебышевские итерации с адаптивным уточнением нижней границы спектра матрицы. М.: ИПИМ им. М. В. Келдыша РАН; 2018. 32 с.

Zhukov V.T., Novikova N.D., Feodoritova O.B. Chebyshev iterations with adaptive refinement of the lower bound of the matrix spectrum. Moscow: IPM im. M.V. Keldysha RAN; 2018. 32 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Иванов Кирилл Андреевич — инженер-электроник 1 категории, АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация; e-mail: ivanov_ka@pulsarnpp.ru

Kirill A. Ivanov — Electronics Engineer, 1st Category, JSC “S&PE “Pulsar”, 27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation; e-mail: ivanov_ka@pulsarnpp.ru

Каевицер Екатерина Владиленовна — начальник лаборатории перспективных научных исследований, АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация; доцент кафедры физики, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: kaevitser.ev@misis.ru

Ekaterina V. Kaevitser — Head of the Laboratory for Advanced Scientific Research, JSC “S&PE “Pulsar”, 27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation; Associate Professor, Department of Physics, National University of Science and Technology “MISIS”, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: kaevitser.ev@misis.ru

Золотарев Алексей Алексеевич — доцент кафедры нанoeлектроники, МИРЭА – Российский технологический университет, просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Российская Федерация; e-mail: zolotarev@mirea.ru

Alexey A. Zolotarev — Associate Professor of the Department of Nanoelectronics, MIREA – Russian Technological University, 78 Vernadsky Ave, Moscow 119454, Russian Federation; e-mail: zolotarev@mirea.ru

Поступила в редакцию 27.07.2023; поступила после доработки 10.08.2023; принята к публикации 06.09.2023
Received 27 July 2023; Revised 10 August 2023; Accepted 6 September 2023

* * *

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ /
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 4. С. 320—331.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202310.562

УДК 621.315.592:548.73

**Влияние термообработки на структуру
и механические свойства кристаллов диоксида циркония,
частично стабилизированных оксидом самария**

© 2023 г. М. А. Борик¹✉, А. В. Кулебякин¹, Е. Е. Ломонова¹,
Ф. О. Милович¹, В. А. Мызина¹, П. А. Рябочкина², Н. В. Сидорова²,
Н. Ю. Табачкова¹, А. С. Числов¹

¹ *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация*

² *Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарёва, ул. Большевикская, д. 68, Саранск, 430005, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: boric@lst.gpi.ru

Аннотация. Проведено исследование влияния высокотемпературной термообработки в разных средах на фазовый состав, микротвердость и вязкость разрушения кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $x = 0,02 \div 0,06$. Кристаллы выращены методом кристаллизации из расплава в холодном контейнере. Термообработку кристаллов проводили при температуре 1600 °С в течение 2 ч на воздухе и в вакууме. Исследования фазового состава выполнены методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что катионы самария входят в решетку ZrO_2 преимущественно в трехвалентном зарядовом состоянии и не меняют своего зарядового состояния после отжига на воздухе и в вакууме. Изменение фазового состава после отжига наблюдали во всех кристаллах, кроме состава $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$. После отжига на воздухе и в вакууме кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $0,002 \leq x \leq 0,05$ содержали моноклинную фазу. В кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ присутствовали две тетрагональные фазы t и t' с разной степенью тетрагональности. После отжига кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ на воздухе и в вакууме изменение параметров решетки фаз t и t' имеет разнонаправленный характер, что приводит к увеличению степени тетрагональности t -фазы и уменьшению степени тетрагональности t' -фазы. Изменение микротвердости и вязкости разрушения кристаллов связано с изменениями фазового состава кристаллов после отжига и зависит от концентрации Sm_2O_3 в твердых растворах. Образование моноклинной фазы в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $0,037 \leq x \leq 0,05$ обуславливает существенное уменьшение значений микротвердости и вязкости разрушения кристаллов. Для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ отжиг приводит к более эффективному действию механизмов упрочнения и, таким образом, к увеличению вязкости разрушения. Показано, что для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ отжиг на воздухе и в вакууме приводит к увеличению значений вязкости разрушения кристаллов в 1,5 раза по сравнению с ротовыми кристаллами.

Ключевые слова: Диоксид циркония, $\text{ZrO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$, рост кристаллов, микротвердость, вязкость разрушения, оптическая спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22–29–01220.

© 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.

Для цитирования: Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Рябочкина П.А., Сидорова Н.В., Табачкова Н.Ю., Числов А.С. Влияние термообработки на структуру и механические свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированных оксидом самария. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(4): 320—331. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202310.562>

Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties of zirconium dioxide crystals partially stabilized by samarium oxide

M. A. Borik¹✉, A. V. Kulebyakin¹, E. E. Lomonova¹, F. O. Milovich¹, V. A. Myzina¹, P. A. Ryabochkina², N. V. Sidorova², N. Yu. Tabachkova¹, A. S. Chislov¹

¹ *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation*

² *National Research Ogarev Mordovia State University,
68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Russian Federation*

✉ Corresponding author: boric@lst.gpi.ru

Abstract. The effect of high-temperature treatment in different media on the phase composition, microhardness and fracture toughness of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ crystals with $x = 0.02 \div 0.06$ has been studied. The crystals have been grown using direction melt crystallization in a cold skull. The crystals have been heat treated at 1600 °C for 2 h in air and in vacuum. The phase composition of the crystals has been studied using X-ray diffraction and Raman scattering. We show that samarium cations enter the ZrO_2 lattice mainly in a trivalent charge state and do not change their charge after air or vacuum annealing. The as-annealed phase composition has changed in all the test crystals except for the $(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.06}$ composition. After air or vacuum annealing the $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ crystals with $0.002 \leq x \leq 0.05$ contain a monoclinic phase. The $(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.06}$ crystals contain two tetragonal phases (t and t') with different tetragonality degrees. After air or vacuum annealing of the $(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.06}$ crystals the lattice parameters of the t and t' phases change in opposite manners, suggesting that the tetragonality degree of the t phase increases whereas the tetragonality degree of the t' phase decreases. The microhardness and fracture toughness of the as-annealed crystals depend on the Sm_2O_3 concentration in the solid solutions. The formation of the monoclinic phase in the $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ crystals with $0.037 \leq x \leq 0.05$ significantly reduces the microhardness and fracture toughness of the crystals. Annealing of the $(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.06}$ crystals triggers more efficient hardening mechanisms and thus increases the fracture toughness of the crystals. We show that air or vacuum annealing of the $(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.06}$ crystals increases the fracture toughness of the crystals by 1.5 times as compared with that of the as-grown crystals.

Keyword: zirconia, $\text{ZrO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$, crystal growth, microhardness, fracture toughness, optical spectroscopy, Raman scattering

Acknowledgments: The work was financially supported by Russian Science Foundation Grant No. 22–29–01220.

For citation: Borik M.A., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Tabachkova N.Yu., Chislov A.S. Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties of zirconium dioxide crystals partially stabilized by samarium oxide. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 320—331. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202310.562>

Введение

Материалы на основе диоксида циркония отличаются хорошими механическими и теплоизолирующими свойствами в сочетании с высокой химической инертностью, что обеспечивает им широкое применение в высокотемпературной технике [1—3]. Высокие механические характеристики тетрагональных твердых растворов на основе диоксида циркония обусловлены, главным образом, трансформационным механизмом упрочнения. Этот механизм связан с возможностью перехода тетрагональной фазы в моноклинную. Вызванный напряжениями фазовый переход поглощает энергию напряжений и останавливает распространение возникающих микротрещин. Однако та же самая тетрагональная фаза ограничивает максимальную температуру эксплуатации материалов на основе диоксида циркония, так как во время высокотемпературного воздействия может произойти нежелательное превращение тетрагональной фазы в моноклинную в объеме материала. К материалам, испытывающим термоциклирование и работающим в условиях повышенных температур, предъявляются требования высокой стабильности теплофизических и механических характеристик, которая необходима для их долговечности. Прогресс современной высокотемпературной техники выдвигает требования к расширению рабочего температурного диапазона. Поэтому продолжается поиск новых термобарьерных материалов, главным образом, в двух направлениях. Во-первых, это использование материалов, альтернативных диоксиду циркония [4, 5], а во-вторых — стабилизация тетрагональных или кубических фаз диоксида циркония с помощью или одного оксида, альтернативного оксиду иттрия, или сочетания нескольких оксидов редкоземельных элементов [6—10]. Диоксид циркония обладает существенной изоморфной емкостью и позволяет введение в него широкого спектра примесей редкоземельных, щелочноземельных и переходных элементов [11—13]. Введение нескольких легирующих оксидов используют как для модификации физико-химических свойств твердых растворов на основе диоксида циркония, так и для повышения их фазовой устойчивости.

Большое число работ посвящено изучению зависимости фазового состава, структуры, механических и теплофизических характеристик от состава, условий получения и термообработки твердых растворов ZrO_2 — Y_2O_3 [14—17]. Однако существуют также работы, посвященные влиянию отжига на структуру и свойства твердых растворов на основе циркония на базе ZrO_2 , стабилизированных другими оксидами [18—20].

При увеличении радиуса катиона стабилизирующего оксида повышается температура фазово-

го перехода из высокотемпературной кубической фазы в двухфазную область, согласно фазовым диаграммам « ZrO_2 — стабилизирующий оксид». С этой точки зрения получение кристаллов с преобладанием тетрагональной фазы, которая не испытывает превращение в моноклинную фазу, возможно при использовании стабилизирующих оксидов с большими ионными радиусами катиона, чем у Y^{3+} . Трехвалентный катион самария имеет ионный радиус, больший, чем у катионов гадолиния и иттрия. В работе [21] показано, что тетрагональные твердые растворы на основе ZrO_2 , стабилизированные Sm_2O_3 , обладают более высокой вязкостью разрушения, чем твердые растворы ZrO_2 , стабилизированные Y_2O_3 . Исследование влияния термического отжига на высокотемпературную стабильность структуры и механических характеристик твердых растворов имеет первостепенное значение для практического применения материала, поскольку температура отжига близка к рабочей температуре эксплуатации материала.

Цель работы — изучение влияния высокотемпературного отжига на воздухе и в вакууме на фазовый состав и механические свойства твердых растворов на основе ZrO_2 , частично стабилизированных Sm_2O_3 .

Образцы и методы исследования

Кристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при $x = 0,02 \div 0,06$ выращивали методом направленной кристаллизации расплава в водоохлаждаемом тигле диаметром 100 мм с использованием прямого индукционного нагрева. В качестве источника питания применяли высокочастотный генератор мощностью 63 кВт и частотой 5,28 МГц. Исходные порошки (содержание основного вещества не менее 99,99 %) предварительно механически перемешивали и загружали в тигель. Масса загрузки составляла 4,5—5 кг. Для иницирования процесса плавления использовали металлический цирконий. Кристаллизацию расплава проводили путем выведения тигля из зоны нагрева со скоростью 10 мм/ч. Поперечное сечение и длина выращенных кристаллов составляли от 5 до 20 мм и от 30 до 40 мм соответственно.

Термообработку кристаллов проводили при температуре 1600 °С на воздухе и в вакууме. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Погрешность измерения составляла 0,1 %.

Исследование фазового состава выполняли методом рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии с использованием дифрактометра Bruker D8 и микроскоп-спектрометра Renishaw in Via соответственно. Для проведения исследований из центральной части кристаллов



Рис. 1. Изображение кристаллов 3,7SmSZ до (а) и после термообработки кристаллов на воздухе (б) и в вакууме (в)
 Fig. 1. Appearance of 3.7SmSZ crystals (a) before and after (б) air and (в) vacuum annealing

вырезали пластины. Кристаллы, выращенные из расплава методом направленной кристаллизации в холодном тигле, не имеют предпочтительного направления роста. Поэтому ориентировку кристаллов уточняли с помощью метода рентгеновской дифрактометрии и затем вырезали пластины перпендикулярно к направлению $\langle 100 \rangle$.

Сравнительный анализ микротвердости и трещиностойкости кристаллов проводили методом индентирования на плоскости $\{001\}$ при разных поворотах образца в своей плоскости. Для исследования использовали микротвердомеры DM 8 В AUTO с индентором Виккерса (максимальная нагрузка 20 Н) и Wolpert Hardness Tester 930 с минимальной нагрузкой 50 Н. После резки образцов осуществляли химико-механическую полировку поверхности для удаления нарушенного поверхностного слоя. Обработку проводили композициями нанометровых аморфных частиц кремнезема. После обработки шероховатость рельефа составляла 0,3—0,5 нм. Поверхность после обработки не имела микро- и нанопор, была ровной и гладкой.

Значение трещиностойкости K_{Ic} рассчитывали по формуле [22]

$$K_{Ic} = 0,035(L/a)^{-1/2}(CE/H)^{2/5}Ha^{1/2}C^{-1}, \quad (1)$$

где K_{Ic} — коэффициент интенсивности напряжений, МПа/м²; L — длина радиальной трещины, м; a — полуширина отпечатка, м; C — *constraint factor* ($=3$); E — модуль Юнга, Па; H — микротвердость, Па.

Для расчета значений K_{Ic} использовали радиальные трещины вокруг отпечатка, длина которых соответствовала критерию ($0,25 \leq l/a \leq 2,5$).

Результаты и их обсуждение

Исследование устойчивости структуры и механических характеристик к высокотемпературной термообработке проводили в разных средах для

кристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при $x = 0,02, 0,028, 0,032, 0,037, 0,04, 0,05$ и $0,06$. Ниже составы кристаллов обозначены как $xSmSZ$, где x — концентрация стабилизирующего оксида Sm_2O_3 в % (мол.). На рис. 1 представлены изображения кристаллов 3,7SmSZ до и после термообработки на воздухе и в вакууме. Кристаллы других составов имели аналогичный внешний вид.

После отжига на воздухе цвет кристаллов не изменился, а отжиг в вакууме приводил к почернению кристаллов. Темная окраска кристаллов связана с нестехиометрическими вакансиями, образование которых при отжиге кристаллов в вакууме приводит к появлению полосы поглощения в видимой области спектра. Отжиг кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ всех составов, кроме 6SmSZ, как на воздухе, так и в вакууме обусловил заметные изменения их поверхности.

Изменение морфологии поверхности кристаллов наблюдали в оптическом микроскопе. На рис. 2 приведено изображение поверхности кристаллов 3,7SmSZ и 6SmSZ до и после отжига на воздухе и в вакууме.

Поверхность ростовых кристаллов 3,7SmSZ гладкая и однородная. Отжиг кристаллов 3,7SmSZ на воздухе и в вакууме приводит к появлению рельефа на поверхности кристаллов. При этом рельеф на поверхности кристаллов после отжига в вакууме более заметен и состоит из более крупных элементов структуры. Подобные изменения морфологии поверхности наблюдали также для кристаллов 4SmSZ и 5SmSZ. Поверхность кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при $x < 0,037$ и до отжига выглядела неоднородной. Отжиг таких кристаллов привел к увеличению шероховатости поверхности и количества микротрещин. Только для кристаллов 6SmSZ изменений морфологии поверхности после отжига не наблюдали. До и после отжига поверхность кристаллов 6SmSZ выглядела гладкой и однородной.

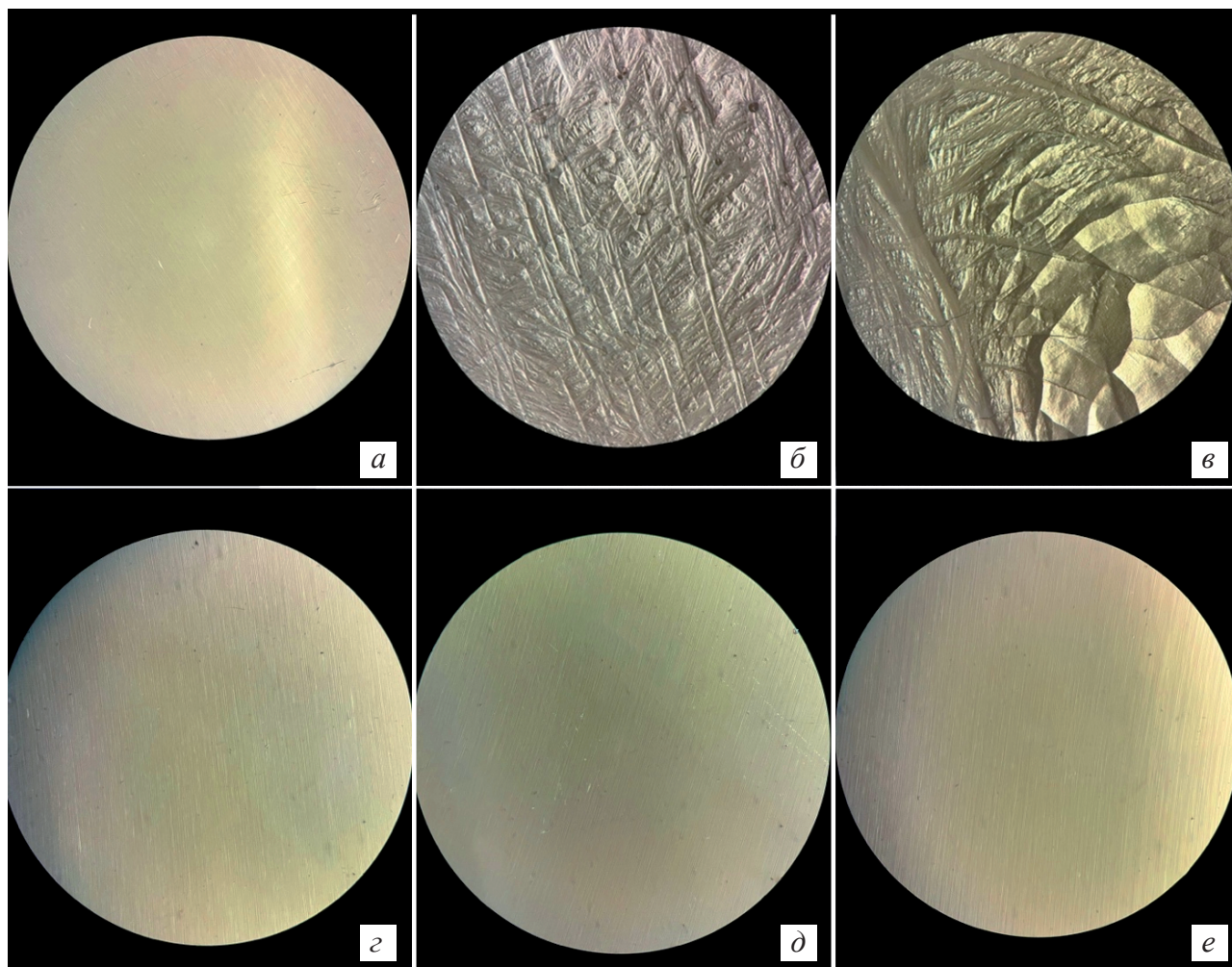


Рис. 2. Изображение поверхности кристаллов 3,7SmSZ (а—в) и 6SmSZ (г—е) до (а, г) и после отжига на воздухе (б, д) и в вакууме (в, е)

Fig. 2. Surface images of (a–v) 3.7SmSZ and (г–е) 6SmSZ crystals (a, г) before and after (б, д) air and (в, е) vacuum annealing

Исследование фазового состава кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ показало, что отжиг на воздухе и в вакууме привел к образованию моноклинной фазы в кристаллах 3,7SmSZ, 4SmSZ и 5SmSZ и к увеличению содержания моноклинной фазы в кристаллах 3,2SmSZ. На рис. 3 в качестве примера приведена рентгеновская дифрактограмма от кристалла 3,7SmSZ после отжига на воздухе.

Тетрагональная структура кристаллов 6SmSZ после отжига на воздухе и в вакууме сохранилась. Но отжиг привел к изменению параметров решетки и, следовательно, к изменению степени тетрагональности фаз. Количественное содержание фаз практически не изменилось. В табл. 1 приведены данные о фазовом составе, параметрах решетки и степени тетрагональности для кристаллов 6SmSZ до и после термообработки.

Таблица 1 / Table 1

Фазовый состав, параметры решетки и степень тетрагональности кристаллов 6SmSZ до и после отжига

Phase compositions, lattice parameters and tetragonality degrees of the 6SmSZ crystals before and after annealing

Образец	Фаза	Количество, % (вес.)	a , нм	c , нм	$c/\sqrt{2}a$
До отжига	t	60 ± 5	0,36073	0,51767	1,0147
	t'	40 ± 5	0,36438	0,51672	1,0028
Отжиг на воздухе	t	64 ± 5	0,36070	0,51769	1,0149
	t'	36 ± 5	0,36443	0,51670	1,0026
Отжиг в вакууме	t	62 ± 5	0,36068	0,51764	1,0148
	t'	38 ± 5	0,36436	0,51659	1,0025

Как следует из данных, представленных в табл. 1, для t -фазы, способной испытывать тетрагонально–моноклинный переход под действием внешних напряжений, после отжига на воздухе параметр решетки a уменьшается, а параметр решетки c увеличивается. Это приводит к увеличению степени тетрагональности t -фазы. Тенденция изменения параметров решетки t' -фазы имеет противоположный характер. После отжига на воздухе увеличивается параметр решетки a и уменьшается параметр решетки c , что обуславливает уменьшение степени тетрагональности t' -фазы после отжига на воздухе. Таким образом, при отжиге кристаллов на воздухе изменение параметров решетки t - и t' -фаз имеет разнонаправленный характер.

Отжиг кристаллов в вакууме приводит к уменьшению параметров решетки кристаллов, что может быть связано с образованием нестехиометрических вакансий. Но степень тетрагональности t -фазы после отжига в вакууме увеличивается, а степень тетрагональности t' -фазы уменьшается по сравнению с исходными выращенными кристаллами до отжига.

Наблюдаемые изменения степени тетрагональности кристаллов после отжига на воздухе и в вакууме свидетельствуют о том, что содержание Sm_2O_3 в t -фазе уменьшается, а в t' -фазе увеличивается, т. е. отжиг кристаллов, находящихся в

двухфазной области составов, приближает систему к более равновесному состоянию. При отжиге в вакууме степень тетрагональности кристаллов меньше, чем при отжиге на воздухе, что может быть связано с дополнительным стабилизирующим действием нестехиометрических вакансий, которые образуются при отжиге в вакууме.

Зарядовое состояние катионов самария в кристаллах после отжига проверяли методом оптической спектроскопии. На рис. 4 приведены спектры люминесценции кристаллов 6SmSZ до и после отжига на воздухе и в вакууме.

В спектрах люминесценции до и после отжига присутствуют линии в зеленой, желтой и красной областях спектра, соответствующие оптическим переходам $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ ионов Sm^{3+} . Линий, характерных для ионов Sm^{2+} , в спектрах люминесценции не наблюдали. Для оксидных кристаллов эти линии могут присутствовать в спектральной области 675–775 нм. Таким образом, можно заключить, что катионы самария входят в решетку ZrO_2 преимущественно в трехвалентном зарядовом состоянии и не меняют своего зарядового состояния после отжига на воздухе и в вакууме.

Сравнение плотности кристаллов до и после отжига показало, что плотность кристаллов после отжига изменяется по-разному и зависит от содержания стабилизирующего Sm_2O_3 (табл. 2).

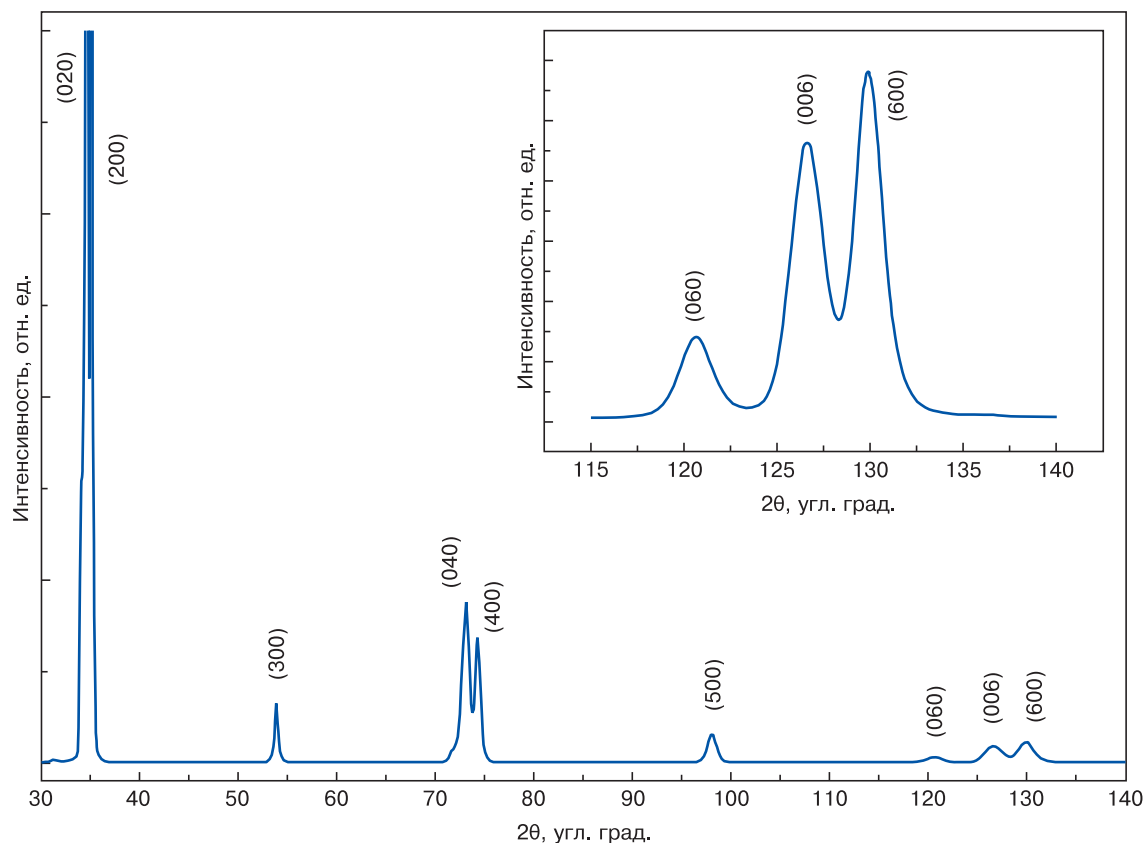


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма от поверхности образца $3,7\text{SmSZ}$ после отжига на воздухе

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of 3.7SmSZ specimen surface after air annealing

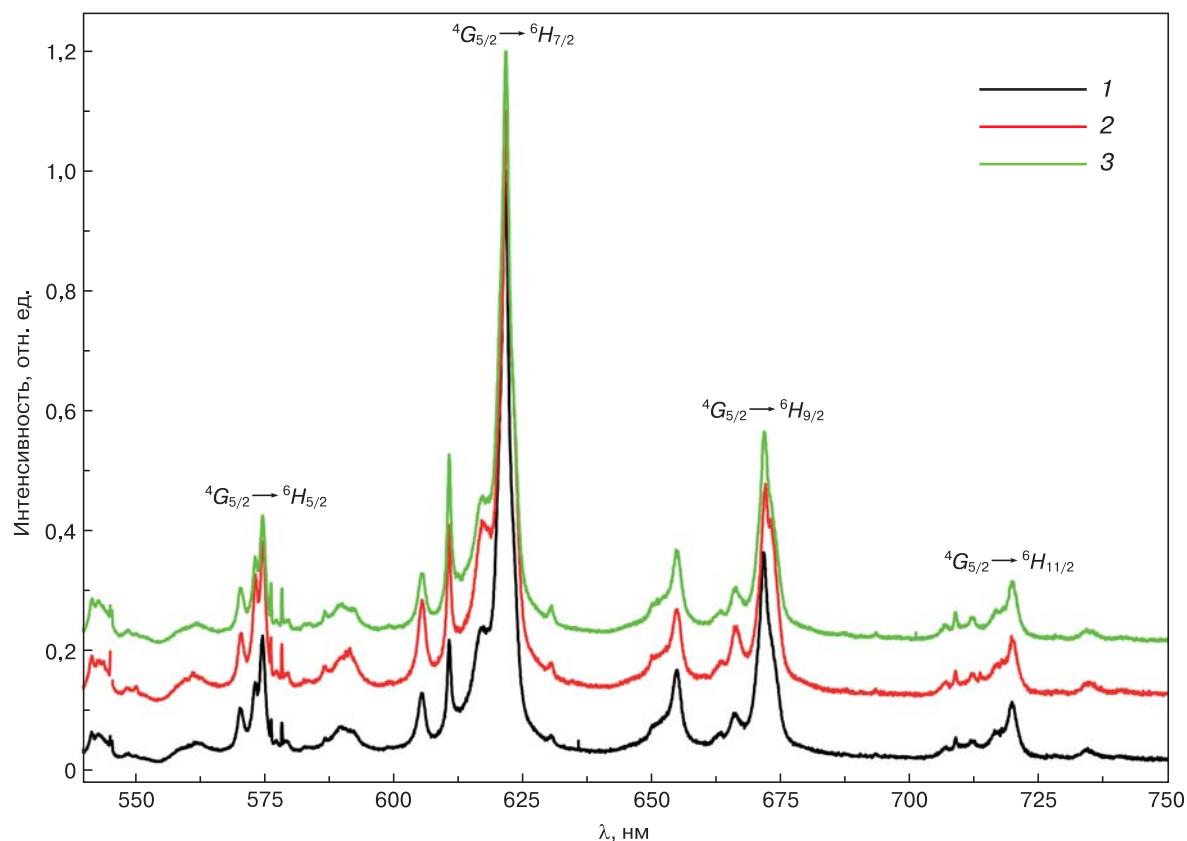


Рис. 4. Спектры люминесценции кристаллов 6SmSZ до (1) и после отжига на воздухе (2) и в вакууме (3)

Fig. 4. Luminescence spectra of 6SmSZ crystals (1) before and after (2) air and (3) vacuum annealing

Таблица 2 / Table 2

Плотность кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ до и после отжига
Density of as-grown and as-annealed $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ crystals

Образец	Плотность, г/см ³		
	После роста	Отжиг на воздухе	Отжиг в вакууме
2SmSZ	5,890 ± 0,034	5,890 ± 0,034	5,863 ± 0,004
2,8SmSZ	5,951 ± 0,011	5,951 ± 0,015	5,917 ± 0,013
3,2SmSZ	6,010 ± 0,012	6,005 ± 0,012	5,997 ± 0,008
3,7SmSZ	6,181 ± 0,008	6,012 ± 0,021	5,995 ± 0,011
4SmSZ	6,197 ± 0,005	6,041 ± 0,021	6,031 ± 0,008
5SmSZ	6,206 ± 0,011	6,017 ± 0,010	6,093 ± 0,019
6SmSZ	6,264 ± 0,017	6,260 ± 0,012	6,253 ± 0,006

Однако стоит отметить, что при сопоставимых концентрациях Sm_2O_3 плотность кристаллов после отжига в вакууме всегда меньше плотности кристаллов после роста или отжига на воздухе. Это свидетельствует о заметном образовании нестехиометрических вакансий в кристаллах после отжига в вакууме. После отжига на воздухе плотность кристаллов 2SmSZ, 2,8SmSZ и 6SmSZ практически не изменяется. Плотность остальных кристаллов после отжига уменьшается. Такое изменение плотности кристаллов может быть связа-

но с изменением их фазового состава после отжига. Так, кристаллы 2SmSZ и 2,8SmSZ до и после отжига представляли собой в основном моноклинную модификацию ZrO_2 , и поэтому их значения плотности после отжига на воздухе практически не изменились, а после отжига в вакууме уменьшились из-за образования нестехиометрических вакансий. В кристаллах 3,2SmSZ отжиг на воздухе и в вакууме привел к увеличению моноклинной фазы в объеме кристаллов и, следовательно, к уменьшению значений плотности после отжига.

Таблица 3 / Table 3

Значения микротвердости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ до и после отжига на воздухе и в вакууме
 Microhardness of the $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ crystals before and after air and vacuum annealing

Образец	HV, ГПа		
	После роста	Отжиг в вакууме	Отжиг на воздухе
2SmSZ	$8,65 \pm 0,30$	$8,55 \pm 0,30$	$8,50 \pm 0,30$
2.8SmSZ	$8,75 \pm 0,30$	$8,65 \pm 0,30$	$8,60 \pm 0,30$
3.2SmSZ	$10,75 \pm 0,30$	$8,75 \pm 0,30$	$8,65 \pm 0,30$
3.7SmSZ	$11,30 \pm 0,30$	$9,25 \pm 0,30$	$8,70 \pm 0,30$
4SmSZ	$12,15 \pm 0,30$	$9,60 \pm 0,30$	$8,75 \pm 0,30$
5SmSZ	$12,30 \pm 0,30$	$10,50 \pm 0,30$	$8,90 \pm 0,30$
6SmSZ	$12,45 \pm 0,30$	$12,40 \pm 0,30$	$12,50 \pm 0,30$

В кристаллах 3,7SmSZ, 4SmSZ и 5SmSZ заметное уменьшение плотности кристаллов также связано с образованием менее плотной моноклинной фазы после термообработки на воздухе и в вакууме. Значения плотности тетрагональных кристаллов 6SmSZ после отжига на воздухе практически не изменяются, а незначительное снижение плотности кристаллов после отжига в вакууме, вероятно,

связано только с образованием нестехиометрических вакансий.

Микротвердость кристаллов 2SmSZ, 2,8SmSZ и 6SmSZ после отжига существенно не изменяется (табл. 3). В остальных кристаллах после термообработки наблюдали уменьшение значений микротвердости (см. табл. 3). Сопоставление значений микротвердости с данными о фазовом составе кри-

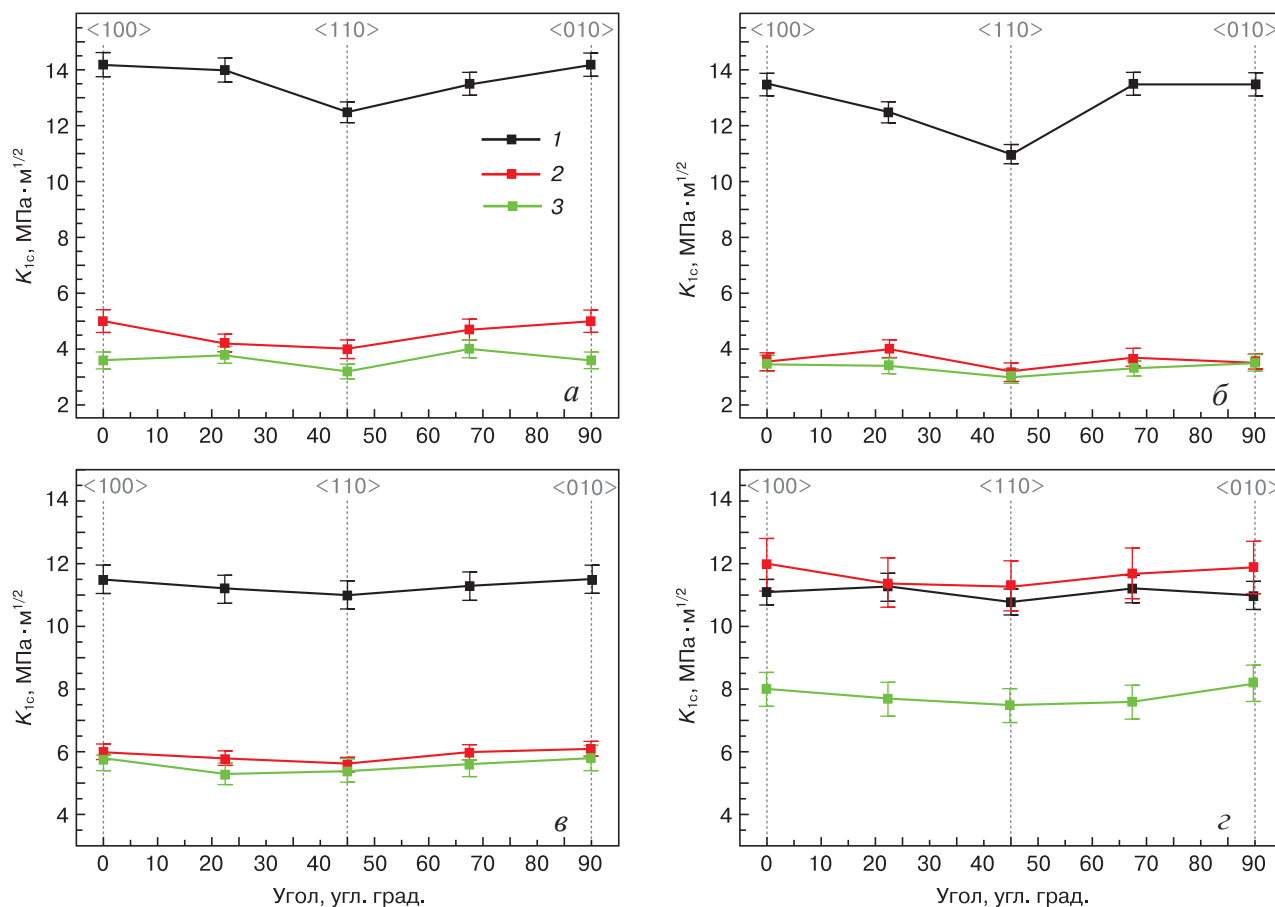


Рис. 5. Анизотропия значений трещиностойкости на плоскости {100} при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца для кристаллов 3,7SmSZ (а), 4SmSZ (б), 5SmSZ (в) и 6SmSZ (г) до (1) и после отжига на воздухе (2) и в вакууме (3)

Fig. 5. Anisotropy of crack resistance in {100} plane for different indenter diagonal orientation in specimen plane for (a) 3.7SmSZ, (б) 4SmSZ, (в) 5SmSZ and (г) 6SmSZ crystals before and after annealing

сталлов после отжига позволяет предположить, что уменьшение микротвердости кристаллов с концентрацией Sm_2O_3 от 3,2 до 5 % (мол.) включительно связано с увеличением или образованием моноклинной фазы в объеме кристаллов после отжига.

На рис. 5 приведены диаграммы анизотропии значений трещиностойкости на плоскости $\{100\}$ при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $0,037 \leq x \leq 0,06$ до и после отжига. На образцах с концентрацией оксида самария 2,0 и 2,8 % (мол.) после термообработки не удалось измерить значение трещиностойкости из-за разрушения материала вокруг отпечатков индентора.

Отжиг кристаллов 3,7SmSZ, 4SmSZ и 5SmSZ приводит к существенному, более чем в 2 раза, уменьшению значений вязкости разрушения по сравнению с кристаллами до отжига. Причем значения вязкости разрушения после отжига на воздухе и в вакууме близки. В отличие от этих кристаллов, отжиг твердых растворов 6SmSZ приводит к увеличению значений K_{1c} в ~1,5 раза.

Возможность реализации тетрагонально-моноклинного перехода ($t \rightarrow m$) значительно влияет на увеличение прочности материала. Образование моноклинной фазы после отжига в объеме кри-

сталлов приводит к невозможности реализации трансформационного механизма упрочнения в кристаллах 3,7SmSZ, 4SmSZ и 5SmSZ и, следовательно, к резкому уменьшению значений вязкости разрушения. В кристаллах 6SmSZ фазовый состав кристаллов после отжига не изменяется. Но отжиг при температуре 1600 °C влияет на перераспределение содержания Sm_2O_3 в тетрагональных фазах t и t' . При этом уменьшение содержания Sm_2O_3 в трансформируемой t -фазе после отжига, возможно, приводит к более эффективному действию механизма трансформационного упрочнения и, таким образом, к увеличению значения вязкости разрушения. Нельзя также исключать действие сегнетоэластичного механизма упрочнения в этих кристаллах после отжига.

Для анализа вкладов механизмов трансформационного и сегнетоэластичного упрочнения в механические характеристики кристаллов были получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в области отпечатка индентора. Проведено исследование локального фазового состава внутри и вокруг отпечатков индентора для определения расположения областей с моноклинной фазой, возникающих в результате трансформационного механизма упрочнения. Интенсивность тетрагонально-моноклинного фазового перехода R_m

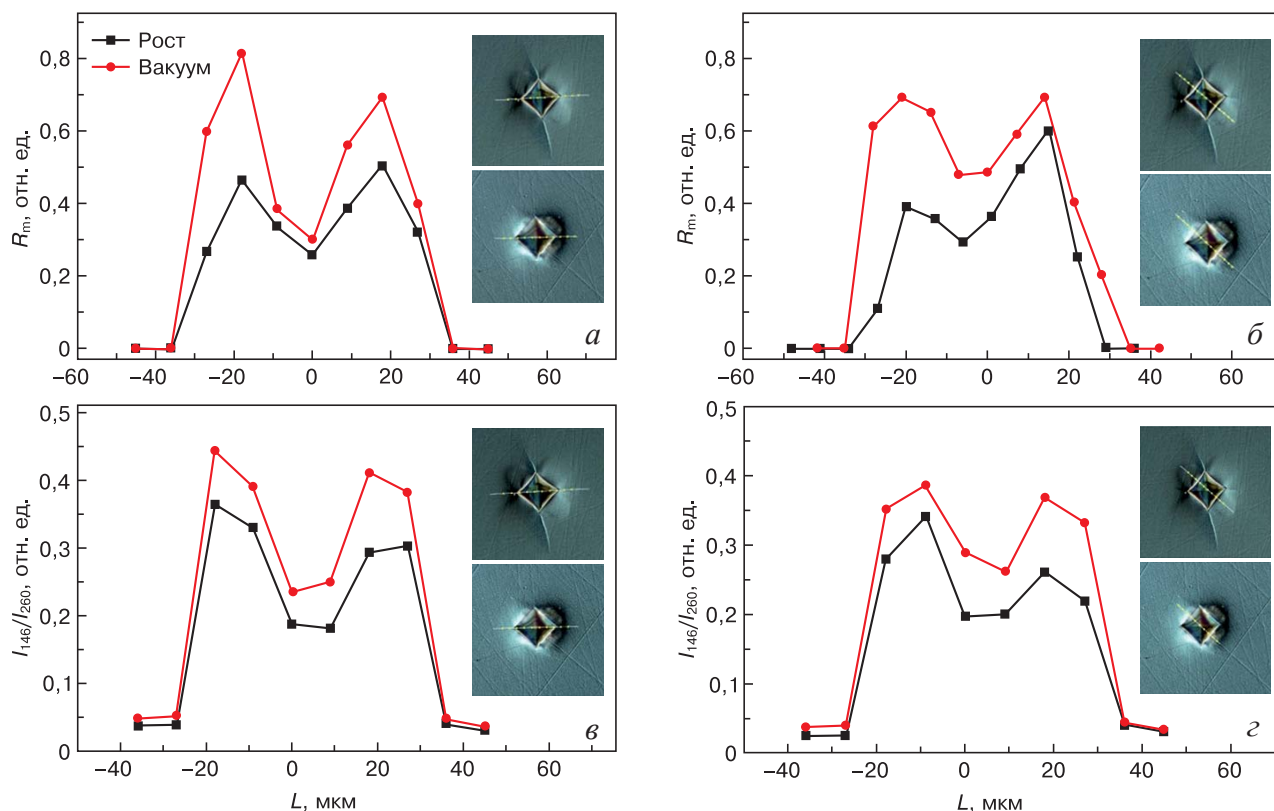


Рис. 6. Интенсивность тетрагонально-моноклинного фазового перехода (а, б) и изменение отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы (в, г) для кристаллов 6SmSZ в локальных областях отпечатка индентора. Вставка — изображения отпечатков индентора с указанием точек, в которых получены спектры КРС

Fig. 6. (а, б) tetragonal-to-monoclinic phase transition rate and (в, г) tetragonal phase band intensity ratios for 6SmSZ crystals in local areas of indentations. Inset shows indentation images with Raman spectra recording points marked

рассчитывали по соотношению интенсивностей линий моноклинной и тетрагональной фаз в КРС-спектрах по формуле [23]

$$R_m = \frac{I_{178}^m + I_{190}^m}{I_{146}^t + I_{178}^t + I_{190}^t}. \quad (2)$$

Оценку влияния сегнетоэластичного механизма упрочнения проводили по отношению интенсивностей линий тетрагональной фазы в спектрах КРС, зависящих от кристаллографической ориентации: $I(146 \text{ см}^{-1})/I(260 \text{ см}^{-1})$. Спектры КРС снимали в локальных областях вдоль диагоналей отпечатка и перпендикулярно к его сторонам с шагом ~10 мкм.

На рис. 6 приведено распределение моноклинной фазы и изменение отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы вдоль диагонали и вдоль линии, перпендикулярной к стороне отпечатка индентора, для кристаллов 6SmSZ до и после отжига в вакууме. Характер изменений распределения моноклинной фазы и отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы в области отпечатка индентора для образцов 6SmSZ после отжига на воздухе был схожим с аналогичными зависимостями для кристаллов после отжига в вакууме.

Как следует из рис. 6, область распространения моноклинной фазы вокруг отпечатка индентора значительно больше для кристаллов после отжига в вакууме, чем для кристаллов 6SmSZ до отжига. Также образование моноклинной фазы после отжига происходит интенсивнее, чем в кристаллах до отжига. Таким образом, область распространения моноклинной фазы и интенсивность тетрагонально-моноклинного перехода для кристаллов 6SmSZ после отжига в вакууме увеличивается, что соответствует изменению степени тетрагональности и объясняет увеличение вязкости разрушения этих кристаллов после термообработки.

Оценка сегнетоэластичного механизма по отношению интенсивностей линий тетрагональной фазы в спектрах КРС показала, что отношение интенсивностей линий, зависящих от кристаллографической ориентации, также увеличивается после отжига в вакууме.

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований позволяет предположить,

что увеличение значений вязкости разрушения кристаллов 6SmSZ после отжига связано и с трансформационным, и с сегнетоэластичным механизмами упрочнения.

Заключение

Исследование фазового состава кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ показало, что отжиг на воздухе и в вакууме привел к образованию моноклинной фазы во всех кристаллах, кроме состава 6SmSZ. Для кристаллов 6SmSZ отжиг обусловил изменение параметров решетки и, следовательно, изменение степени тетрагональности фаз.

Установлено, что после отжига на воздухе и в вакууме содержание Sm_2O_3 в t -фазе уменьшается, а в t' -фазе увеличивается, т.е. отжиг кристаллов, находящихся в двухфазной области составов, приближает систему к более равновесному состоянию. При отжиге в вакууме степень тетрагональности кристаллов меньше, чем при отжиге на воздухе, что может быть связано с дополнительным стабилизирующим действием нестехиометрических вакансий, которые образуются при отжиге в вакууме.

Показано, что катионы самария входят в решетку ZrO_2 преимущественно в трехвалентном зарядовом состоянии и не меняют своего зарядового состояния после отжига на воздухе и в вакууме.

Изменение микротвердости и вязкости разрушения кристаллов связано с изменениями фазового состава кристаллов после отжига и зависит от концентрации Sm_2O_3 в твердых растворах. Образование моноклинной фазы в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $0,037 \leq x \leq 0,05$ приводит к существенному уменьшению значений микротвердости и вязкости разрушения кристаллов. Для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ отжиг приводит к более эффективному действию механизмов упрочнения и таким образом к увеличению значения вязкости разрушения. Дополнительный вклад в увеличение значений трещиностойкости кристаллов вносит сегнетоэластичный механизм упрочнения. Показано, что для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ отжиг на воздухе и в вакууме приводит к увеличению значений вязкости разрушения кристаллов в 1,5 раза по сравнению с ростовыми кристаллами.

Библиографический список / References

1. Basu R.N. Materials for solid oxide fuel cells. In: Basu S. (Eds). *Recent trends in fuel cell science and technology*. New York, NY: Springer; 2007. P. 286—331. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68815-2_12
2. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*. 2012; 37(10): 891—898. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>
3. Yildirim H., Pachter R. Extrinsic dopant effects on oxygen vacancy formation energies in ZrO_2 with implication for memristive device performance. *ACS Applied Electronic Materials*. 2019; 1(4): 467—477. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00090>
4. Hongsong Z., Jianguo L., Gang L., Zheng Z., Xinli W. Investigation about thermophysical properties of $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}$ and Yb) oxides for thermal barrier coatings. *Materials Research Bulletin*. 2012; 47(12): 4181—4186. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.074>
5. Guo L., Guo H., Ma G., Gong S., Xu H. Phase stability, microstructural and thermo-physical properties of

BaLn₂Ti₃O₁₀ (Ln = Nd and Sm) ceramics. *Ceramics International*. 2013; 39(6): 6743—6749. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.003>

6. Wei X., Hou G., An Y., Yang P., Zhao X., Zhou H., Chen J. Effect of doping CeO₂ and Sc₂O₃ on structure, thermal properties and sintering resistance of YSZ. *Ceramics International*. 2021; 47(5): 6875—6883. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.032>

7. Liu X.Y., Wang X.Z., Javed A., Zhu C., Liang G.Y. The effect of sintering temperature on the microstructure and phase transformation in tetragonal YSZ and LZ/YSZ composites. *Ceramics International*. 2016; 42(2): 2456—2465. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.046>

8. Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W., Meier G.H., Pettit F.S. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science*. 2001; 46(5): 505—553. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00020-7)

9. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D. Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2010; 205(4): 938—942. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>

10. Bahamirian M., Hadavi S.M.M., Farvizi M., Rahimipour M.R., Keyvani A. Phase stability of ZrO₂ 9.5Y₂O₃ 5.6Yb₂O₃ 5.2Gd₂O₃ compound at 1100 °C and 1300 °C for advanced TBC applications. *Ceramics International*. 2019; 45(6): 7344—7350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.018>

11. Bobzin K., Zhao L., Öte M., Königstein T. A highly porous thermal barrier coating based on Gd₂O₃–Yb₂O₃ co-doped YSZ. *Surface and Coatings Technology*. 2019; 366: 349—354. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.064>

12. Shi Q., Yuan W., Chao X., Zhu Z. Phase stability, thermal conductivity and crystal growth behavior of RE₂O₃ (RE = La, Yb, Ce, Gd) co-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ powder. *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. 2017; 84(1): 341—348. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4483-z>

13. Chen D., Wang Q., Liu Y., Ning X. Microstructure, thermal characteristics, and thermal cycling behavior of the ternary rare earth oxides (La₂O₃, Gd₂O₃, and Yb₂O₃) co-doped YSZ coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2020; 403:v126387. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126387>

14. Sharma A., Witz G., Howell P.C., Hitchman N. Interplay of the phase and the chemical composition of the powder feedstock on the properties of porous 8YSZ thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(6): 3706—3716. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.062>

15. Bisson J.F., Fournier D., Poulain M., Lavigne O., Mévrel R. Thermal conductivity of yttria–zirconia single crystals, determined with spatially resolved infrared thermography. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000; 83(8): 1993—1998. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01502.x>

16. Fan W., Wang Z.Z., Bai Y., Che J.W., Wang R.J., Ma F., Tao W.Z., Liang G.Y. Improved properties of scandia and yttria co-doped zirconia as a potential thermal barrier material for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018; 38(13): 4502—4511. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.002>

17. Raghavan S., Wang H., Porter W.D., Dinwiddie R.B., Mayo M.J. The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia. *Scripta Materialia*. 1998; 39(8): 1119—1125.

18. Loganathan A., Gandhi A.S. Toughness evolution in Gd– and Y–stabilized zirconia thermal barrier materials upon high–temperature exposure. *Journal of Materials Science*. 2017; 52: 7199—7206. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0956-2>

19. Ponnuchamy M.B., Gandhi A.S. Phase and fracture toughness evolution during isothermal annealing of spark plasma sintered zirconia co-doped with Yb, Gd and Nd oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015; 35(6): 1879—1887. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.027>

20. Rebollo N.R., Gandhi A.S., Levi C.G. Phase stability issues in emerging TBC systems. *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry IV*. 2003: 431—442.

21. Borik M.A., Chislov A., Kulebyakin A., Lomonova E., Milovich F., Myzina V., Ryabochkina P., Sidorova N., Tabachkova N. Phase composition and mechanical properties of Sm₂O₃ partially stabilized zirconia crystals. *Crystals*. 2022; 12(11): 1630. <https://doi.org/10.3390/cryst12111630>

22. Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*. 1983; 2: 221—223. <https://doi.org/10.1007/BF00725625>

23. Chien F.R., Ulic F.J., Prakash V., Heuer A.H. Stress-induced martensitic transformation and ferroelastic deformation adjacent microhardness indents in tetragonal zirconia single crystals. *Acta Materialia*. 1998; 46(6): 2151—2171. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00444-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00444-8)

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

Ломонова Елена Евгеньевна — доктор техн. наук, зав. лабораторией, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва,

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

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

Elena E. Lomonova — Dr. Sci. (Eng.), Head Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federa-

119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6662-8808>; e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

Миловач Филипп Олегович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4327-1877>; e-mail: philippmilovich@gmail.com

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

Рябочкина Полина Анатольевна — доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевикская, д. 68, Саранск, 430005, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8503-8486>; e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Сидорова Наталья Валерьевна — канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевикская, д. 68, Саранск, 430005, Российская Федерация; e-mail: ya.natalka2112@yandex.ru

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

Числов Артем Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; e-mail: chislov.artem@bk.ru

tion; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6662-8808>; e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

Filipp O. Milovich — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4327-1877>; e-mail: philippmilovich@gmail.com

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

Polina A. Ryabochkina — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Department of General Physics, National Research Ogarev Mordovia State University, 68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8503-8486>; e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Natalya V. Sidorova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Junior Researcher, National Research Ogarev Mordovia State University, 68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Russian Federation; e-mail: ya.natalka2112@yandex.ru

Nataliya Yu. Tabachkova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, 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

Artem S. Chislov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Junior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; e-mail: chislov.artem@bk.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023; поступила после доработки 02.10.2023; принята к публикации 27.10.2023
Received 18 September 2023; Revised 2 October 2023; Accepted 27 October 2023

* * *

**АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ /
ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 4. С. 332—341.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202307.547

УДК 621.315:538.911

**Кристаллическая структура твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ —
 $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ в области морфотропной фазовой границы**

© 2023 г. М. В. Силибин¹, П. А. Скляр², В. Д. Живулько³, С. И. Латушко^{1,3},
Д. В. Желудкевич^{1,3}, Д. В. Карпинский^{1,3}✉

¹ *Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники»,
пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация*

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

³ *Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь*

✉ Автор для переписки: dmitry.karpinsky@gmail.com

Аннотация. Сложные оксиды переходных металлов характеризуются тесной взаимосвязью между типом кристаллической структуры, электрическими и магнитными свойствами, что обуславливает их практическую значимость. В твердых растворах на основе феррита висмута присутствует одновременно дипольный электрический и магнитный порядок, что расширяет возможности их практического использования в качестве датчиков внешних воздействий, при этом структурное состояние таких составов в значительной степени обуславливает их восприимчивость к внешним полям. Твердые растворы $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) с составами в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр—куб» обладают метастабильной структурой, что делает их перспективными функциональными материалами. На основании данных, полученных методами дифракции рентгеновского излучения, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследована кристаллическая структура и морфология твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Установлено, что химическое замещение ионов бария ионами стронция приводит к уменьшению величины ромбоэдрических искажений, при этом происходит уменьшение параметров элементарной ячейки для всех замещенных составов. Твердые растворы с $x \geq 0,25$ характеризуются однофазным структурным состоянием с кубической элементарной ячейкой, средний размер кристаллитов уменьшается с увеличением концентрации ионов-заместителей. Результаты структурных исследований, проведенных методом спектроскопии комбинационного рассеяния, указывают на присутствие ромбоэдрических искажений в структуре всех исследуемых составов. Полученные результаты структурных исследований позволили определить последовательность изменения фазового состояния и параметров кристаллической структуры составов в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр—куб», определены концентрационные интервалы, соответствующие однофазному и двухфазному структурному состоянию составов; с использованием структурных данных, полученных локальными и микроскопическими методами исследования, уточнена область концентрационной стабильности полярной ромбоэдрической фазы.

Ключевые слова: феррит висмута, мультиферроики, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, структурные фазовые переходы, морфотропная фазовая граница

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФН (23–19–00347), эксперименты, проведенные методами электронной микроскопии, выполнены при поддержке БРФФИ (Ф23КИ–005).

Для цитирования: Силибин М.В., Скляр П.А., Живулько В.Д., Латушко С.И., Желудкевич Д.В., Карпинский Д.В. Кристаллическая структура твердых растворов $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ в области морфотропной фазовой границы. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(4): 332–341. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.547>

Crystal structure of solid solutions $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ in the region of morphotropic phase boundary

M. V. Silibin¹, P. A. Sklyar², V. D. Zvivulko³, S. I. Latushko^{1,3},
D. V. Zheludkevich^{1,3}, D. V. Karpinsky^{1,3}✉

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

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

³ *Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus*

✉ *Corresponding author: dmitry.karpinsky@gmail.com*

Abstract. Solid solutions $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) with the compositions in the vicinity of the morphotropic phase boundary “rhombohedral–cubic” were synthesized by the Solid–state reaction method. The crystal structure and morphology of the ceramics $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ were studied based on the data obtained by X–ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, as well as energy–dispersive X–ray spectroscopy methods. It was determined that the chemical substitution of barium ions with strontium ions leads to a decrease in the magnitude of rhombohedral distortions, while the unit cell parameters decrease in the whole substitution concentration range. The solid solutions with $x \geq 0.25$ are characterized by a single–phase structural state with a cubic unit cell; the average crystallite size decreases with increase of the dopant ions. The results of the structural studies carried out using Raman spectroscopy indicate the presence of rhombohedral distortions in the structure of all studied compounds, which is caused by the presence of nanosized clusters with rhombohedral symmetry. The obtained results made it possible to determine the sequence of the changes occurred in the phase state and the unit cell parameters in the region of the morphotropic phase boundary “rhombohedral–pseudocubic”; the concentration intervals corresponding to the single–phase and two–phase structural states of the compounds were determined. The region of concentration stability of the polar rhombohedral phase was clarified using the structural data obtained by local and microscopic research methods.

Keywords: bismuth ferrite, multiferroics, X–ray diffraction, electron microscopy, structural phase transitions, morphotropic phase boundary

Acknowledgments: The work was carried out with support of the Russian Science Foundation (grant No. 23–19–00347); the electron microscopic experiments were conducted with support from the Belarus Republican Foundation for Fundamental Research.

For citation: Silibin M.V., Sklyar P.A., Zvivulko V.D., Latushko S.I., Zheludkevich D.V., Karpinsky D.V. Crystal structure of solid solutions $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ in the region of morphotropic phase boundary. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 332–341. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.547>

Введение

В последнее десятилетие мультиферроики вызывают повышенный интерес исследователей, занимающихся разработкой новых функциональных материалов. Известно, что мультиферроики характеризуются возможностью управления их свойствами за счет наличия тесной взаимосвязи между электрической и магнитной подсистемами, что позволяет создавать новые материалы, перспективные для практического использования [1—4]. В частности, мультиферроики применяют в производстве элементов памяти, в устройствах на основе ферромагнитного резонанса и актуаторах, а также в качестве рабочего тела датчиков внешних воздействий — давления, электрического и магнитного полей. При этом выбор материалов с несколькими типами ферроупорядочения ограничен, что связано с невозможностью одновременного существования сильного дипольного и магнитного упорядочения в оксидных материалах [2, 5, 6]. Таким образом, поиск и разработка новых функциональных материалов на основе сложных оксидов переходных металлов — это актуальная задача современного материаловедения.

Твердые растворы на основе феррита висмута BiFeO_3 являются наиболее известными и перспективными однофазными мультиферроиками, что обусловлено высокими температурами переходов в магнитоупорядоченное и сегнетоэлектрическое состояния: температура Нееля $T_N \sim 650$ К, температура Кюри $T_C \sim 1100$ К [2, 7]. Известно, что химическое замещение ионов висмута и железа позволяет модифицировать кристаллическую структуру составов на основе BiFeO_3 и таким образом контролируемо изменять их физические свойства: намагниченность, удельное сопротивление, электромеханические и магнитоэлектрические параметры [8—12].

Величина магнитоэлектрического эффекта в мультиферроиках на основе феррита висмута является невысокой (~ 10 — 100 мВ/(см/Э)) относительно значений магнитоэлектрического коэффициента, наблюдаемого в композитах [13—16]. При этом известно, что формирование твердых растворов на основе феррита висмута с составами вблизи морфотропных фазовых границ способствует улучшению их функциональных свойств [9, 17, 18]. Так, замещение в исходном феррите висмута ионов висмута ионами бария и стронция, а ионов железа ионами титана является эффективным способом формирования электро- и магнитоэлектрической компонент в однофазных мультиферроиках [19—21]. Свойства таких твердых растворов во многом определяются явлением перколяции, предполагающим аномальное изменение электрических и магнитных свойств

составов вблизи границы взаимопроникновения фаз. Известно, что граница перколяции в значительной степени зависит от размера зерен твердых растворов, при этом существует относительно небольшое число работ, посвященных анализу влияния структурного состояния на улучшение физико-химических параметров твердых растворов на основе феррита висмута.

Имеющиеся литературные данные о структурных фазовых переходах в системах BiFeO_3 — $\text{Ba}(\text{Sr})\text{TiO}_3$ зачастую содержат противоречивые сведения об области концентрационной стабильности сосуществующих фаз, также отсутствуют убедительные экспериментальные данные о соотношении магнитоактивной и сегнетоэлектрической подсистем в таких твердых растворах, условиях формирования метастабильного структурного состояния составов в области морфотропной фазовой границы. Ниже рассмотрены результаты исследований структурного фазового перехода «ромбоэдр—куб» в системе твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,3\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Полученные данные позволяют расширить представления о структуре твердых растворов на основе феррита висмута и будут способствовать разработке и получению новых функциональных материалов с магнитоэлектрическим взаимодействием.

Образцы и методы исследования

Керамические образцы системы $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) синтезировали методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали высокочистые оксиды и карбонаты BaCO_3 , SrCO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 . Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, смешивали в течение 60 мин. в среде этилового спирта в планетарной мельнице RETSCH 200 PM. Полученные порошки были односно спрессованы под давлением 0,1 ГПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1—2 мм. После промежуточного измельчения и прессования образцы синтезировали в течение 10 ч при температуре 1000—1050 °С с постепенным повышением температуры с увеличением концентрации ионов-заместителей. Далее образцы закаляли от температуры синтеза до комнатной температуры со скоростью охлаждения ~ 100 — 200 К/с.

Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования образцов проводили с использованием дифрактометра Adani PowDiX 600 (излучение CuK_α , длина волны $\lambda = 0,15406$ нм) при комнатной температуре. Для отсеечения K_β -компоненты рентгеновского излучения использовали графитовый монохроматор, съемку спектров выполняли в геометрии Брегга—Брентано. Рентгеновские дифрактограммы снимали в интервале углов 2θ

от 20° до 60° с шагом сканирования $0,02^\circ$. Анализ данных, полученных методом рентгеновской дифрактометрии, проводили методом Ритвельда (полнопрофильный анализ). Уточнение спектров осуществляли с помощью программного комплекса FullProf.

Морфологию кристаллитов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss Evo 10, анализ элементного состава образцов проводили методом энергодисперсионной спектроскопии с использованием EDS-приставки Oxford Instruments. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре Confotec MR350 (SOL Instruments, Беларусь), с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм.

Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что все исследованные твердые растворы характеризуются отсутствием примесных фаз с точностью до погрешности метода исследования ($\sim 1\%$ (мол.)). Уточнение дифракционных данных методом Ритвельда позволило определить характер изменения кристаллической структуры в зависимости от концентрации ионов-заместителей. В частности, установлена последовательность изменения структурных параметров и объемных долей структурных фаз. Результаты рентгеноструктурных исследований

твердого раствора состава $\text{Bi}_{0,65}\text{Ba}_{0,35}\text{Fe}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ ($x = 0$) указывают на наличие двух фаз — полярной ромбоэдрической (пространственная группа $R3c$) и кубической ($Pm\bar{3}m$). Причем кубическая фаза является доминирующей, объемная доля ромбоэдрической фазы составляет $\sim 10\%$ (об.). Твердый раствор $\text{Bi}_{0,65}\text{Ba}_{0,2975}\text{Sr}_{0,0525}\text{Fe}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ ($x = 0,15$) также характеризуется двухфазным структурным состоянием, при этом объемная доля ромбоэдрической фазы снижается до $\sim 5\%$ (об.). Смешанное структурное состояние состава, в котором присутствуют фазы с близкими значениями параметров элементарных ячеек, приводит к уширению дифракционных линий (см. рис. 1), что затрудняет точный расчет структурных параметров для этих фаз. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Sr обуславливает структурный переход в однофазное состояние с кубической решеткой, о чем свидетельствует эволюция характерных рефлексов, связанных с искажением кислородных октаэдров в плоскости ab ромбоэдрической решетки (см. рис. 1). На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $0 \leq x \leq 1$. Анализ дифрактограмм показал, что во всех исследуемых твердых растворах протекают небольшие структурные изменения, при этом в составе с $x = 1$ все еще наблюдается незначительная асимметрия профиля рефлексов, что может свидетельствовать о неоднородном структурном состоянии составов на локальном уровне. Установлено, что твердый раствор с этим

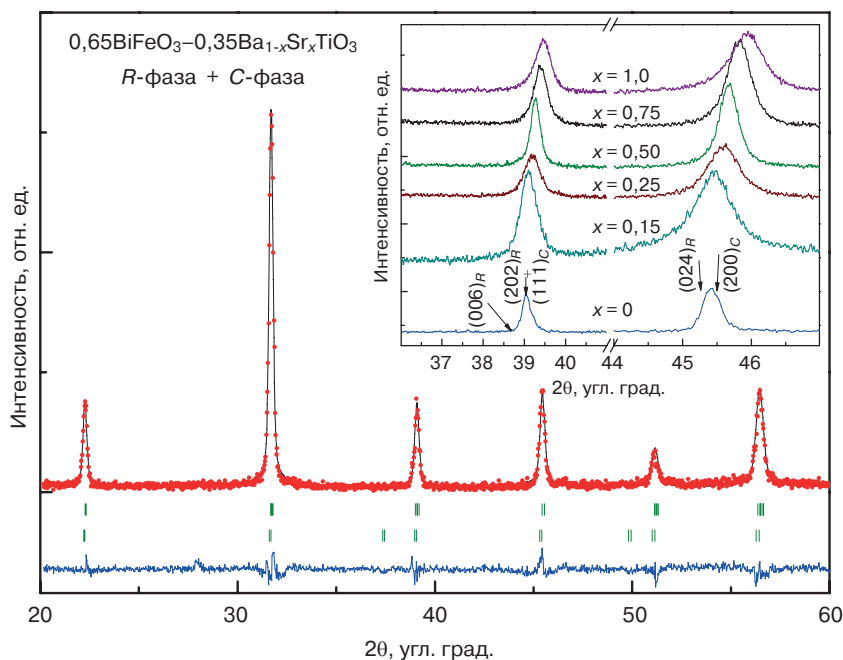


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма твердого раствора состава $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{BaTiO}_3$ ($x = 0$), полученная при комнатной температуре и уточненная в двухфазной модели (пространственная группа $R3c$ и $Pm\bar{3}m$).

Вставка — рентгеновские дифрактограммы, на которых показаны рефлексы, характерные для кубической (C) и ромбоэдрической (R) фаз составов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$

Fig. 1. Room-temperature X-ray diffraction pattern of $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{BaTiO}_3$ solid solution composition ($x = 0$) refined in the two-phase model (space groups $R3c$ and $Pm\bar{3}m$). Inset: X-ray diffraction patterns showing reflections typical of (C) cubic and (R) rhombohedral phases with compositions $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ where $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ and 1

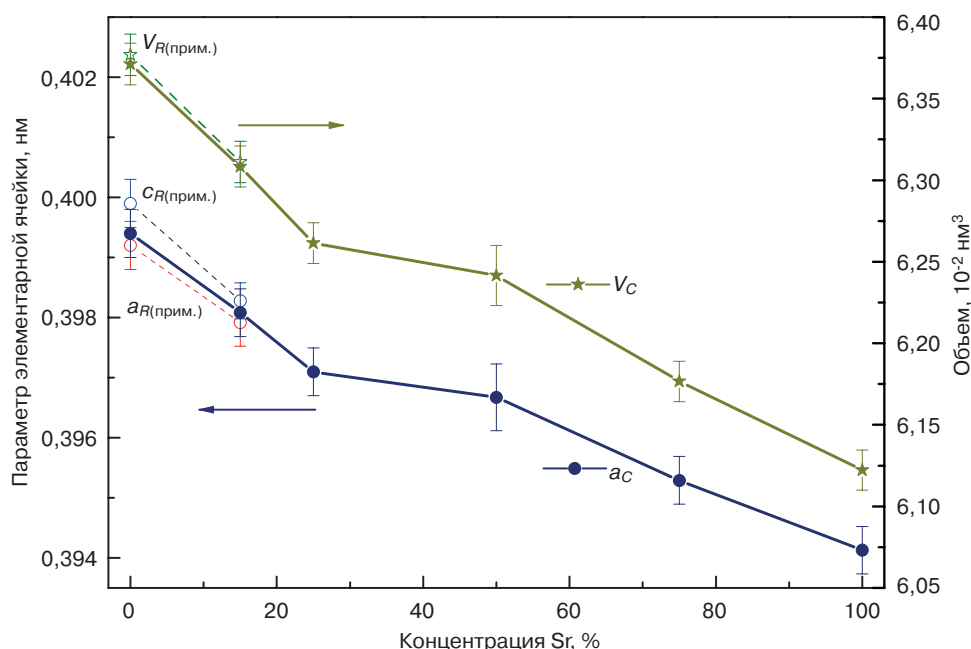


Рис. 2. Параметры элементарной ячейки для составов $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Fig. 2. Unit cell parameters for $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ compounds

составом является однофазным с кубической элементарной ячейкой. Концентрационный фазовый переход в кубическую структуру сопровождается уменьшением структурных параметров и, следовательно, объема элементарной ячейки: с $V \sim 63,71 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ и $63,73 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ (значения приведены для кубической и ромбоэдрической фаз соответственно) для состава $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{BaTiO}_3$ до $61,22 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ для состава $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{SrTiO}_3$. Уменьшение параметров решетки связано с замещением ионов Ba с большим радиусом ($r(\text{Ba}_{\text{VI}}^{2+}) = 0,135 \text{ nm}$) на ионы Sr с меньшим ионным радиусом ($r(\text{Sr}_{\text{VI}}^{2+}) = 0,118 \text{ nm}$). Следует отметить, что ионы железа Fe^{3+} и титана Ti^{4+} имеют схожие значения ионных радиусов в октаэдрическом окружении ($r(\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}) = 0,0645 \text{ nm}$, $r(\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}) = 0,0605 \text{ nm}$), а ионный радиус ионов Bi^{3+} составляет $0,117 \text{ nm}$ для координационного числа $\text{CN} = 12$, характерного для ромбоэдрической ячейки.

Изменение структурных параметров (рис. 2) указывает на монотонное уменьшение параметра элементарной ячейки, при этом для исходного состава $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{BaTiO}_3$ объем элементарной ячейки для ромбоэдрической фазы (в приведенном виде) больше, чем объем элементарной ячейки доминирующей кубической фазы, что согласуется с общей тенденцией уменьшения структурных параметров при химическом замещении ионами стронция. Аномалия в характере изменения параметра элементарной ячейки, наблюдаемая для состава с $x = 0,5$, вероятно, связана с формированием кислородных вакансий в процессе охлаждения образца после синтеза, что согласуется с данными энергодисперсионного анализа. Замещение ионов бария

ионами стронция приводит к общему уменьшению объема элементарной ячейки на $\sim 3,7 \%$ (разность ионных радиусов ионов бария и стронция составляет $\sim 14 \%$), что с учетом выбранной схемы замещения $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ свидетельствует о том, что размерный эффект имеет практически линейный характер влияния на параметры кристаллической структуры.

Морфология кристаллитов и химический состав твердых растворов $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Морфологию кристаллитов твердых растворов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 3 показаны СЭМ-изображения для составов $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Микроструктура твердых растворов практически не изменяется с увеличением концентрации ионов стронция. Исследуемые составы характеризуются наличием агломерированных частиц размером от единиц до десятков микрометров, состоящих из кристаллитов округлой формы и имеющих линейные размеры от $\sim 0,2$ до $\sim 2 \text{ мкм}$. Увеличение концентрации ионов Sr приводит к монотонному уменьшению среднего размера кристаллитов от $\sim 0,9 \text{ мкм}$ (для состава с $x = 0,25$) до $\sim 0,63 \text{ мкм}$ (для состава с $x = 1$). При этом составы с $x < 0,5$ характеризуются практически неизменным средним размером кристаллитов, для составов с большей концентрацией ионов стронция наблюдается значительное уменьшение среднего размера кристаллитов. Форма кристаллитов практически не зависит от химического состава и структурного состояния образцов, что не позволяет идентифицировать кристаллиты с фазами с разным типом искажений элементарной ячейки.

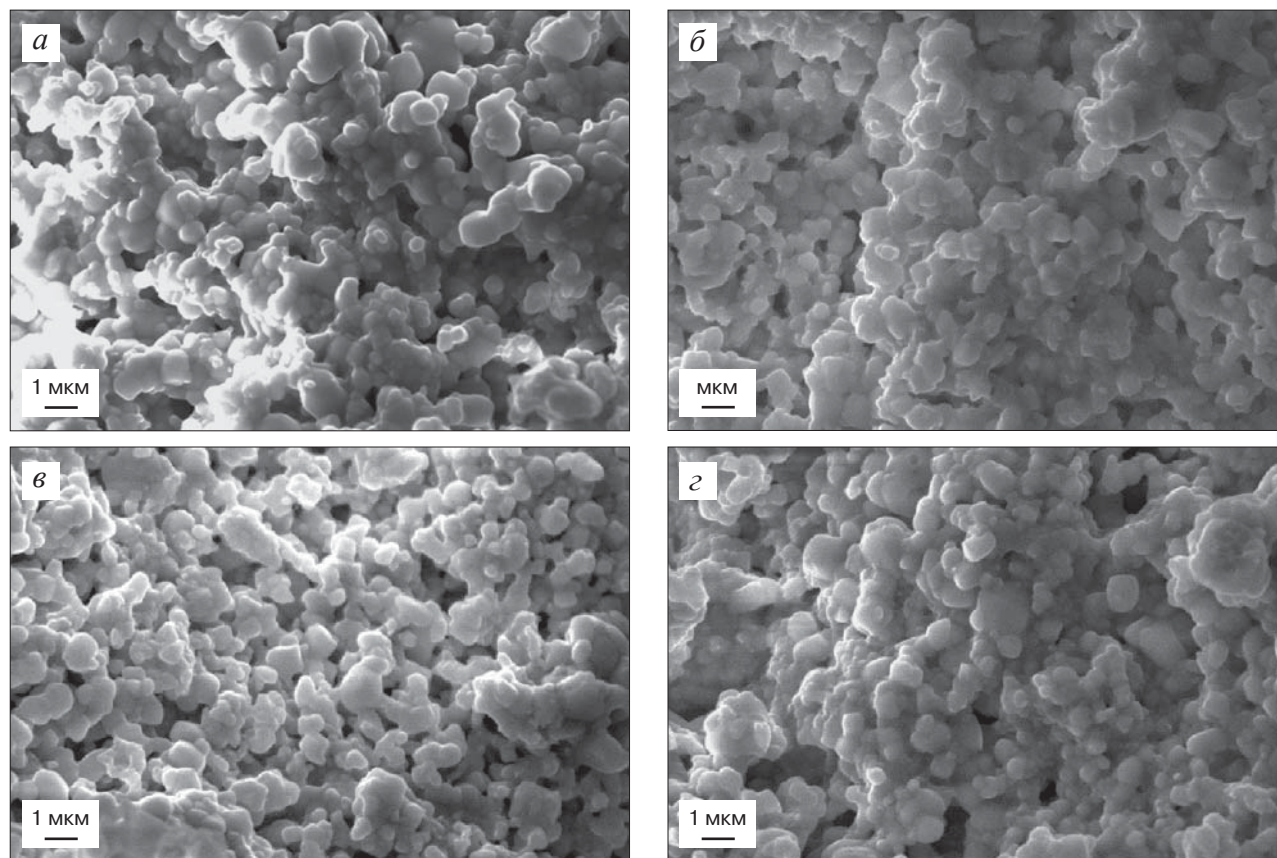


Рис. 3. СЭМ-изображения твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$:

а — с концентрацией $x = 0,25$; б — $0,5$; в — $0,75$; г — 1

Fig. 3. SEM images of $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid solutions: (a) $x = 0.25$; (б) 0.5 ; (в) 0.75 ; (г) 1.0

Неравномерное уменьшение среднего размера зерна с концентрацией ионов стронция согласуется с уширением дифракционных рефлексов, наблюдаемых на дифрактограммах твердых растворов для составов с $x > 0,5$ (см. рис. 1).

Элементный анализ образцов системы твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ $x = 0\div 1$, выполненный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, свидетельствует об отсутствии примесных фаз, при этом наблюдается изменение химического состава образцов в соответствии с предложенной схемой замещения. Наличие незначительной части элементов С и Al связано с особенностями проведения эксперимента (крепление образцов осуществлялось на алюминиевом держателе с использованием карбоновой ленты). Соотношение основных химических элементов подтверждает номинальные химические формулы, соответствующие системе $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (количественные данные об элементном составе твердых растворов приведены на вставках рис. 4). Результаты элементного анализа свидетельствуют о высокой химической однородности твердых растворов. Разница в содержании химических элементов состава с $x = 0$, являющегося двухфазным, согласно рентгеноструктурным данным, не превышает 2 % в разных точках исследу-

дованной поверхности, что не позволяет идентифицировать кристаллиты с различным структурным состоянием. Номинальное содержание ионов кислорода несколько выше стехиометрического, что, вероятно, обусловлено наноразмерным характером частиц и их окислением на воздухе. Таким образом, на основании данных энергодисперсионного анализа для указанных четырех составов (x) были рассчитаны химические формулы, представленные ниже.

x	$0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$
0,17	$\text{Bi}_{0,579}\text{Ba}_{0,230}\text{Sr}_{0,062}\text{Fe}_{0,579}\text{Ti}_{0,335}\text{O}_3$
0,39	$\text{Bi}_{0,584}\text{Ba}_{0,175}\text{Sr}_{0,136}\text{Fe}_{0,614}\text{Ti}_{0,355}\text{O}_3$
0,67	$\text{Bi}_{0,546}\text{Ba}_{0,071}\text{Sr}_{0,235}\text{Fe}_{0,518}\text{Ti}_{0,339}\text{O}_3$
0,86	$\text{Bi}_{0,617}\text{Sr}_{0,301}\text{Fe}_{0,671}\text{Ti}_{0,350}\text{O}_3$

Полученные формулы свидетельствуют о номинальном сверхстехиометрическом содержании анионов кислорода, что обусловлено дефицитом катионов в А- и В-подрешетках перовскита и согласуется с имеющимися в литературе данными о химическом составе твердых растворов $\text{BiFeO}_3\text{—}\text{BaTiO}_3$ [22, 23].

Исследование твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Данные о кристаллической

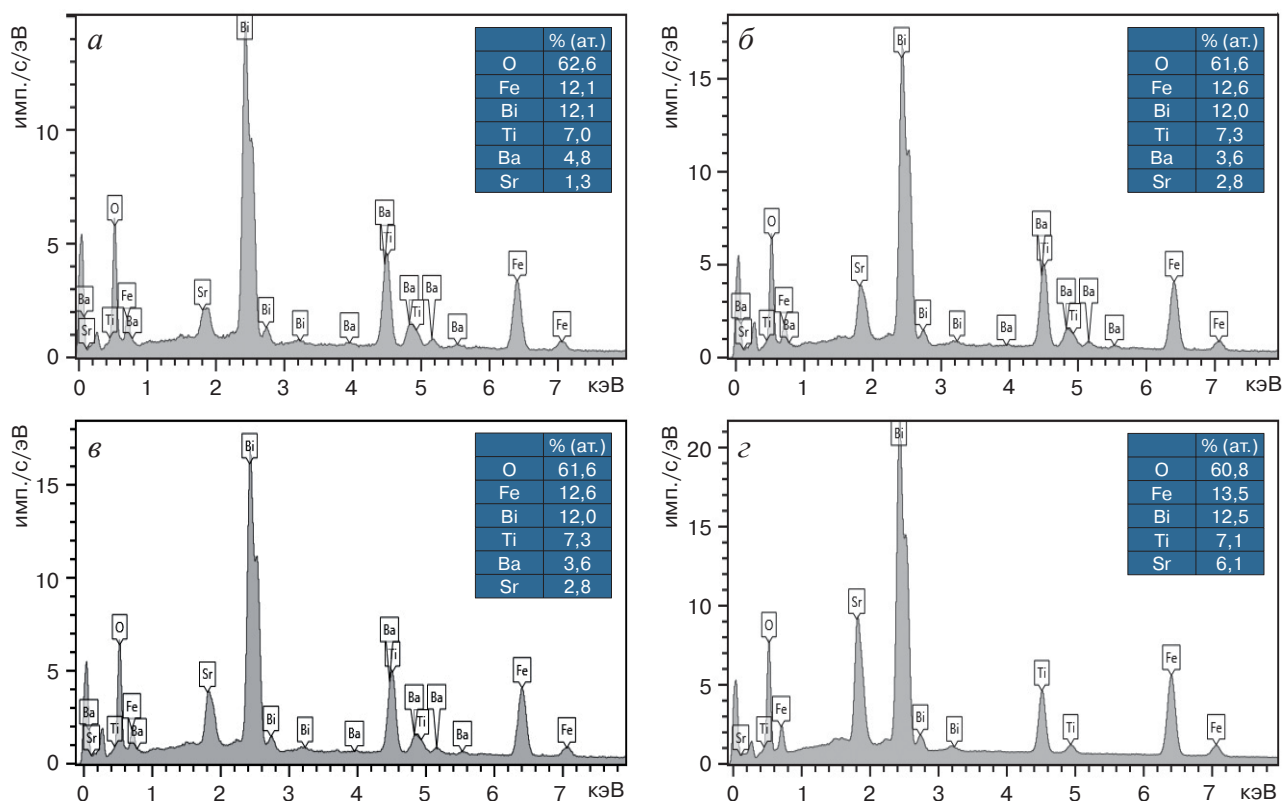


Рис. 4. Спектры, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии, твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3-0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$:
 а — $x = 0,25$; б — $0,5$; в — $0,75$; г — 1 .

Вставки — элементный состав исследованных образцов

Fig. 4. Energy dispersion X-ray spectra of $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid solutions: (a) $x = 0.25$; (б) 0.5 ; (в) 0.75 ; (г) 1.0 .
 Insets show elemental compositions of specimens

структуре твердых растворов разного состава, полученные методом дифракции рентгеновского излучения, были дополнены результатами исследований методом спектроскопии комбинаци-

онного рассеяния. Результаты рамановской спектроскопии позволили получить дополнительную информацию о структуре составов на локальном (наноразмерном) уровне, что дало возможность оце-

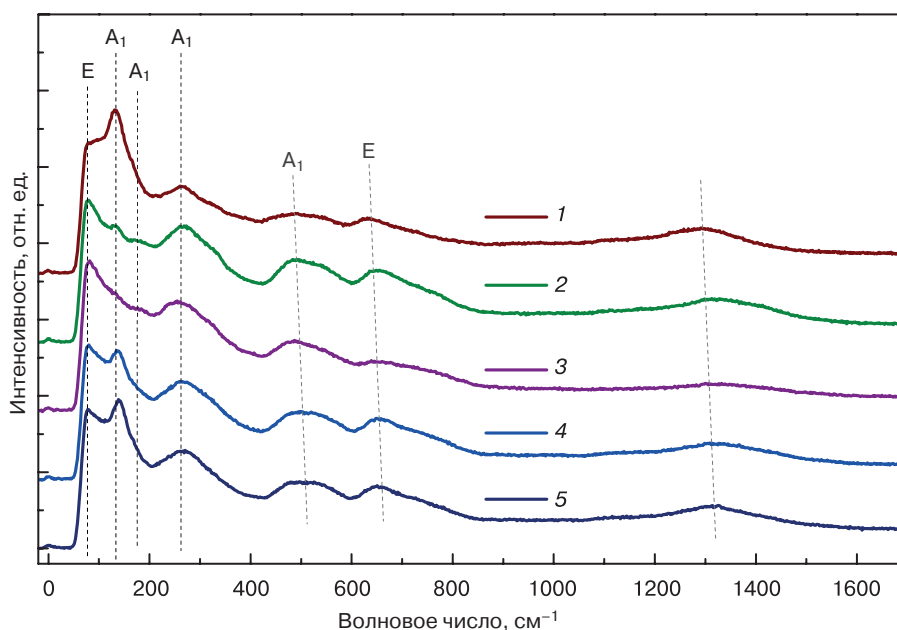


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния для твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3-0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$:
 1 — $x = 0$; 2 — $0,25$; 3 — $0,5$; 4 — $0,75$; 5 — 1

Fig. 5. Raman spectra of $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid solutions: (1) $x = 0$; (2) 0.25 ; (3) 0.5 ; (4) 0.75 ; (5) 1.0

нить степень и характер структурных искажений кислородных октаэдров, длин и углов химических связей $\text{Bi}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{—O}$ и $\text{Fe}(\text{Ti})\text{—O}$.

Известно, что в спектрах комбинационного рассеяния твердых растворов с кубической структурой перовскита отсутствуют активные рамановские моды первого порядка. Полученные данные свидетельствуют о наличии в спектрах активных рамановских мод, а также диффузных линий, вероятно, обусловленных комбинационным рассеянием второго и более высоких порядков (рис. 5). Присутствие в спектрах узких рамановских мод указывает на наличие локальных искажений структуры твердых растворов, что может быть связано с формированием наноразмерных кластеров с симметрией ниже, чем кубическая.

Следует отметить, что исходный состав BiFeO_3 с ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки характеризуется наличием характерных активных рамановских мод $E(1\text{TO})$, $E(2\text{TO})$, $A_1(1\text{TO})$ и $A_1(2\text{TO})$, расположенных на частотах 77, 136, 142 и 170 см^{-1} соответственно, что обусловлено колебаниями ионов висмута в кислородном кубооктаэдре [24, 25]. Наличие в спектрах комбинационного рассеяния рамановских мод $E(1\text{TO})$ и $A_1(1\text{TO})$, характерных для ромбоэдрической структуры твердых растворов на основе BiFeO_3 , свидетельствует о сохранении ромбоэдрических искажений во всех исследуемых составах. Спектры комбинационного рассеяния твердых растворов всех исследованных составов имели выраженные активные рамановские моды на частотах 78 и 140 см^{-1} , при этом интенсивность первой моды увеличивается, а интенсивность второй уменьшается при повышении концентрации ионов стронция. Перераспределение интенсивностей указанных мод обусловлено уменьшением как степени ромбоэдрических искажений, так и объема элементарной ячейки обеих структурных фаз. Уменьшение интенсивности моды $E(1)$ на 78 см^{-1} связано с уменьшением амплитуды колебаний ионов $\text{Bi}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{—O}$ в плоскости $a\text{—}b$ ромбоэдрической ячейки, а изменение интенсивности моды $A(1)$ на 140 см^{-1} — с колебаниями $\text{Bi}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{—O}$ вдоль c -оси ромбоэдрической ячейки [26], при этом наблюдается увеличение частоты всех активных мод, что обусловлено уменьшением структурных параметров.

Наличие диффузных линий на частотах 275, 510, 650 и 1320 см^{-1} может быть связано или с двухфоновыми процессами рассеяния, или с колебательными модами растяжения—сжатия анионов кислорода.

Увеличение концентрации ионов стронция в целом не приводит к значительным изменениям основных линий на спектрах комбинационного рассеяния, что свидетельствует о сохранении основного структурного состояния твердых растворов

рассмотренных составов. При этом при увеличении концентрации ионов стронция наблюдается смещение линии $A(1\text{TO})$ в сторону больших частот, что говорит об изменении характера связи $\text{Bi}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{—O}$ ввиду замещения ионов бария более легкими ионами стронция. Следует отметить, что неравномерное уширение дифракционных линий, наблюдаемое на полученных рентгеновских дифрактограммах, согласуется со структурной моделью, предполагающей существование в матрице с параэлектрической кубической структурой наноразмерных кластеров с ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки.

Заключение

Методом твердофазных реакций получены твердые растворы системы $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $x=0, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1, что соответствует области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр—куб». Кристаллическая структура и морфология полученных твердых растворов изучены с использованием микроскопических и локальных методов исследования. Установлено, что замещение ионов бария ионами стронция приводит к уменьшению величины ромбоэдрических искажений, что сопровождается уменьшением структурных параметров. Показано, что твердые растворы с $x = 0$ и 0,15 характеризуются двухфазным структурным состоянием, при котором сосуществуют полярная ромбоэдрическая и кубическая структуры, а с $x \geq 0,25$ являются однофазными с кубической структурой перовскита. При увеличении концентрации ионов стронция до $x = 0,5$ происходит лишь незначительное уменьшение среднего размера кристаллитов, для составов с большей концентрацией ионов стронция уменьшение среднего размера кристаллитов происходит значительно быстрее, что связано с меньшей химической активностью ионов стронция по сравнению с ионами висмута и бария, а также с увеличением количества кислородных вакансий в твердых растворах с $x > 0,5$, что замедляет рост кристаллитов в процессе синтеза.

С помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния определено наличие локальных искажений, характерных для составов с ромбоэдрической структурой во всех исследуемых составах. Структурные данные, полученные методами дифракции рентгеновского излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния, указывают на формирование в составах неоднородного структурного состояния, при котором в основной матрице с параэлектрической кубической структурой присутствуют полярноактивные наноразмерные кластеры с ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки.

Библиографический список / References

1. Banoth P., Narsaiah B.P., De Los Santos Valadares L., Kargin J., Kollu P. Single-phase BiFeO₃ and BiFeO₃-Fe₂O₃ nanocomposite photocatalysts for photo-degradation of organic dye pollutants. *Nanoscale Advances*. 2023; 5(9): 2646—2656. <https://doi.org/10.1039/d2na00881e>
2. Catalan G., Scott J.F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*. 2009; 21(24): 2463—2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
3. Banoth P., Sohan A., Kandula C., Kollu P. Structural, dielectric, magnetic, and ferroelectric properties of bismuth ferrite (BiFeO₃) synthesized by a solvothermal process using hexamethylenetetramine (HMTA) as precipitating agent. *Ceramics International*. 2022; 48(22): 32817—32826. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4084619>
4. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Magnetoelectric and multiferroic media. *Physics–Uspekhi*. 2012; 55(6): 557. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201206b.0593>
5. Chu Y.H., Martin L.W., Holcomb M.B., Ramesh R. Controlling magnetism with multiferroics. *Materials Today*. 2007; 10(10): 16—23. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70241-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70241-9)
6. Sando D., Barthélémy A., Bibes M. BiFeO₃ epitaxial thin films and devices: past, present and future. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2014; 26(47): 473201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/473201>
7. Fischer P., Polomska M., Sosnowska I., Szymanski M. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1980; 13(10): 1931. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/10/012>
8. Phong P.T., Salazar-Kuri U., Van H.T., Khien N.V., Dang N.V., Tho P.T. Influence of isothermal structural transition on the magnetic properties of Cr doped Bi_{0.86}Nd_{0.14}FeO₃ multiferroics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 823: 153887. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153887>
9. Tho P.T., Clements E.M., Kim D.H., Tran N., Osofsky M.S., Phan M.-H., Phan T.L., Lee B.W. Crystal structure and magnetic properties of Ti-doped Bi_{0.84}La_{0.16}FeO₃ at morphotropic phase boundary. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 741: 59—64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.140>
10. Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Tovar M., Sikolenko V., Efimov V., Efimova E., Shur V.Ya., Kholkin A.L. Temperature and composition-induced structural transitions in Bi_{1-x}La(Pr)_xFeO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014; 97(8): 2631—2638. <https://doi.org/10.1111/jace.12978>
11. Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Sikolenko V., Efimov V., Efimova E., Willinger M., Salak A.N., Kholkin A.L. Phase coexistence in Bi_{1-x}(Pr)_xFeO₃ ceramics. *Journal of Materials Science*. 2014; 49(20): 6937—6943. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8398-6>
12. Khomchenko V.A., Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Das S., Amaral V.S., Tovar M., Sikolenko V., Paixão J.A. Structural transitions and unusual magnetic behavior in Mn-doped Bi_{1-x}La_xFeO₃ perovskites. *Journal of Applied Physics*. 2012; 112(8): 084102. <https://doi.org/10.1063/1.4759435>
13. Kitagawa Y., Hiraoka Y., Honda T., Ishikura T., Nakamura H., Kimura T. Low-field magnetoelectric effect at room temperature. *Nature Materials*. 2010; 9(10): 797—802. <https://doi.org/10.1038/nmat2826>
14. Singh A., Pandey V., Kotnala R.K., Pandey D. Direct evidence for multiferroic magnetoelectric coupling in 0.9BiFeO₃-0.1BaTiO₃. *Physical Review Letters*. 2008; 101(24): 247602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.247602>
15. López I., Castaldini A., Cavallini A., Nogales E., Méndez B., Piqueras J. β-Ga₂O₃ nanowires for an ultra-violet light selective frequency photodetector. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014; 47(41): 415101. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/41/415101>
16. Li Y., Sun N., Liu J., Hao X., Du J., Yang H., Li X., Cao M. Multifunctional BiFeO₃ composites: absorption attenuation dominated effective electromagnetic interference shielding and electromagnetic absorption induced by multiple dielectric and magnetic relaxations. *Composites Science and Technology*. 2018; 159: 240—250. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.02.014>
17. Ca N.X., Lee M.Y., Nguyen H., Ba D.N., Tho P.T., Dang N.V., Tran N., Lee B.W., Ha L.T., Hue L.T., Chu X. Peculiar magnetism of Bi_{1-x}Dy_xFeO₃ ceramics at the morphotropic phase boundary. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 869: 159331. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159331>
18. Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Trukhanov A.V., Willinger M., Khomchenko V.A., Kholkin A.L., Sikolenko V., Maniecki T., Maniukiewicz W., Dubkov S.V., Silibin M.V. Structure and piezoelectric properties of Sm-doped BiFeO₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. *Materials Research Bulletin*. 2019; 112: 420—425. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.08.002>
19. Pakalniškis A., Lukowiak A., Niaura G., Gluchowski P., Karpinsky D.V., Alikin D.O., Abramov A.S., Zhaludkevich A., Silibin M.V., Kholkin A.L., Skaudžius R., Strek W., Kareiv A. Nanoscale ferroelectricity in pseudocubic sol-gel derived barium titanate-bismuth ferrite (BaTiO₃-BiFeO₃) solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 830: 154632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154632>
20. Reetu R., Agarwal A., Sanghi S., Ashima A. Rietveld analysis, dielectric and magnetic properties of Sr and Ti codoped BiFeO₃ multiferroic. *Journal of Applied Physics*. 2011; 110(7): 073909. <https://doi.org/10.1063/1.3646557>
21. Liu H., Yang X. Structural, dielectric, and magnetic properties of BiFeO₃-SrTiO₃ solid solution ceramics. *Ferroelectrics*. 2016; 500(1): 310—317. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1230445>
22. Tang L., Zhou X., Habib M., Zou J., Yuan X., Zhang Y., Zhang D. Phase structure and electrical properties of BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. *Ceramics International*. 2023; 49(24): 31965—31974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.160>
23. Kim S., Khanal G.P., Nam H.-W., Fujii I., Ueno S., Moriyoshi C., Kuroiwa Y., Wada S. Structural and electrical characteristics of potential candidate lead-free BiFeO₃-BaTiO₃. *Journal of Applied Physics*. 2017; 122(16): 164105. <https://doi.org/10.1063/1.4999375>
24. Hlinka J., Pokorný J., Karimi S., Reaney I.M. Angular dispersion of oblique phonon modes in from micro-Raman scattering. *Physical Review B*. 2011; 83(2): 020101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.020101>
25. Wang Y., Nan C.-W. Site modification in BiFeO₃ thin films studied by Raman spectroscopy and piezoelectric force microscopy. *Journal of Applied Physics*. 2008; 103(11): 114104. <https://doi.org/10.1063/1.2938080>
26. Hermet P., Goffinet M., Kreisel J., Ghosez P. Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Physical Review B*. 2007; 75(22): 220102(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.220102>

Информация об авторах / Information about the authors

Силибин Максим Викторович — канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6273-3053>; e-mail: sil_m@mail.ru

Скляр Полнина Алексеевна — магистрант кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: qwerty46.qq@gmail.com

Живулько Вадим Дмитриевич — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией оптической спектроскопии полупроводников, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0646-4936>; e-mail: zhivulko@physics.by

Латушко Сергей Игоревич — младший научный сотрудник, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0008-0525>; e-mail: latushkasi@gmail.com

Желудкевич Дмитрий Викторович — младший научный сотрудник, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3939>; e-mail: geludkevichdima@mail.ru

Карпинский Дмитрий Владимирович — доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией оксидных материалов, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1046-543X>; e-mail: dmitry.karpinsky@gmail.com

Maxim V. Silibin — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6273-3053>; e-mail: sil_m@mail.ru

Polina A. Sklyar — Master of Science, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, National University of Science and Technology "MISIS", 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: qwerty46.qq@gmail.com

Vadim D. Zvivulko — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of Optical Spectroscopy of Semiconductors, 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/0000-0002-0646-4936>; e-mail: zhivulko@physics.by

Sergey I. Latushko — Junior Researcher, National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; 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/0000-0003-0008-0525>; e-mail: latushkasi@gmail.com

Dmitry V. Zheludkevich — Junior Researcher, National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; 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/0000-0002-9748-3939>; e-mail: geludkevichdima@mail.ru

Dmitry V. Karpinsky — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head Laboratory of Oxide Materials, National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; 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/0000-0002-1046-543X>; e-mail: dmitry.karpinsky@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2023; поступила после доработки 05.12.2023; принята к публикации 15.12.2023
Received 27 October 2023; Revised 5 December 2023; Accepted 15 December 2023

* * *

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ / GENERAL QUESTIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 4. С. 342—350.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202307.560

УДК 621.315:517.958.533.6

Об актуальности проблемы синтеза новых материалов в условиях инновационного развития промышленности

© 2023 г. А. А. Зацаринный¹, К. К. Абгарян¹✉

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

✉ Автор для переписки: kristal83@mail.ru

Аннотация. В статье рассматриваются актуальные проблемы синтеза новых материалов в современных условиях. Отмечено, что сегодня это важнейшая стратегическая задача инновационного развития промышленности России. Сформулированы факторы, определяющие актуальность этой задачи. Дан краткий анализ состояния российской микроэлектроники. Показана значимость методов математического моделирования и необходимость развития инновационных подходов в области синтеза новых материалов. Выделены основные направления научных исследований, связанные с разработкой новых модельных представлений, методов и алгоритмов, применяемых в области математического моделирования структур и свойств наноматериалов, а также систем на их основе, рассмотренные на IV Международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК–2022). В работе показано, что для дальнейшего развития методов и средств математического моделирования требуется отечественная высокопроизводительная среда для научных исследований, обладающая комфортным пользовательским интерфейсом, гибкостью в настройке ресурсов, высокой производительностью и надежностью.

Ключевые слова: цифровая трансформация, синтез новых материалов, новые материалы, многомасштабное моделирование, высокопроизводительная исследовательская инфраструктура

Для цитирования: Зацаринный А.А., Абгарян К.К. Об актуальности проблемы синтеза новых материалов в условиях инновационного развития промышленности. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 342—350. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.560>

On the relevance of the problem of synthesis of new materials in the conditions of innovative industrial development

A. A. Zatsarinnyy¹, K. K. Abgaryan¹✉

¹ *Federal Research Centre “Information and Control” of the Russian Academy of Sciences,
44–2 Vavilov Str., Moscow 119333, Russian Federation*

✉ Corresponding author: kristal83@mail.ru

Abstract. The article discusses current problems of the synthesis of new materials in modern conditions. It is noted that today this is the most important strategic task of innovative development of Russian industry. The factors determining the relevance of this task are formulated. A brief analysis of the state of Russian microelectronics is given. The importance of mathematical modeling methods and

the need to develop innovative approaches in the field of synthesis of new materials are shown. The main directions of scientific research related to the development of new model concepts, methods and algorithms used in the field of mathematical modeling of the structures and properties of nanomaterials, as well as systems based on them, discussed at the IV International Conference “Mathematical Modeling in Materials Science of Electronic Components” (ICM3SEC–2022). The paper shows that for the further development of methods and means of mathematical modeling, a domestic high–performance environment for scientific research is required, with a comfortable user interface, flexibility in setting up resources, high performance and reliability.

Keywords: digital transformation, synthesis of new materials, new materials, multi–scale modeling, high–performance research infrastructure

For citation: A.A. Zatsarinnyy, K.K. Abgaryan. On the relevance of the problem of synthesis of new materials in the conditions of innovative industrial development. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 332–350. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.547>

Введение

В Послании Президента Федеральному собранию 21 февраля 2023 г.¹ отмечено, что в условиях беспрецедентно масштабных экономических и финансовых санкций Запада против России обеспечено устойчивое состояние экономики и, что важно, системы управления. Так, вместо ожидавшегося в 2022 г. спада валового внутреннего продукта на 20–25 % он снизился только на 2,1 %. Более того, в 2023 г. Всемирный банк включил Россию на 5–е место (1–е место в Европе)².

Вместе с тем, нельзя не признать, что Запад создал для России целый спектр реальных проблем, имеющих глобальный характер. Одна из них — в сфере электронной компонентной базы и материалов — ставит под угрозу возможность реализации стратегии научно–технологического развития страны на основе цифровой трансформации. Ключевой проблемой становится обеспечение технологического суверенитета страны в области микроэлектроники на основе создания полнофункциональной микроэлектронной отрасли. Для успешного решения этой проблемы необходима системная концентрация всех видов ресурсов, включая научные и образовательные. Не секрет при этом, что состояние российской науки оставляет желать лучшего. Так, по уровню публикационной активности она находится на 8–м месте (3,5 % публикаций), по уровню патентной активности на 11–м месте, а по уровню финансирования — на 34–м месте в мире (примерно 1 % от ВВП) [1].

¹ Послание Президента Федеральному собранию. 21 февраля 2023. <http://www.kremlin.ru/events/president/transcripts/statements/70565>

² Рейтинг Всемирного банка. <https://www.dp.ru/a/2023/08/04/vsemirnij-bank-vkljuchil-rossiju>

На заседании Совета по науке и образованию 8 февраля 2023 г. Президент В.В. Путин обратил внимание на формирование целостной системы планирования и управления научно–технологическим развитием³. Приняты принципиальные шаги в этом направлении. Выделим наиболее важные из них: повышение роли Совета в выработке стратегических решений и приоритетов в научно–технической сфере, обновление подходов и методологии научно–технологического прогнозирования, координация на уровне правительственной комиссии действий министерств, ведомств и высокотехнологичных компаний по исполнению единой государственной программы научно–технологического развития, а также реализация Федеральных научно–технических программ и инновационных проектов для создания собственных наукоемких решений (сельское хозяйство, генетика, система мониторинга климата, строительство крупных исследовательских установок мирового уровня для создания новых лекарств, материалов и др. наукоемкой продукции).

Одним из важнейших наукоемких научных направлений, которое определено в рамках первого приоритета Стратегии научно–технологического развития, является проблематика синтеза новых материалов с заданными свойствами на основе математического моделирования. Эта проблематика очень сложная, наукоемкая, многоаспектная и поэтому требует всестороннего обсуждения в научном сообществе [2–4]. Существенный вклад в ее развитие вносят регулярные Международные конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК),

³ Заседание Совета по науке и образованию 8 февраля 2023 г. Москва, Кремль. <http://www.kremlin.ru/events/president/transcripts/deliberations/70473>

которые, начиная с 2019 г., организуют ФИЦ ИУ РАН совместно с НИИМЭ.

В этом году состоялась юбилейная, пятая, конференция. И в этой связи, представляется целесообразным системно взглянуть на направления работ, которые были представлены и обсуждены на конференциях МММЭК–2022.

Факторы, определяющие значимость проблематики синтеза новых материалов

В докладах конференции достаточно детально и обоснованно представлены факторы, определяющие значимость проблематики синтеза новых материалов с заданными свойствами на основе математического моделирования высокопроизводительных вычислений. К ним следует отнести [5—7]:

- синтез новых материалов с заданными свойствами как стратегически важное направление инновационного развития в рамках программы цифровой экономики;

- успешное решение задач синтеза новых материалов как основа прорывных технологий для создания отечественной импортонезависимой электронной компонентной базы;

- новые материалы — кардинальное решение проблемы обеспечения информационной безопасности компьютерных систем различного назначения, прежде всего в интересах государственного управления, обороны, безопасности и правопорядка;

- требования создания перспективных комплексов вооружения и военной техники на отечественной электронной компонентной базе могут быть выполнены только за счет создания новых комплектующих элементов и материалов, а также технологий их получения;

- разработанный научно-методический аппарат требует адекватной поддержки в виде высокопроизводительной гибкой исследовательской инфраструктуры;

- создание современной исследовательской инфраструктуры должно стать мощным толчком для развития различных отраслей российской науки, которая находится в условиях концептуального перехода к новой парадигме в научных исследованиях, основанной на анализе накопленных больших данных в конкретных предметных областях;

- необходимость создания высокопроизводительной исследовательской инфраструктуры является стимулом кардинального реформирования системы подготовки специалистов. Так, ведущие вузы страны (МГУ им. М.В. Ломоносова, МФТИ, МИСИС, МГТУ им. Н.Э. Баумана и др.) создают новые программы обучения по подготовке специалистов в областях математического моделирова-

ния, систем программирования и методов анализа больших данных;

- новым фактором становится интенсивное внедрение технологий искусственного интеллекта, которые могут существенно повлиять на все процессы создания новых материалов — от научных исследований до производственных процессов.

Необходимо отметить, что роль этих факторов не только сохраняется, но и усиливается. Другими словами, современные факторы, определяемые потребностями цифровой трансформации общества, определяют актуальность представления вычислительных систем для научных исследований в виде высокопроизводительной цифровой платформы.

Состояние российской микроэлектроники и пути выхода из кризиса

В докладах и выступлениях на конференциях большое внимание уделено не только анализу состояния микроэлектроники России, но предложениям по восстановлению этой отрасли [3]. Дан ретроспективный анализ развития микроэлектроники в СССР. Приведем наиболее значимые факты.

- В электронной промышленности СССР было 107 производственных и научно-производственных объединений, 59 самостоятельных предприятий, 59 НИИ и 107 ОКБ.

- В составе Министерства электронной промышленности имелись институт повышения квалификации руководящих работников и специалистов, и 23 техникума, в которых обучались до 7000 студентов. В отрасли трудилось около 1,5 млн чел., включая примерно 170 тыс. в научных организациях и конструкторских бюро.

- Разработано около 16 тысяч типов изделий электронной техники и к 1990 г. произведено 1,8 млрд шт. интегральных микросхем и около 6 млрд шт. полупроводниковых приборов.

- По объему производства изделий электронной техники СССР был третьей страной в мире после США и Японии, а по номенклатуре выпускаемых изделий — первой.

- СССР была единственной страной в мире, которая полностью обеспечивала свои потребности в сфере вооружении и военной техники.

После распада страны в России оказались разрушены самые значимые кооперации научных организаций и предприятий электронной промышленности с участием бывших союзных республик (Украина, Армения, Прибалтика и др.). В результате Россия лишилась необходимой полнофункциональной инфраструктуры поддержки и обеспечения функционирования отрасли по развитию отечественной микроэлектроники. Потребности в микроэлектронных изделиях на протяжении последних десятилетий практически полностью

удовлетворяются за счет закупок импортных электронных компонентов. Принятые «Программа развития электронной компонентной базы» (2007 г.) и Федеральная целевая программа «Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники» (на 2008—2015 гг.) практически не выполнены.

Вместе с тем, крупные зарубежные производители (TSMC, Intel, Samsung и др.) достигли высочайшего уровня технологического развития. Освоены технологические процессы 28, 20 и 10 нм, осваиваются трех- и двухнанометровые интегральные схемы. По прогнозам TSMC технологический процесс уровня 3 нм позволит разместить порядка 300 млн транзисторов, а уровня 1 нм — 1 млрд транзисторов на одном квадратном миллиметре. Отметим, что если на начальных этапах развития микроэлектроники переход на новый уровень обеспечивался простым масштабированием решений, то по мере уменьшения технологических норм до единиц нм требуются более сложные решения: кардинальные изменения процесса и оборудования фотолитографии, новые материалы, структуры и т.п.

Эти обстоятельства привели к огромному отставанию от мирового уровня и, как следствие, значительной импортозависимости, включая даже ряд стратегически важных оборонных отраслей.

Для восстановления российской микроэлектроники необходимо преодоление целого ряда проблем и барьеров. Основные из них:

- Воссоздание научных школ проектирования микроэлектронной техники;
- Накопление знаний с учетом мирового опыта;
- Создание конкурирующих научно-производственных и производственных групп;
- Организация производства с необходимой мощностью;
- Изыскание необходимого финансирования всего жизненного цикла микроэлектронной техники, включая фундаментальные научные исследования;
- Поиск заинтересованных инвесторов;
- Обоснование новых логистических цепочек взаимодействия предприятий как внутри России, так и с другими странами (с учетом санкционных ограничений).

Особо отметим необходимость принципиального решения вопроса о прямом финансировании фундаментальных исследований в области микроэлектроники как со стороны государства, так и со стороны бизнеса. Речь идет об актуальных направлениях исследований компонентной базы на новых физических принципах, включая, например, многоэлементные структуры на основе сверхпроводящих квантовых битов (кубитов), элементную базу на квантовых эффектах, углеродной электро-

нике (на графене, на углеродных нанотрубках, на алмазе), органической электронике, интегрированной радиофотонике.

Представляется, что для преодоления приведенных выше барьеров в России необходимо срочно реализовать проект по созданию отечественной ЭКБ и материалов [3, 7]. Такой «электронный» проект должен предусматривать комплекс мероприятий, включая исследования, разработку технологий, реализующих их микроэлектронных изделий, необходимого технологического оборудования и расходных материалов, научно-производственной базы, в том числе серийных заводов, а также подготовку высококвалифицированных специалистов в области радиоэлектроники. Следует отметить необходимость развития отечественных программных средств для разработки и оптимизации полупроводниковых приборов, а также технологий их производства с использованием средств автоматизированного проектирования.

Традиционно используемое понятие «импортозамещение» сегодня приобретает качественно другой характер, а именно — оно трансформируется в более актуальное — «импортонезависимость». Другими словами, важно не просто суметь создать необходимый набор аналогов существующих материалов и ЭКБ, — необходимо выйти на уровень обеспечения полного технологически независимого отечественного жизненного цикла создания материалов с требуемыми свойствами, включая исследование, разработки, внедрение и поддержание в различных условиях эксплуатации и применения.

Ключевым должно стать создание в РФ нового микроэлектронного производства для перехода на новый качественный уровень технологии 28 нм и его дальнейшее развитие до технологического уровня 7 нм. Для этого необходима системная постановка работ по разработке технологий создания микроэлектронной компонентной базы, в том числе для аппаратуры военного и двойного назначения. Микроэлектроника должна быть обозначена на государственном уровне как базовая для всего комплекса высокотехнологичных отраслей.

Понимание таких подходов к модернизации этого направления в рамках общих целей развития страны в новых геополитических и экономических условиях должно обеспечить мобилизацию и сплоченность научного сообщества перед лицом реальных глобальных угроз. Особую значимость для нашей страны представляет собой проблема консолидации интеллектуальной элиты, решение которой необходимо для обеспечения сплоченности российского общества перед лицом глобальных угроз для национальной и глобальной безопасности. Определенный оптимизм вызывают в связи с этим заявления нового Президента РАН академика Г.Я. Красникова на заседании президиума РАН

2 ноября 2022 г. о реанимации 6-й подпрограммы фундаментальных научных исследований⁴.

Математическое моделирование структуры и свойств наноматериалов и систем на их основе

Основные направления научных исследований, связанные с разработкой новых модельных представлений, методов и алгоритмов, применяемых в области математического моделирования структур и свойств наноматериалов, а также систем на их основе, были рассмотрены на IV Международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК–2022). Наиболее интересные результаты, представленные на конференции по следующим направлениям.

Первое. Моделирование работы многоуровневых элементов памяти для компьютеров следующего поколения:

- в докладе О.А. Тельминова и Е.С. Горнева отмечена особая роль нейронных сетей и их аппаратной реализации в развитии систем Искусственного интеллекта [8]. Отмечено, что в настоящее время развиваются две ветви нейросетевых решений — на основе классической модели нейрона и наиболее активно развивающаяся на базе нейроморфной модели. Представлены анализ и классификация элементной базы, а также схемотехнические решения для нейроморфных вычислений на мемристорных кроссбарах для «подготовки к интегральному исполнению управляющей схемы, выполненной по КМОП–технологии и матрицы мемристоров»;

- проблемы имитационного моделирования аналоговой импульсной нейронной сети на основе мемристорных элементов и решение задачи распознавания изображений рассматривалась в докладе А.Ю. Морозова, К.К. Абгарян и Д.Л. Ревизникова [9].

Второе. Математическое моделирование в структурном материаловедении:

- рассматривались как подходы, связанные с проектированием программных систем для моделирования в материаловедении электронных компонентов [10], так и решение конкретных задач, таких как численное моделирование фотоэлектрических характеристик солнечных элементов на основе гетероперехода $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ [11] и моделирование высокотемпературных отжига массива нанопроволок GaAs;

- как отмечалось в ряде работ моделирование тепловых процессов в наноструктурах представляет актуальную научно–техническую задачу, связанную со значительным увеличением выделяемо-

го тепла при росте рабочих частот с одновременным уменьшением размеров микроэлектронных устройств [12]. В работе профессора В.И. Хвезюка из МГТУ имени Н.Э. Баумана обсуждались теплофизические проблемы. Показано, что «изучение процессов переноса тепла в наноструктурах требует развития принципиально нового направления» [13]. В его совместном докладе с учениками А.А. Бариновым и Чжен Цзяюэ развиваются подходы, позволяющие определять теплопроводность в нанопленках, опираясь на расчеты длин свободных пробегов фононов с учетом шероховатостей поверхностей пленок [14];

- в докладе И.В. Матюшкина, О.А. Тельминова и А.Н. Михайлова из АО НИИМЭ предложена новая методика моделирования с учетом тепловыделения в малых объемах вещества на примере роста микростержней оксида цинка [15];

- в работе А.Г. Настовьяк и ее коллег из ИФП СО РАН из Новосибирска представлены результаты имитационного моделирования процесса отжига массива нанопроволок GaAs методом Монте–Карло [16].

Третье. Современные проблемы создания исследовательской инфраструктуры для синтеза новых материалов с заданными свойствами, включая применение новых методов и средств анализа больших данных:

- были представлены методы создания интеграционной платформы для решения задач материаловедения [17];

- рассмотрены вопросы, связанные с архитектурой обработки данных для параллельных вычислений в высокопроизводительном комплексе для задач материаловедения [18];

- также освещались вопросы, связанные с применением методов машинного обучения для конструирования новых неорганических соединений, перспективных для электроники [19].

Четвертое. Проблемы развития материаловедения квантоворазмерных электронных гетероструктур:

- в докладе коллег из Германии, Белоруссии и Португалии, были представлены результаты исследований магнитных свойств искусственно выращенных структур ферромолибдата стронция (SFMO), применяемых в multifunctional микроэлектронных устройствах [20].

О развитии высокопроизводительных вычислений

Важное место на конференциях заняли вопросы создания и применения высокопроизводительной исследовательской инфраструктуры. Дан анализ тенденций в этой области за рубежом [7, 21, 22]. Так, в Стратегии развития Europe–2020 Strategy

⁴ Красников Г.Я. на Президиуме РАН. 02.11.2022. <https://youtu.be/GQB8kP575Xo>

одним из инструментов социально-экономического развития признано создание и совершенствование общеевропейских исследовательских инфраструктур. Европейский Совет в 2002 г. учредил специальный форум по исследовательским инфраструктурам (European Strategy Forum on Research Infrastructures 2012 (ESFRI)). Во Франции в 2004 г. создан Национальный центр научных исследований для развития больших исследовательских инфраструктур, в октябре 2012 г. утверждена «Французская Национальная стратегия исследовательских инфраструктур 2012—2020». В Германии в 2013 г. Федеральное министерство образования и науки (BMBF) приняло «Дорожную карту развития исследовательских инфраструктур». Создана сеть национальных научных лабораторий (SNLs) для проблемно-ориентированных междисциплинарных исследований [23, 24]. Китайская академия наук в начале «нулевых» разработала и приняла дорожную карту развития больших исследовательских инфраструктур до 2050 г., охватывает почти 50 действующих или проектируемых больших инфраструктурных исследовательских объектов [25].

Как показывает анализ мирового опыта [8, 9], основными тенденциями являются использование гибридных вычислительных архитектур, организация вычислений в территориально распределенных вычислительных комплексах; виртуализация вычислительных сред и миграция вычислительной среды к источнику данных за счет использования технологий виртуализации и контейнеризации.

С учетом указанных тенденций для повышения эффективности проведения экспериментальных исследований в интересах цифровой трансформации в ФИЦ ИУ РАН создана современная цифровая платформа для научных исследований, которая предоставляет исследователям традиционные облачные услуги, а также технологии научного сервиса как услуги (RaaS — *Research as a Service*) в виде предметно-ориентированных программ [21, 23—26].

На базе платформы зарегистрирован центр коллективного пользования (ЦКП) «Информатика», на котором успешно решается целый ряд разнообразных задач, включая задачи синтеза материалов с заданными свойствами. Вместе с тем, ЦКП по своим характеристикам (15 узлов, 536 ядер, 26 графических ускорителей, 0,225 PFlops) уступает не только отечественным суперкомпьютерам, но и последним из TOP-500 (Китайский суперкомпьютер Inspur TS10000, 34 400 ядер и GPU, 3.0 PFlops).

В этой связи необходимо упомянуть о торжественном открытии 1 сентября 2023 г. нового суперкомпьютера «МГУ-270» в МГУ имени М.В. Ломоносова (на факультете ВМК). Архитектура суперкомпьютера «МГУ-270» сочетает в себе центральные процессоры (CPU), графические про-

цессоры (GPU) и нейронные процессоры (NPU). Его вычислительная мощность достигает 400 петафлопс по операциям искусственного интеллекта. Суперкомпьютер стал результатом сотрудничества МГУ с ведущими российскими и зарубежными компаниями и организациями (Росатом, Роскосмос, Сбербанк, Intel, Nvidia, Huawei и другие)⁵.

Однако и наличие высокопроизводительной инфраструктуры не является достаточным условием решения задач синтеза новых материалов: здесь обязательно следует указать на необходимость подготовки кадров высшей квалификации, способных выполнять постановки задач на основе современных математических методов, разрабатывать сложные программные модели для решения таких задач, а также способных выполнять обработку и анализ больших объемов данных (методы искусственного интеллекта, машинного обучения, теории управления, системного анализа).

Заключение

1. Новые материалы — важнейший компонент успешного развития цифровой трансформации. Создание отечественной электронной компонентной базы становится стратегической задачей в рамках цифровой трансформации. Без ее решения невозможно обеспечить создание базовых доверенных компонентов.

2. Синтез новых материалов на основе методов математического моделирования — сложная наукоемкая задача.

3. Требуется отечественная высокопроизводительная среда для научных исследований, обладающая комфортным интерфейсом для пользователей, гибкостью в настройке ресурсов, высокой производительностью и надежностью.

4. Острой проблемой является подготовка высококвалифицированных кадров в области математического моделирования и программирования.

5. Для решения назревших проблем необходима системная постановка работ по созданию технологий создания микроэлектронной компонентной базы для аппаратуры военного и двойного назначения. Необходимо признание микроэлектроники базовой отраслью для всего промышленного комплекса.

6. Создание российской электронной промышленности без опоры на результаты научных исследований, включая фундаментальные, в принципе невозможно.

7. Международные конференции МММЭК вносят достойный вклад в развитие научной составляющей проблемы синтеза новых материалов в России.

⁵ В МГУ появился мощный суперкомпьютер для работы с ИИ. 01.09.2023. <https://www.gazeta.ru/tech/2023/09/01/17518010.shtml>

Библиографический список

1. Власова В.В., Гохберг Л.М., Дитковский К.А., Коцемир М.Н., Кузнецова И.А., Мартынова С.В., Нестеренко А.В., Полякова В.В., Ратай Т.В., Репина А.А., Росовецкая Л.А., Сагиева Г.С., Стрельцова Е.А., Тарасенко И.И., Фридлянова С.Ю., Юдин И.Б., Варзановцева И.О., Гохберг Л.М., Кузьминов Я.И. Наука. Технологии. Инновации: 2023. Краткий стат. сб. М.: НИУ ВШЭ; 2023. 102 с. <https://doi.org/10.17323/978-5-7598-2742-9>
2. Абгарян К.К. Многомасштабное моделирование в задачах структурного материаловедения. М.: МАКС Пресс; 2017. 284 с.
3. Зацаринный А.А., Абгарян К.К. Синтез новых материалов как приоритетное направление инновационного развития промышленности. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 8—14. <https://doi.org/10.29003/m3057.MMMSEC-2022/8-14>
4. Абгарян К.К., Осипова В.А. Применение методов поддержки принятия решений для многокритериальной задачи отбора многомасштабных композиций. *Информатика и ее применения.* 2019; 13(2): 47—53. <https://doi.org/10.14357/19922264190207>
5. Зацаринный А.А., Абгарян К.К. Факторы, определяющие актуальность создания исследовательской инфраструктуры для синтеза новых материалов в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития России. *Материалы I Междунар. конф. «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2019). 21-23 октября 2019 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2019. С. 8—11.
6. Zatsarinny A.A., Abgaryan K.K. Factors determining the relevance of creating a research infrastructure for synthesizing new materials in implementing the priorities of scientific and technological development of Russia. *Russian Microelectronics.* 2020; 49(8): 600—602. <https://doi.org/10.1134/S1063739720080132>
7. Зацаринный А.А., Абгарян К.К. Актуальные проблемы создания исследовательской инфраструктуры для синтеза новых материалов в рамках цифровой трансформации общества. *Материалы II Междунар. конф. «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2020). 19-20 октября 2020 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2020. С. 3—13. <https://doi.org/10.29003/m1507.MMMSEC-2020/8-13>
8. Тельминов О.А., Горнев Е.С. Анализ элементной базы и схемотехнических решений для нейроморфных вычислений на мемристорных кроссбарах. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 156—159. <https://doi.org/10.29003/m3098.MMMSEC-2022/156-159>
9. Морозов А.Ю., Абгарян К.К., Ревизников Д.Л. Иммитационное моделирование аналоговой импульсной нейронной сети на основе мемристивных элементов с использованием параллельных технологий. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 150—156. <https://doi.org/10.29003/m3097.MMMSEC-2022/150-156>
10. Абгарян К.К. Проектирование программных систем для моделирования в материаловедении электронных компонентов. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 62—68. <https://doi.org/10.29003/m3069.MMMSEC-2022/62-68>
11. Саенко А.В., Жейц В.В., Билык Г.Е., Малюков С.П. Численное моделирование фотоэлектрических характеристик солнечных элементов на основе гетероперехода $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 102—105. <https://doi.org/10.29003/m3082.MMMSEC-2022/102-105>
12. Абгарян К.К., Колбин И.С. Применение метода модального подавления для расчета эффективного коэффициента теплопроводности сверхрешеток. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 77—79. <https://doi.org/10.29003/m3073.MMMSEC-2022/77-79>
13. Хвесьюк В.И. Теплофизика для наноэлектроники. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 120—123.
14. Хвесьюк В.И., Чжен Ц., Баранов А.А. Длины свободных пробегов фононов в нанопленках. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 124—127. <https://doi.org/10.29003/m3088.MMMSEC-2022/120-123>
15. Матюшкин И.В., Тельминов О.А., Михайлов А.Н. Учет тепловыделения в малых объемах вещества на примере роста микростержней ZnO: поиск методики моделирования. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 68—71.
16. Настовьяк А.Г., Штеренталь Д.В., Неизвестный И.Г., Щварц Н.Л. Моделирование высокотемпературных отжигов массива нанопроволок GaAs. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 71—74. <https://doi.org/10.29003/m3071.MMMSEC-2022/71-74>
17. Абгарян К.К., Гаврилов Е.С. Методы создания интеграционной платформы для решения задач материаловедения. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 18—23. <https://doi.org/10.29003/m3059.MMMSEC-2022/18-23>
18. Волович К.И., Денисов С.А., Кондрашев В.А. Архитектура сети обработки данных для параллельных вычислений в высокопроизводительном комплексе для задач материаловедения. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022). 24-26 октября 2022 г., Москва.* М.: МАКС Пресс; 2022. С. 30—36. <https://doi.org/10.29003/m3061.MMMSEC-2022/30-36>
19. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Сенько О.В., Докукин А.А., Кузнецова Ю.О. Применение методов машинно-

го обучения для конструирования новых неорганических соединений, перспективных для электроники. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022)*. 24–26 октября 2022 г., Москва. М.: МАКС Пресс; 2022. С. 36–39. <https://doi.org/10.29003/m3062.MMMSEC-2022/36-39>

20. Suchanek G., Kalanda N., Yarmolich M., Artiukh E., Gerlach G., Sobolev N. Magnetization of magnetically inhomogeneous $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ nanoparticles. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022)*. 24–26 октября 2022 г., Москва. М.: МАКС Пресс; 2022. С. 58. <https://doi.org/10.29003/m3067.MMMSEC-2022/58-58>

21. Волович К.И., Денисов С.А., Кондрашев В.А. Управление вычислительными заданиями высокопроизводительного вычислительного комплекса при решении задач материаловедения. *Материалы IV Междунар. конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (МММЭК-2022)*. 24–26 октября 2022 г., Москва. М.: МАКС Пресс; 2022. С. 24–29. <https://doi.org/10.29003/m3061.MMMSEC-2022/24-29>

22. Изотова Г.С. Отчет о результатах экспертно-аналитического мероприятия «Определение основных

причин, сдерживающих научное развитие в Российской Федерации: оценка научной инфраструктуры, достаточность мотивационных мер, обеспечение привлекательности работы ведущих ученых». Счетная палата Российской Федерации. 2020. 53 с. http://fgosvo.ru/uploadfiles/Work_materials_disssusion/sp.pdf (дата обращения: 06.10.2021).

23. Large research infrastructures development in China: A Roadmap to 2050. Chen H. (ed.). Berlin, Heidelberg: Science Press Beijing and Springer-Verlag; 2010. 148 p.

24. Large research infrastructures: Report on road-mapping of large research infrastructures (2008). OECD Global Science Forum. 2010. <http://www.oecd.org/sti/inno/47057832.pdf> (дата обращения: 06.10.2021).

25. Report on establishing large international research infrastructures: issues and options. OECD Global Science Forum. 2010. <http://www.oecd.org/sti/inno/47057832.pdf> (дата обращения: 06.10.2021).

26. Zatsarinnyy A.A. The experience of the FRC CSC RAS in creating a digital platform for scientific research in the cause of digital transformation. *2020 Inter. scient. and techn. conf. "Modern Computer Network Technologies" (MoNeTeC)*. 27–29 October 2020, Moscow. IEEE; 2020. P. 1–8. <https://doi.org/10.1109/MoNeTeC49726.2020.9258073>

References

1. Vlasova V.V., Gokhberg L.M., Ditkovskii K.A., Kotsemir M.N., Kuznetsova I.A., Martynova S.V., Nesterenko A.V., Polyakova V.V., Ratai T.V., Repina A.A., Rosovetskaya L.A., Sagieva G.S., Strel'tsova E.A., Tarasenko I.I., Fridlyanova S.Yu., Yudin I.B., Varzanovtseva I.O., Gokhberg L.M., Kuz'minov Ya.I. The science. Technologies. Innovation: 2023. Moscow: NIU VShE; 2023. 102 p. (In Russ.). <https://doi.org/10.17323/978-5-7598-2742-9>

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

3. Zatsarinnyy A.A., Abgaryan K.K. Synthesis of new materials as a priority direction of innovative development of the industry. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022)*. October 24–26, 2022, Moscow. Moscow: MAKS Press; 2022. P. 8–14. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3057.MMMSEC-2022/8-14>

4. Abgaryan K.K., Osipova V.A. Application of decision support methods for the multicriterial selection of multiscale compositions. *Informatika i ee primeneniya = Informatics and Applications*. 2019; 13(2): 47–53. (In Russ.). <https://doi.org/10.14357/19922264190207>

5. Zatsarinnyy A.A., Abgaryan K.K. Factors that determine the relevance of creating a research infrastructure for the synthesis of new materials as part of the implementation of the priorities of scientific and technological development of Russia. *Proceed. of the I Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (MMMSEC-2019)*. October 21–23, 2019, Moscow. Moscow: MAKS Press; 2019. P. 8–11. (In Russ.)

6. Zatsarinnyy A.A., Abgaryan K.K. Factors determining the relevance of creating a research infrastructure for synthesizing new materials in implementing the priorities of scientific and technological development of Russia. *Russian Microelectronics*. 2020; 49(8): 600–602. <https://doi.org/10.1134/S1063739720080132>

7. Zatsarinnyy A.A., Abgaryan K.K. Current problems of creation of research infrastructure for synthesis of

new materials in the framework of the digital transformation of society. *Proceed. of the II Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (MMMSEC-2020)*. October 19–20, 2020, Moscow. Moscow: MAKS Press; 2020. P. 3–13. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m1507.MMMSEC-2020/8-13>

8. Telminov O.A., Gornev E.S. Analysis of the element base and circuit design for neuromorphic computing on memristor crossbars. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022)*. October 24–26, 2022, Moscow. Moscow: MAKS Press; 2022. P. 156–159. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3098.MMMSEC-2022/156-159>

9. Morozov A.Y., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Simulation modeling of an analogue spiking neural network based on memristic elements using parallel technologies. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022)*. October 24–26, 2022, Moscow. Moscow: MAKS Press; 2022. P. 150–156. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3097.MMMSEC-2022/150-156>

10. Abgaryan K.K. Designing software systems for modeling in the material science of electronic components. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022)*. October 24–26, 2022, Moscow. Moscow: MAKS Press; 2022. P. 62–68. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3069.MMMSEC-2022/62-68>

11. Saenko A.V., Zheits V.V., Bilyk G.E., Malyukov S.P. Numerical modeling of photovoltaic characteristics of solar cells based on a $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022)*. October 24–26, 2022, Moscow. Moscow: MAKS Press; 2022. P. 102–105. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3082.MMMSEC-2022/102-105>

12. Abgaryan K.K., Kolbin I.S. Application of the modal suppression method to calculate the effective thermal conductivity coefficient of superlattices. *Proceed. of*

the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow. Moscow: MAKS Press; 2022. P. 77–79. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3073.MMMSEC-2022/77-79>

13. Khvesyuk V.I. Thermal physics for nano electronics. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2022. P. 120–123. (In Russ.)

14. Khvesyuk V.I., Zheng J., Barinov A.A. Mean free paths of phonons in nanofilms. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2022. P. 124–127. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3088.MMMSEC-2022/120-123>

15. Matyushkin I.V., Telminov O.A., Mikhaylov A.N. Accounting for heat release in small volumes of matter on the example of the growth of ZnO micro-rods: search for a modeling technique. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2022. P. 68–71. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3070.MMMSEC-2022/68-71>

16. Nastovjak A.G., Shterental D.V., Neizvestny I.G., Shvartz N.L. simulation of high-temperature annealing of GaAs nanowire array. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2022. P. 71–74. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3071.MMMSEC-2022/71-74>

17. Abgaryan K.K., Gavrilov E.S. Methods of creating an integration platform for solving material science problems. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2022. P. 18–23. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3059.MMMSEC-2022/18-23>

18. Volovich K., Denisov S., Kondrashev V. Data processing network architecture for parallel computing in a high-performance complex for materials science problems. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2022. P. 30–36. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3061.MMMSEC-2022/30-36>

19. Kiselyova N.N., Dudarev V.A., Senko O.V., Dokukin A.A., Kuznetsova Yu.O. Application of machine learn-

ing methods for the design of new inorganic compounds promising for electronics. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2022. P. 36–39. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3062.MMMSEC-2022/36-39>

20. Suchaneck G., Kalanda N., Yarmolich M., Artiukh E., Gerlach G., Sobolev N. Magnetization of magnetically inhomogeneous Sr_2FeMoO_6 nanoparticles. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2022. P. 58. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3067.MMMSEC-2022/58-58>

21. Volovich K., Denisov S., Kondrashev V. Data processing network architecture for parallel computing in a high-performance complex for materials science problems. *Proceed. of the IV Inter. conf. "Mathematical modeling in materials science of electronic component" (ICM3SEC-2022). October 24–26, 2022, Moscow.* Moscow: MAKS Press; 2022. P. 24–29. (In Russ.). <https://doi.org/10.29003/m3061.MMMSEC-2022/24-29>

22. Izotova G.S. Report on the results of the expert analytical event "Identification of the main reasons constraining scientific development in the Russian Federation: assessment of scientific infrastructure, sufficiency of motivational measures, ensuring the attractiveness of the work of leading scientists". Accounts Chamber of the Russian Federation. 2020. 53 p. (In Russ.). http://fgosvo.ru/uploadfiles/Work_materials_discussion/sp.pdf (accessed on 06.10.2021).

23. Chen H. (ed.). Large research infrastructures development in China: A Roadmap to 2050. Berlin, Heidelberg: Science Press Beijing and Springer-Verlag; 2010. 148 p.

24. Large research infrastructures: Report on road-mapping of large research infrastructures (2008). OECD Global Science Forum. 2010. <http://www.oecd.org/sti/inno/47057832.pdf> (accessed on 06.10.2021).

25. Report on establishing large international research infrastructures: issues and options. OECD Global Science Forum. 2010. <http://www.oecd.org/sti/inno/47057832.pdf> (accessed on 06.10.2021).

26. Zatsarinnyy A.A. The experience of the FRC CSC RAS in creating a digital platform for scientific research in the cause of digital transformation. 2020 *Inter. scient. and techn. conf. "Modern Computer Network Technologies" (MoNeTeC). October 27–29, 2020, Moscow.* IEEE; 2020. P. 1–8. <https://doi.org/10.1109/MoNeTeC49726.2020.9258073>

Информация об авторах / Information about the authors

Зацаринный Александр Алексеевич — доктор техн. наук, главный научный сотрудник, руководитель отделения, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; <https://orcid.org/0000-0002-8872-2774>; e-mail: azatsarinny@frcsc.ru

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

Alexander A. Zatsarinnyy — Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Deputy Director, Federal Research Centre "Information and Control" of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilov Str., Moscow 119333, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0002-8872-2774>; e-mail: azatsarinny@frcsc.ru

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

Поступила в редакцию 07.10.2023; поступила после доработки 27.10.2023; принята к публикации 06.11.2023

Received 7 October 2023; Revised 27 October 2023; Accepted 6 November 2023

Список статей, опубликованных в 2023 году

**А. Л. Гурский, Н. А. Каланда, М. В. Ярмолич,
А. В. Петров, П. Н. Киреев**

Особенности кислородного обмена в лантан–стронциевых
манганитах, легированных железом 1 5—16

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

**И. И. Марончук, Д. Д. Санникович, Е. В. Давыдова,
Н. Ю. Табачкова**

Теллурид кадмия для высокоэффективных
солнечных элементов 1 17—25

**В. Ю. Железнов, Т. В. Малинский, В. Е. Роголин,
Ю. В. Хомич, В. А. Ямщиков, И. А. Каплунов,
А. И. Иванова**

Воздействие наносекундных ультрафиолетовых
лазерных импульсов на поверхность монокристаллов
германия 2 89—100

**Д. А. Подгорный, М. С. Нестюркин,
Н. Ю. Комаровский**

Влияние технологических параметров
при многопроволочной резке слитков GaAs
на поверхностные характеристики пластин 2 101—109

**А. Г. Белов, В. Е. Каневский, Е. И. Кладова,
С. Н. Князев, Н. Ю. Комаровский, И. Б. Парфентьева,
Е. В. Чернышова**

Сравнение результатов оптических и электрофизических
измерений концентрации дырок
в образцах p -GaAs, легированных цинком 3 171—180

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

**Е. В. Забелина, Р. Шахин, Н. С. Козлова,
В. М. Касимова**

Определение удельного угла вращения плоскости
поляризации в гиротропных кристаллах средней категории
спектрофотометрическим методом 3 181—189

**И. С. Воронина, Е. Э. Дунаева, Л. И. Ивлева,
Л. Д. Исхакова, А. Г. Папашвили, М. Е. Дорошенко**

Исследование процессов диффузии ионов кобальта
в кристаллах ортованадата кальция 4 261—271

Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, О. А. Бузанов

Влияние легирования на оптические свойства кристаллов
лантан–галлиевого танталата 4 272—278

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 $\text{LiNbO}_3/\text{Ni}/\text{метглас}$ 1 26—35

**В. В. Куц, А. В. Турутин, И. В. Кубасов, А. М. Кислюк,
Э. Э. Максумова, А. А. Темиров, Н. А. Соболев,
М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко**

Детектирование неоднородных магнитных полей при
помощи магнитоэлектрического композита 4 279—289

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

В. И. Хвесьюк, А. А. Баринев, Б. Лю, В. Цяо

Принципиально новые подходы к решению теплофизиче-
ских задач применительно к наноэлектронике . 3 190—197

А. А. Журавлев, К. К. Абгарян, Д. Л. Ревизников

Квантово–механическое моделирование переключения
поляризации в кристаллах HfO_2 3 198—203

А. Н. Алёшин, О. А. Рубан

Активационные процессы при работе ионного
мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ с самоформирующимся
токопроводящим каналом 4 290—299

**Д. П. Радченко, И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов,
П. А. Запороцков, А. В. Попкова, В. Г. Косушкин**

Моделирование радиопоглощающих свойств
пиролизованного полиакрилонитрила в диапазоне
частот от 3 до 50 ГГц 4 300—308

К. А. Иванов, Е. В. Каевицер, А. А. Золотарев

Расчет механического напряжения под действием
силы теплового расширения в трехмерных
твердотельных конструкциях с помощью
математического моделирования 4 309—319

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

**К. Л. Енишерлова, И. А. Михайлов, Л. А. Сейдман,
Е. П. Кириленко, Ю. В. Колковский**

Процессы образования дефектов,
формирующих глубоких уровней в структурах
 $\text{SiON}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 3 204—216

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

**Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова,
А. В. Попкова, В. А. Тарала, Е. Ю. Коровин, А. В. Зорин**

Синтез, структура и электромагнитные свойства
нанокompозитов FeCoCu/C 2 110—121

**В. В. Слепцов, Л. В. Кожитов, А. О. Дителева,
Д. Ю. Кукушкин, А. В. Попкова**

Состояние и перспективы развития мобильных
источников тока 3 217—233

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 -GaSb
по данным электрофизических измерений 1 36—45

О. В. Бойправ, Н. В. Богуш

Усовершенствованная технология изготовления
частотно–селективных электромагнитных экранов
СВЧ–диапазона, содержащих спиралевидные
элементы 1 46—55

А. В. Саблук, А. А. Башарин

Конвертер терагерцового излучения на основе
метаматериала 1 56—65

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 1 66—75

И. Н. Ганиев, Р. Дж. Файзуллоев, Ф. Ш. Зокиров, А. Г. Сафаров
Влияние кальция на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTiO_3 1 76—84

А. В. Пашкевич, А. К. Федотов, Е. Н. Подденежный, Л. А. Близнюк, В. В. Ховайло, В. В. Федотова, А. А. Харченко
Тепловые и термоэлектрические свойства керамики из оксида цинка, легированной металлами 2 122—136

И. В. Щемеров, А. Я. Поляков, А. В. Алмаев, В. И. Николаев, С. П. Кобелева, А. А. Васильев, В. Д. Кирилов, А. И. Кочкова, В. В. Копьев, Ю. О. Куланчиков
Исследование аномально высокого времени релаксации фототока в диодах Шотки на основе $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 2 137—147

А. С. Ким, Н. А. Серко, П. Е. Хакушев, А. Н. Колкий, С. Ю. Юрчук
Применение пленки Al_2O_3 для стабилизации зарядовых свойств границы раздела $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ 2 148—156

К. В. Феклистов, А. Г. Лемзяков, А. А. Шкляев, Д. Ю. Протасов, А. С. Дерябин, Е. В. Спесивцев, Д. В. Гуляев, А. М. Пугачев, Д. Г. Есаев
Барьеры для инжекции электронов и дырок из подложки кремния в ВЧ-магнетронно напыленные пленки $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Er}$ 3 234—247

В. В. Сиксин
Источник нейтронов для исследования биологических объектов сформированный из поверхностно соприкасающихся конусов, выполненных из борированных сферопластиков 3 248—255

М. А. Борик, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Миловитч, В. А. Мызина, П. А. Рябочкина, Н. В. Сидорова, Н. Ю. Табачкова, А. С. Числов
Влияние термообработки на структуру и механические свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированных оксидом самария 4 320—331

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

М. В. Силибин, Д. А. Киселев, С. И. Латушко, Д. В. Желудкевич, П. А. Скляр, Д. В. Карпинский
Кристаллическая структура, пьезоэлектрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,4$) 2 157—165

М. В. Силибин, П. А. Скляр, В. Д. Живулько, С. И. Латушко, Д. В. Желудкевич, Д. В. Карпинский
Кристаллическая структура твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ в области морфотропной фазовой границы 4 332—341

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

А. А. Зацаринный, К. К. Абгарян
Об актуальности проблемы синтеза новых материалов в условиях инновационного развития промышленности 4 342—350

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ 2 166

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ 3 256

Рисунки к статье
«Активационные процессы при работе ионного мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$
с самоформирующимся токопроводящим каналом» (с. 290–299),
авторы А. Н. Алёшин, О. А. Рубан

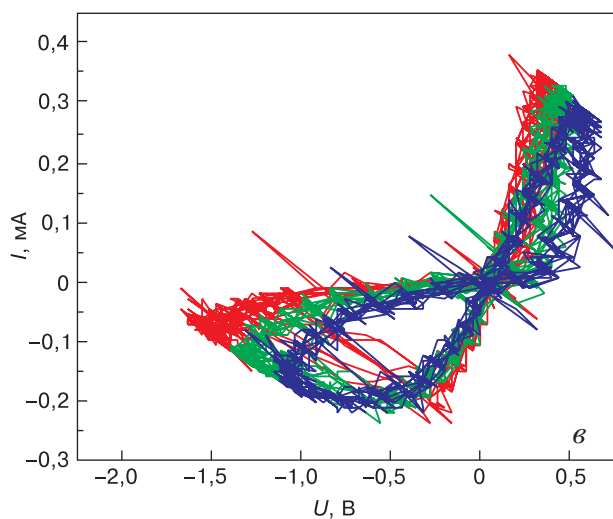
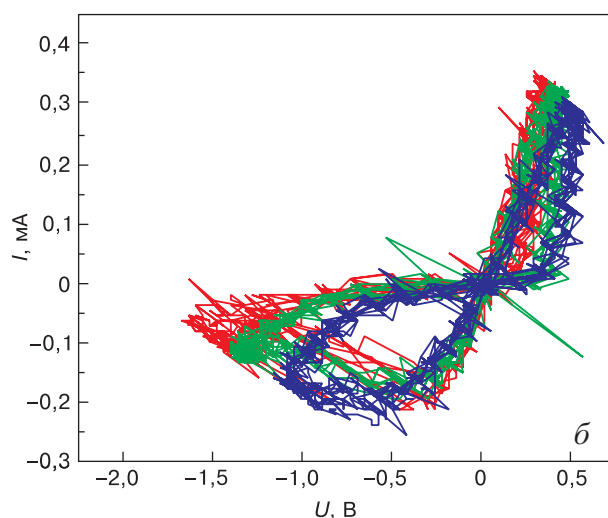
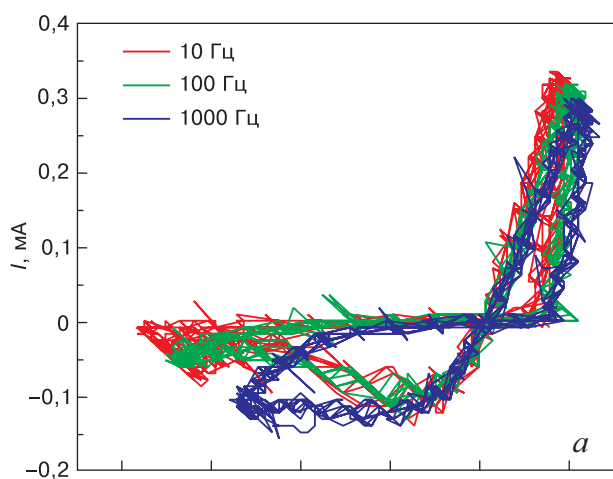


Рис. 3. Изменение формы ВАХ, вызванное изменением частоты переключения СФК-мемристора при температуре 22 (а), 50 (б) и 75 (в) °C

Fig. 3. Change in the I–V curve shape caused by a change in the switching frequency of the memristor with a self-forming channel at temperatures of (a) 22 °C, (б) 50, and (в) 75

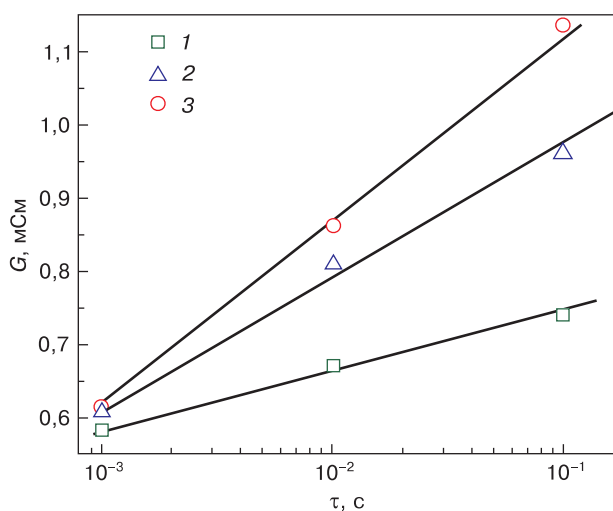


Рис. 4. Зависимости электропроводности G от времени τ рабочего цикла мемристора для температур 22 (1), 50 (2) и 75 (3) °C

Fig. 4. Dependence of electrical conductivity G on time τ of the memristor operating cycle for temperatures of 22 °C (1), 50 (2) and 75 (3)

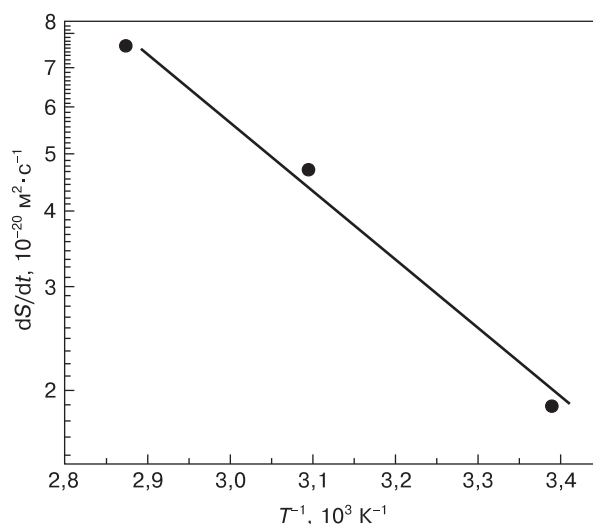


Рис. 5. Закон Аррениуса для кинетической константы dS/dt
 Fig. 5. Arrhenius law for the kinetic constant dS/dt

УЧЕБНО-НАУЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ПРЕПОДАВАНИЯ ОСНОВ НАНОТЕХНОЛОГИИ

НАНОЭДЬЮКАТОР II

Реклама

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД
К ОБРАЗОВАТЕЛЬНОМУ ПРОЦЕССУ:

- сканирующий зондовый микроскоп
- цифровой контроллер
- устройство для производства зондов
- учебно-методические пособия
- лабораторный практикум по физике, химии, биологии



Победитель престижного
международного конкурса
R&D 100 Award 2011



КЛАССЫ, ОБОРУДОВАННЫЕ КОМПЛЕКСАМИ НАНОЭДЬЮКАТОР ПЕРВОГО ПОКОЛЕНИЯ



Красноярский государственный
педагогический университет
им. В.П. Астафьева



Муниципальное образовательное
учреждение лицей № 2
г. Иркутска



Технологический университет
Эйнховена (Нидерланды)

www.ntmdt.com



www.ntmdt-tips.com

124482, Россия, Москва, Зеленоград, к. 100
т.: +7 (499) 735-7777; ф.: +7 (499) 735-6410
e-mail: spm@ntmdt.ru; www.ntmdt.ru