

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 18
4'15

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



Учредитель:

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

*Известия высших учебных заведений.
Материалы электронной техники.
2015. Т. 18, № 4(72).*

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

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

Почтовый адрес редакции:
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.
Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68,
e-mail: met.misis@inbox.ru.

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

Подписано в печать 20.01.2016.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 6108. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,0. Тираж 150. Цена свободная.

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

Редактор М. И. Воронова
Корректор К. С. Чарчян
Набор А. В. Шемерова
Верстка А. А. Космынина

Главный редактор

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,

д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Заместители главного редактора

ОСИПОВ Юрий Васильевич, канд. физ.-мат. наук, доц.,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, проф.
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ответственный секретарь редакции

Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия)
Асеев А. Л., акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
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)
Дашевский М. Я., проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Двуреченский А. В., проф., член-корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, 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)
Ковалев А. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (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)
Манягин Ф. И., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Мордкович В. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия)
Наими Е. К., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Новоторцев В. М., акад. РАН (ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия)
Орликовский А. А., акад. РАН (ФТИАН, Москва, Россия)
Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)
Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)
Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)
Чаплыгин Ю. А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Университет Бристоль, Бристоль, Великобритания)
Васкес Л., проф., докт. физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)

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

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

MATERIALY ELEKTRONNOI TEKHNIKI

Vol. 18

4'15



Founders:

National University of Science
and Technology «MISiS»

Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2015, vol. 18, no. 4

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

Address of correspondence:

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

The magazine

«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 K. S. Charchyan
Typesetting A. V. Shchemerova

Editor-in-Chief

Yuri N. Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.),
Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC,
Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS

Deputy Editor-in-Chief

Yuri V. Osipov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
Deputy Director of the College of New Materials and Nanotechnologies, Head of Department
of the Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics 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. Kosmyrina

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*
- 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*
- Yu. V. Gulyaev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio
Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*
- M. Ya. Dashevskii**, Prof., *National University of Science
and Technology «MISiS», 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. G. Kazanskii**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Lomonosov
Moscow State University, Moscow, Russia*
- 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*
- A. N. Kovalev**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), 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*
- F. I. Manyakhin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISiS»,
Moscow, Russia*
- V. N. Mordkovich**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Institute
of Microelectronics Technology and High Purity
Materials, RAS, Chernogolovka, Russia*
- E. K. Naimi**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISiS»,
Moscow, Russia*
- V. M. Novotortsev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kurnakov Institute of General and
Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*
- A. A. Orlikovskiy**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- G. K. Safaraliev**, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Republic of Dagestan, Russia*
- N. A. Sobolev**, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*
- P. A. Todua**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research
Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*
- A. K. Fedotov**, Prof., *Belarusian State University,
Department of Energy Physics, Minsk, Belarus*
- A. Ya. Vul'**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*
- B. Hernando**, Prof., *Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain*
- D. J. Mapps**, Prof., *University of Plymouth, Plymouth,
United Kingdom*
- H.–X. Peng**, Prof., *University of Bristol, Bristol Centre for
Nanoscience and Quantum Information Bristol, United
Kingdom*
- L. Vazquez**, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense de
Madrid, Madrid, Spain*

In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation,
the Magazine 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

Д. Д. Карамов, Д. А. Киселев, М. Д. Малинкович, В. М. Корнилов, А. Н. Лачинов, Р. М. Гадиев Поверхностное дипольное упорядочение субмикронных пленок полидифениленфталида	233
--	-----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

О. М. Алимов, К. Е. Аношин, А. В. Наумов Особенности выращивания низкодислокационных кристаллов германия большого диаметра методом Чохральского	240
---	-----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

Д. А. Агарков, М. А. Борик, С. И. Бредихин, В. Т. Бублик, Л. Д. Исакова, А. В. Кулебякин, И. Е. Курицына, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милович, В. А. Мызина, С. В. Серяков, Н. Ю. Табачкова Влияние легирующей примеси оксида иттрия на структуру и свойства кристаллов (ZrO_2) _{0,91-x} (Sc_2O_3) _{0,09} (Y_2O_3) _x ($x = 0 \div 0,02$)	246
--	-----

М. Д. Малинкович, А. С. Быков, И. В. Кубасов, Д. А. Киселев, С. В. Ксенич, Р. Н. Жуков, А. А. Темиров, Н. Г. Тимушкин, Ю. Н. Пархоменко Формирование бидоменной структуры в пластинах ниобата лития, предназначенных для бета–вольтаических генераторов переменного тока	255
---	-----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. Г. Андреев, С. Б. Меньшова, В. Г. Костишин, Д. Н. Читанов, А. Н. Климов, А. Ю. Кирина, Р. М. Вергазов, С. Б. Бибииков, М. В. Прокофьев Влияние базового состава и микроструктуры никель–цинковых ферритов на уровень поглощения электромагнитного излучения	261
---	-----

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

К. К. Абгарян, Ю. Г. Евтушенко, И. В. Мутигуллин, С. И. Уваров Молекулярно–динамическое моделирование начальных этапов процесса нитридации поверхности Si(111) в атмосфере NH_3	267
---	-----

И. С. Курчатова, Д. М. Кустов Исследование материалов для ИК–лазеров на основе полупроводников Al^IVB^VI , легированных ионами Fe^{2+}	273
---	-----

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В. В. Старков, В. А. Гусев, Н. О. Кулаковская, Е. А. Гостева, Ю. Н. Пархоменко Формирование зарядовых насосов в структуре фотопреобразователей	279
---	-----

И. Ю. Кучина, Н. И. Полушин, Е. С. Захарова, И. П. Ли, В. С. Петров, В. И. Капустин, Н. Е. Леденцова Экспериментальное сопровождение технологии производства оксидно–никелевого катода магнетрона	285
--	-----

К. И. Таперо, А. С. Петров, В. Н. Улимов Радиационно–индуцированная деградация КМОП–операционных усилителей в зависимости от мощности дозы и температуры при облучении	291
--	-----

100 лет со дня рождения Николая Степановича Лидоренко (1916–2009)	297
---	-----

Список статей, опубликованных в 2015 году	299
---	-----

CONTENTS

D. D. Karamov, D. A. Kiselev, M. D. Malinkovich, V. M. Kornilov, A. N. Lachinov, R. M. Gadiev Surface dipole ordering of submicron polydiphenylenephthalide films	233—239
---	---------

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

O. M. Alimov, K. E. Anoshin, A. V. Naumov Features of Cz growth of the large size low dislocation germanium crystals	240—245
--	---------

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

D. A. Agarkov, M. A. Borik, S. I. Bredihin, V. T. Bublik, L. D. Iskhakova, A. V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, S. V. Seryakov, N. Yu. Tabachkova Influence of yttria dopant on the structure and properties of $(\text{ZrO}_2)_{0.91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0.02$) crystals.....	246—254
--	---------

M. D. Malinkovich, A. S. Bykov, I. V. Kubasov, D. A. Kiselev, S. V. Ksenich, R. N. Zhukov, A. A. Temirov, N. G. Timushkin, Yu. N. Parkhomenko Formation of bidomain structure in lithium niobate wafers for betavoltaic alternators	255—260
---	---------

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

V. G. Andreev, S. B. Menshova, V. G. Kostishin, D. N. Chitanov, A. N. Klimov, A. Yu. Kirina, R. M. Vergazov, S. B. Bibikov, M. V. Prokofev Effect of the base composition and microstructure on the level of absorption of electromagnetic radiation in nickel–zinc ferrite.....	261—266
---	---------

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

K. K. Abgaryan, Yu. G. Evtushenko, I. V. Mutigullin, S. I. Uvarov Molecular dynamic modeling of the initial stages of Si(111) surface nitridization in NH_3 atmosphere	267—272
--	---------

I. S. Kurchatov, D. M. Kustov Study of A^2B^6 based materials for IR lasers doped with Fe^{2+} ions.....	273—278
---	---------

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUD

V. V. Starkov, V. A. Gusev, N. O. Kulakovskaya, E. A. Gosteva, Yu. N. Parkhomenko Formation a charge pump in the structure of phototransformators	279—284
---	---------

I. Yu. Kuchina, N. I. Polushin, E. S. Zakharova, I. P. Li, V. S. Petrov, V. I. Kapustin, N. E. Ledentsova Experimental support of magnetron nickel oxide cathode fabrication process	285—290
--	---------

K. I. Tapero, A. S. Petrov, V. N. Ulimov Radiation induced degradation of CMOS operational amplifiers at different dose rates and temperatures.....	291—296
--	---------

100th Anniversary of Nikolai S. Lidorenko (1916—2009)	297—298
---	---------

List of publications for 2015	299
--	-----

УДК 621.315.61

ПОВЕРХНОСТНОЕ ДИПОЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

© 2015 г. Д. Д. Карамов^{1,3}, Д. А. Киселев², М. Д. Малинкович²,
В. М. Корнилов¹, А. Н. Лачинов^{1,3}, Р. М. Гадиев¹

¹Башкирский государственный педагогический университет им. Акмуллы,
ул. Октябрьской революции, д. 3а, Уфа, 450000, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

³ФГБУ Уфимский научный центр РАН,
просп. Октября, д. 71, Уфа, 450054, Россия

Рассмотрена проблема поверхностного дипольного упорядочения тонких полимерных слоев в нанометровой области толщин. Экспериментально исследованы субмикронные диэлектрические пленки электроактивного полимера полидифениленфталида, в состав молекул которого входят боковые фталидные группы с относительно большим дипольным моментом. Интерес к данному полимеру вызван аномально высокой проводимостью границы раздела полимер—полимер. Ранее этот эффект связывали с возможным поверхностным упорядочением фталидных групп. Используя методы сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика, исследована поверхность субмикронных пленок, созданных методом центрифугирования. Обнаружено проявление спонтанной поляризации, указывающей на наличие упорядочения диполей. Для определения объемного и поверхностного вклада в поляризацию пленок, исследованы процессы поляризации и релаксации в образцах разной толщины. Установлено, что при уменьшении толщины возрастает сигнал пьезоэлектрического отклика и электрически формируемые домены приобретают идеальную радиальную форму. Это является подтверждением того, что преобладающий вклад в ориентационные процессы вносят поверхностные слои полимерной пленки. Обнаружено переключение поляризации, проявляющееся в смене контраста сигнала пьезоотклика при приложении поля различной полярности. Наличие таких поверхностных явлений привлечено для объяснения уникальных электронных свойств границ раздела полярных органических диэлектриков.

Ключевые слова: тонкие пленки, поверхность, поляризация, полидифениленфталит, дипольное упорядочение.

Введение

Свойства и особенности двухмерных сегнетоэлектриков, как и возможность существования сегнетоэлектрической фазы в наноразмерной области, в последнее время привлекают большое внимание исследователей [1, 2]. В практическом плане этот интерес обусловлен возможностью создания эффективных элементов энерго-независимой памяти [3]. Важный вклад в решение этой проблемы был сделан в работе [4], в которой теоретически и экспериментально было доказано существование поверхностного сегнетоэлектрического перехода первого рода в пленках Лэнгмюра—Блоджетт полимера поливинилиденфторида (PVDF) и его сополимерах. Развитие этих работ позволило утверждать, что сегнетоэлектрические свойства реализуются в наноразмерных областях, вплоть до критического размера зародыша сегнетоэлектрического домена (1—10 нм) [2]. В приповерхностных полимерных слоях возможно проявление сегнетоэлектрического упорядочения вследствие «ком-

промисса» между энергией межмолекулярного взаимодействия и поверхностной энергией. При формировании полимерных пленок поверхность оказывает ориентирующее воздействие на макромолекулы или их структурные звенья, находящиеся на границе раздела. Следовательно, граница раздела и область полимерного материала, прилегающая к этой границе, могут обладать отличными от объемного материала свойствами. В последнее время появилось много работ, посвященных изучению аномальных электронных свойств, наблюдаемых вдоль границ раздела двух диэлектриков, в том числе и полимерных [5, 6]. Одним из условий возникновения такого рода свойств вдоль границы раздела считается наличие дипольных молекулярных групп в составе материала. В частности, в работе [7] описаны необычные электрофизические свойства границы раздела полимер—полимер. Для объяснения эффекта авторы использовали предположение о наличии спонтанной поляризации поверхностного слоя полимерной пленки, вызванной дипольным

Карамов Данфис Данисович^{1,3} — karamov_danfis@bk.ru; Киселев Дмитрий Александрович² — dm.kiselev@gmail.com; Малинкович Михаил Давыдович² — malinkovich@yandex.ru; Корнилов Виктор Михайлович¹ — kornilov@anrb.ru; Лачинов Алексей Николаевич^{1,3} — lachinov@anrb.ru; Гадиев Радик Мансафович¹ — gadiev.radik@gmail.com

упорядочением. В исследованном полимере полидифениленфталиде (ПДФ) боковой группой является фталидная группа, которая и может быть ориентирована относительно поверхности пленки. Авторы считают, что поверхность полимерной пленки сформирована из упорядоченных по отношению к поверхности боковых групп полимера. Однако до сих пор данные утверждения экспериментально не подтверждены.

Цель работы — проведение прямых исследований поверхностной поляризации пленок ПДФ при помощи методик силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП). Методика СМП широко применяется для определения сегнетоэлектрических свойств тонких пленок. Она позволяет выявлять направление вектора поляризации, исследовать кинетику локального переключения поляризации и обладает рядом других возможностей [8, 9].

Образцы и методы исследования

Исследуемый полимер из класса полигетероариленов — ПДФ, получен методом поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических α -кетокислот по механизму реакции электрофильного замещения. Структурная формула молекулы представлена на рис. 1. В обычном состоянии ПДФ является диэлектриком, характеризующимся следующими электрофизическими и молекулярными параметрами:

- ширина запрещенной зоны $\sim 4,3$ эВ;
- электронная работа выхода $\sim 4,2$ эВ;
- электронное сродство ~ 2 эВ;
- первый потенциал ионизации $\sim 6,2$ эВ [10];
- молекулярная масса $\sim 50\,000$ г/моль;
- средняя линейная длина молекулы ~ 150 нм;
- дипольный момент бокового фрагмента $\sim 5,6$ Д

[11].

Для проведения исследований образцы изготавливали на подложках из полированной нержавеющей стали методом центрифугирования из растворов полимера в циклогексаноне. Процесс изготовления происходил следующим образом. На предварительно очищенные подложки наносили 0,1–15 % (вес.) раствор полимера в циклогексаноне методом центрифугирования. Затем образцы выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 45 мин. Окончательную сушку проводили при температуре 150°C в течение 30 мин в сушильном шкафу. При такой методике изготовления удается получить качественные полимерные пленки, вплоть до толщин в несколько нанометров. В зависимости от концентрации растворов были получены пленки толщиной от 10 нм до 3 мкм.

Исследования с помощью контактной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что поверхности изготовленных образцов однородные, гладкие, с шероховатостью, сравнимой с шероховато-

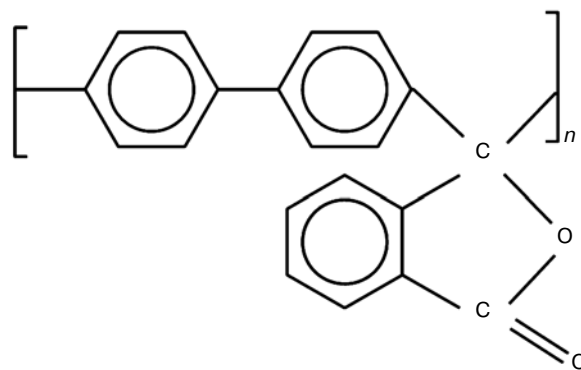


Рис. 1. Структурная формула полидифениленфталид

Fig. 1. Structural Formula of Polydiphenyleneftalide

стью подложек, на которые они были нанесены. При толщине менее 300 нм полимерная пленка хорошо воспроизводит поверхность подложки, что говорит об однородности по толщине полученных образцов.

Поляризацию полимерных образцов исследовали методом СМП с помощью сканирующей зондовой нанолaborатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). СМП-изображения (сигнал MagCos) получали в контактной моде путем приложения на кантилевер переменного напряжения амплитудой 5 В и частотой 150 кГц. Для СМП-измерений использовали проводящие зонды марки NSG10/Pt с радиусом кривизны острия кантилевера ~ 30 нм. Постоянное напряжение в процессе поляризации прикладывали к зонду, в то время как образец был заземлен.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены топография участка поверхности, полученная методом АСМ (а и б), и исходный сигнал пьезоэлектрического отклика (метод СМП) (в и г) полимерных пленок толщиной 50 и 900 нм соответственно. При шероховатости исходной пластины из нержавеющей стали ~ 20 нм среднеквадратичная шероховатость составила 17 нм для пленки толщиной 50 нм и 0,5 нм для более толстой пленки. Такая разница в значениях шероховатости связана с тем, что тонкая пленка «повторяет» рельеф подложки, в то время как с увеличением толщины наносимой пленки неровности подложки заполняются полимерным материалом.

На рис. 3 представлены гистограммы распределения сигнала пьезоотклика для пленок толщиной 50 (кривая 1) и 900 (кривая 2) нм, полученные из СМП-изображений (см. рис. 2, в и г). Данные гистограммы отражают направление спонтанной поляризации в исследуемых материалах [12, 13]. Положительные значения пьезоотклика свидетельствуют о том, что вектор поляризации в пленках направлен к подложке, на которую нанесен полимер. С увеличением толщины полимерной пленки положение максимума распределения сигнала пьезоотклика смещается в сторону уменьшения сигнала. Это свидетельствует

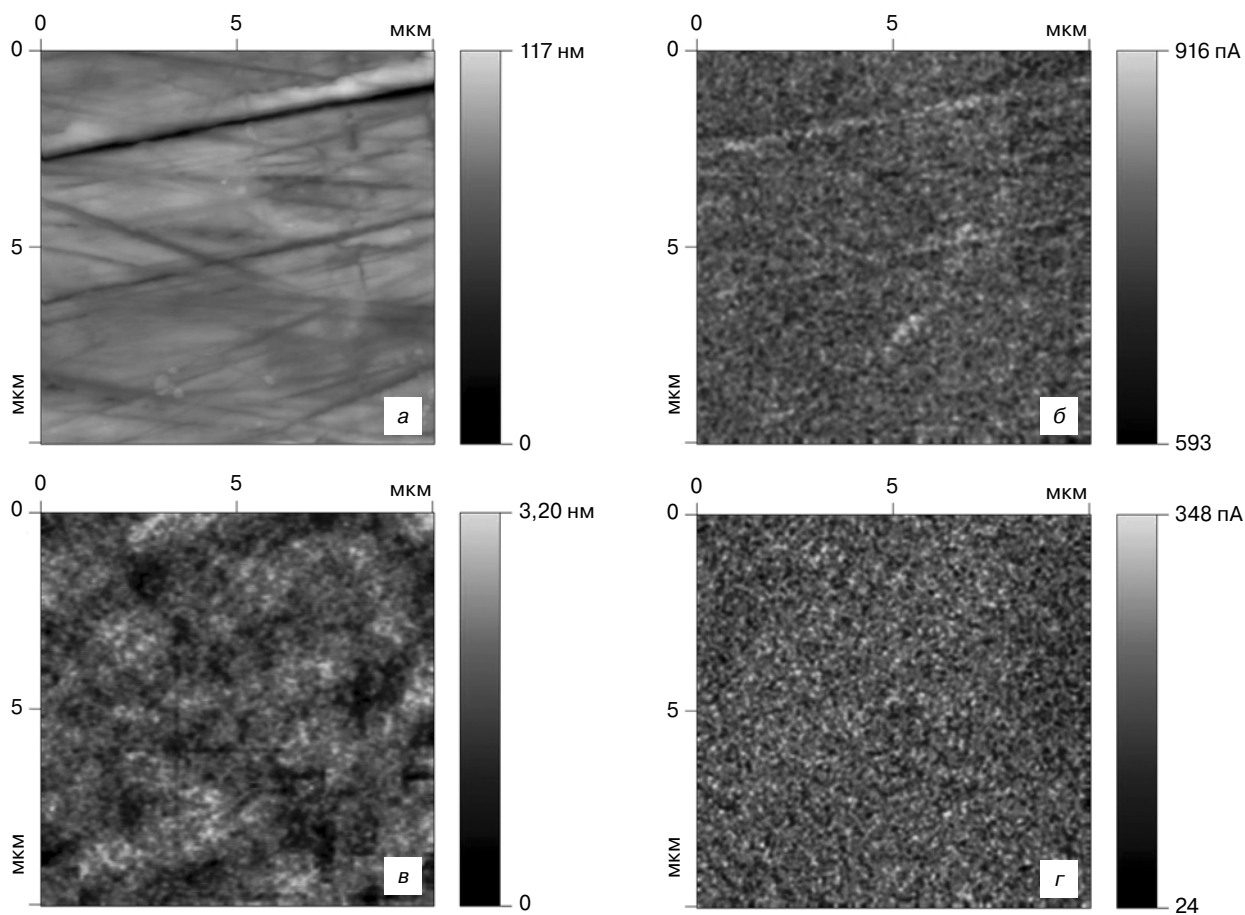


Рис. 2. Топография поверхности полимерной пленки ПДФ (а, б) и сигнал пьезоэлектрического отклика (в, г) пленок толщиной 50 (а, в) и 900 (б, г) нм соответственно

Fig. 2. (а, б) Surface Topography of PDF Polymer Film and (в, г) Piezoelectric Response Signal of Films (а, в) 50 and (б, г) 900 nm, Respectively

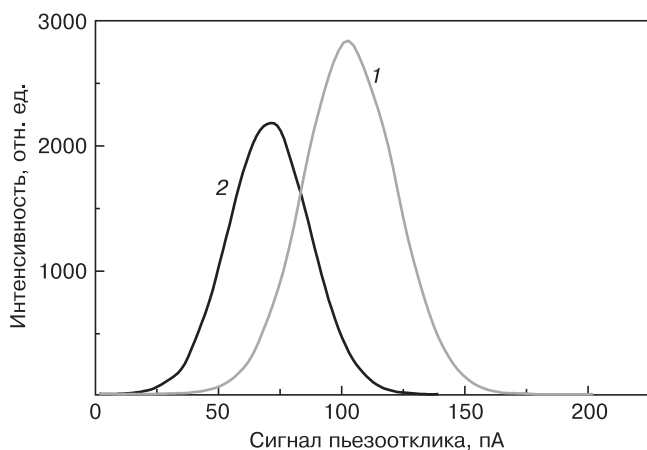


Рис. 3. Гистограммы распределения сигнала пьезоэлектрического отклика для пленок толщиной 50 (1) и 900 (2) нм

Fig. 3. Piezoelectric Response Signal Histograms for (1) 50 and (2) 900 nm Thick Films

об уменьшении значения спонтанной поляризации. Подобный эффект уменьшения значения самополяризации от толщины наблюдали ранее и в сегнетоэлектрических материалах [14].

Выявлена особенность, что значение исходного сигнала пьезоотклика (без предварительной поляризации образца) влияет на значение остаточного пьезоотклика.

Это подтверждается следующей серией экспериментов. На рис. 4, а и в представлены СМП-изображения после локально-«точечной» поляризации полимерных образцов одинаковым по времени приложенным импульсом постоянного напряжения различной амплитуды от ± 5 до ± 20 В. Светлые точки отвечают поляризации положительным напряжением, темные – отрицательным. Как видно из СМП-изображений (см. рис. 4, а и в) и сравнения профилей сигнала пьезоотклика (см. рис. 4, б и г), при поляризации положительными импульсами напряжения латеральный размер индуцированного домена и его остаточный пьезосигнал больше, чем для создаваемого домена при отрицательном напряжении. Наблюдаемая асимметрия в величине пьезосигнала, по-видимому, связана с наличием внутреннего поля в исследуемых материалах.

Следует также выделить разницу в форме создаваемых доменов для пленки толщиной 50 и 900 нм. В первом случае (толщина пленки 50 нм) формируются идеальные круглые домены. Это соответствует равномерному радиальному распределению электрического поля, создаваемого кантилевером вдоль поверхности образца. В то же время для более толстой пленки форма доменов далека от идеальной

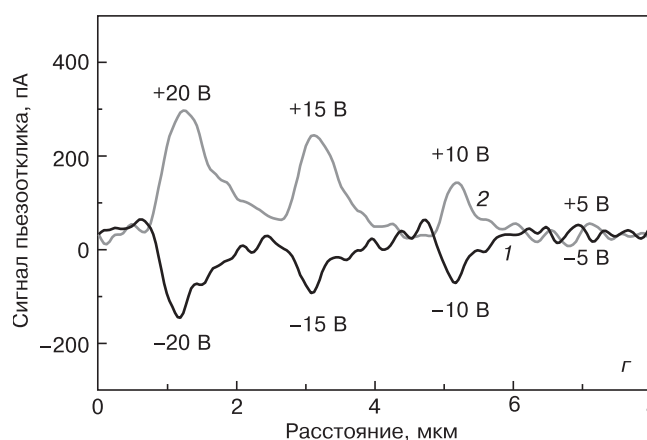
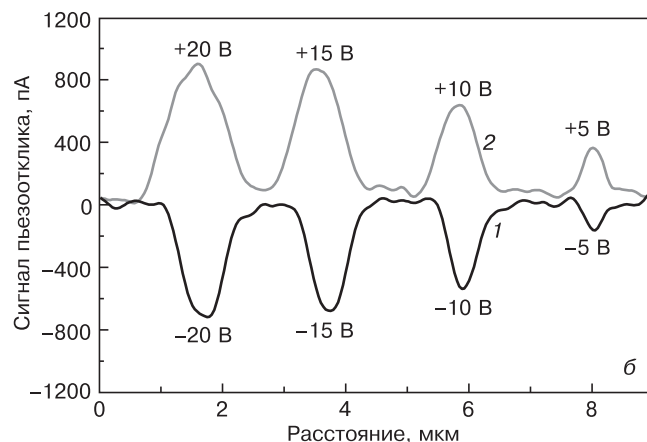
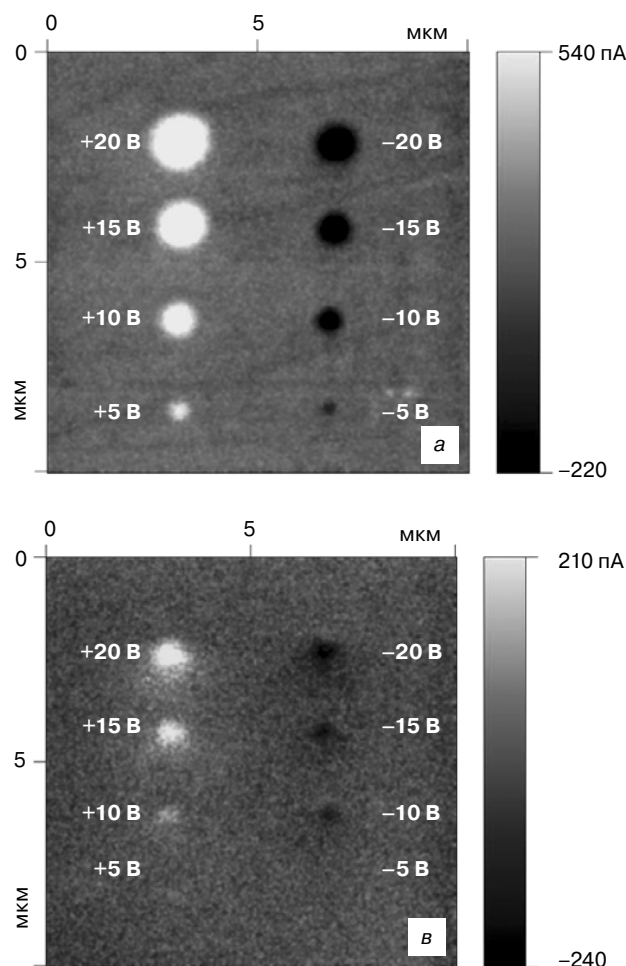


Рис. 4. Сигнал пьезоэлектрического отклика после локальной поляризации поверхности тонких полимерных пленок различной толщины (а, в) и соответствующие профили (б, г) сигнала пьезоотклика, проведенные через поляризованные области: а, б — толщина пленки 50 нм; в, г — 900 нм; 1, 2 — поляризация отрицательными и положительными импульсами соответственно

Fig. 4. (a, b) Piezoelectric Response Signal after Local Polarization of the Surfaces of Thin Polymer Films with Different Thicknesses and (b, r) Respective Piezoelectric Response Signal Profiles Passed through Polarized Regions: (a, б) 50 nm Thick Film, (в, г) 900 nm Thick Film, (1, 2) Polarization with Negative and Positive Pulses, Respectively

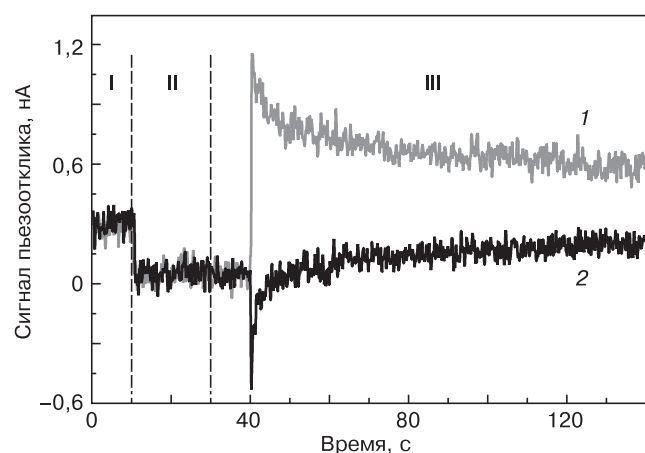


Рис. 5. Осциллограммы сигнала пьезоэлектрического отклика: I — исходный сигнал пьезоотклика; II — поляризация напряжением ± 15 В; III — релаксация сигнала пьезоотклика; 1, 2 — кривые релаксации для +15 и -15 В соответственно

Fig. 5. Piezoelectric Response Signal Oscilloscope Curves: I: Source Piezoelectric Response Signal; II: ± 15 V Bias Polarization; III: Piezoelectric Response Signal Relaxation; (1 and 2) Relaxation Curves for +15 V and -15 V Bias, Respectively

с образованием гало в окрестности точки приложения импульса. На рис. 5 представлена осциллограмма процесса локальной поляризации субмикронной полимерной пленки (толщина 50 нм). Процесс фиксировали для отдельной точки поверхности, кантилевер неподвижно находился в контакте с образцом. График зависимости сигнала пьезоотклика разделен на 3 области:

- область I (10 с) — исходный пьезоотклик;
- область II (30 с) — поляризация ± 15 В;
- область III (100 с) — кривые релаксации для +15 В (кривая 1) и -15 В (кривая 2).

Сигнал с I и III областей регистрировали в режиме СМП, а II область соответствовала процессу поляризации, когда зонд микроскопа использовали в качестве верхнего поляризующего электрода, и вследствие этого сигнал пьезоотклика не фиксировался.

Для детального изучения релаксационных процессов, кроме локальной поляризации, проведены эксперименты по поляризации макроскопической

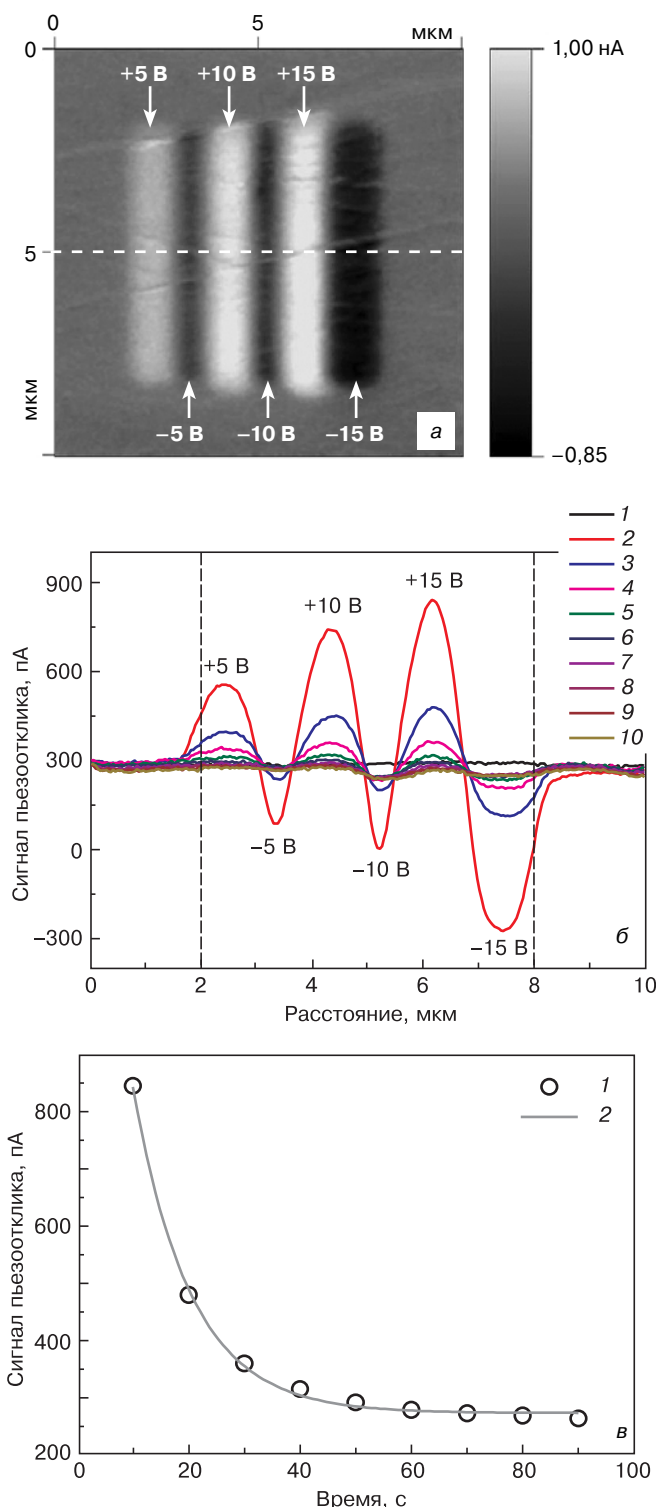


Рис. 6. Сигнал пьезоэлектрического отклика участка поверхности, поляризованной разным напряжением, (а), изменение профиля сигнала пьезоотклика от времени (б) и зависимость сигнала пьезоэлектрического отклика от времени (в): б: 1 — исходный; 2–10 — изменение времени от 10 до 90 с с шагом 10 с; в: 1 — эксперимент; 2 — аппроксимация

Fig. 6. (a) Piezoelectric Response Signal of a Surface Area Polarized with Different Bias, (b) Piezoelectric Response Signal Profile as a Function of Time and (v) Piezoelectric Response Signal as a Function of Time: (b): (1) Initial, (2)–(10) after 10 to 90 s with a 10 s Step; (v): (1) Experimental (2) Simulated

области размером $6 \times 6 \text{ мкм}^2$. Исследуемую область разбивали на 6 полос шириной 1 мкм и длиной 6 мкм, которые поляризовали постоянным полем с различными значениями напряжения между кантилевером и образцом. Затем методом СМП исследовали область $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ содержащую в себе поляризованный участок (рис. 6, а).

Как видно из рис. 6, а, участки, поляризованные при разном значении поляризующего напряжения, имеют форму явно выраженных полос. «Светлые» и «темные» полосы свидетельствуют о различном направлении вектора поляризации. Контраст сигнала поляризованных участков, соответствующий амплитуде сигнала пьезоотклика, возрастает с увеличением поляризующего потенциала. Со временем сигнал пьезоотклика убывает. Изменение амплитуды сигналов пьезоэлектрического отклика, индуцированных постоянным полем, со временем представлено на рис. 6, б. На рис. 6, б продемонстрирована динамика релаксации сигнала пьезоотклика для одного из сечений поверхности полимерной пленки, показанной штриховой линией на скане СМП (см. рис. 6, а).

Для анализа характерных времен релаксации рис. 6, б перестроен в координатах сигнала пьезоотклика от времени в точке, соответствующей максимуму поляризации. В качестве примера на рис. 6, в представлена релаксационная зависимость сигнала пьезоотклика для случая, когда участок был поляризован постоянным напряжением +15 В. Характерное время релаксации описывается зависимостью, которую можно представить в виде соответствующей эмпирической функции от времени [15]:

$$y = y_0 + C \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right),$$

где y — сигнал пьезоотклика; y_0 — начальное значение сигнала пьезоотклика; t_0 — время релаксации; t — время; C — константа.

Время релаксации процесса деполяризации для участков поверхности, поляризованных постоянным положительным напряжением, созданным кантилевером, составило 10,3 мин, а для участков, поляризованных отрицательным, — 7,6 мин.

Результаты, полученные методом СМП, показали, что сигнал остаточного пьезоотклика существенно возрастает при уменьшении толщины пленки в исследованном интервале толщин. Это означает, что основной вклад в суммарную величину пьезоотклика вносит именно поляризация поверхностного слоя. Следовательно, справедливо предположение о дипольном упорядочении поверхности [7]. Ранее, в работе [16], были представлены результаты исследования пленок ПДФ методом электронной дифракции на просвет. Какого-либо кристаллического упорядочения в объеме пленки обнаружено не было. Это также свидетельствует в пользу предположения о чисто поверхностном дипольном упорядочении. Следует отметить, что использование

СМП для исследования традиционных полимерных сегнетоэлектриков обнаруживает в них аналогичные проявления спонтанной поляризации, переключения поляризации и релаксации сигнала пьезоотклика [9, 17]. Кроме того, существует и терминологический аспект. В классической монографии [18] отмечена тенденция использования понятия «сегнетоэлектрик» для описания материалов, в которых можно индуцировать поляризацию и переключить ее знак внешним полем независимо от микроскопических процессов, порождающих поляризацию. При таком подходе сегнетоэлектрики являются частью более широкого круга материалов, называемых электретами. Поляризация в электретах может возникать из-за вызванного полем упорядочения диполей или вследствие встроенного заряда различного происхождения. По-видимому, в рассмотренном случае реализуется двумерная поляризация, вызванная ориентирующим действием поверхности при формировании полимерной пленки.

Заключение

Методом СМП получены новые экспериментальные результаты для интерпретации электрофизических свойств тонких пленок ПДФ. Экспериментально подтверждено, что субмикронные пленки ПДФ спонтанно поляризованы. Кроме того, при исследовании методом СМП зарегистрирован противоположный контраст участков, поляризованных при различной полярности напряжения. Этот эффект считается свидетельством переключения поляризации. Сигнал пьезоэлектрического отклика поляризованных областей релаксирует по экспоненциальному закону и стремится к первоначальному состоянию спонтанной поляризации. Окончательный ответ на вопрос, можно ли считать поверхность ПДФ двумерным сегнетоэлектриком, требует дальнейших исследований.

Библиографический список

1. Bune, A. V. Two-dimensional ferroelectric films / A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, A. Zlatkin // *Nature*. – 1998. – V. 391, N 6670. – P. 874–877.
2. Fridkin, V. M. Ferroelectricity at the nanoscale / V. M. Fridkin, S. Ducharme // *Physics–Uspekhi*. – 2014. – V. 57, N 6. – P. 597–603. DOI: 10.3367/UFNr.0184.201406d.0645
3. Khan, M. A. High-performance ferroelectric memory based on phase-separated films of polymer blends / M. A. Khan, U. S. Bhansali, M. N. Almadhoun, I. N. Odeh, D. Cha, H. N. Alshareef // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – V. 24, N 10. – P. 1372–1381.
4. Blinov, L. M. Two-dimensional ferroelectrics / L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto, A. V. Bune, P. A. Dowben, S. Ducharme // *Physics–Uspekhi*. – 2000. – V. 43, N 3. – P. 243–257. DOI: 10.1070/PU2000v043n03ABEH000639
5. Alves, H. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces / H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie, A. F. Morpurgo // *Nature materials*. – 2008. – V. 7, N 7. – P. 574–580. DOI: 10.1038/nmat2205
6. Gadiev, R. M. The conducting polymer/polymer interface / R. M. Gadiev, A. N. Lachinov, R. B. Salikhov, R. G. Rakhmiev, V. M. Kornilov, A. R. Yusupov // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98, N 17. – P. 173305–1–173305–3. DOI: 10.1063/1.3584135
7. Gadiev, R. M. Effect of dipole ordering on the electrical properties of the interface between two organic insulators / R. M. Gadiev, A. N. Lachinov, A. F. Galiev, L. R. Kalimullina, I. R. Nabiullin // *JETP Lett.* – 2014. – V. 100, N 4. – P. 251–255. DOI: 10.1134/S0021364014160061
8. Peter, F. Piezoresponse force microscopy and surface effects of perovskite ferroelectric nanostructures. *Reihe Informationstechnik/Information Technology*. Bd. 11 / F. Peter. – Jülich : Forschungszentrum Jülich GmbH, 2006. – 106 p.
9. Bystrov, V. S. Nanoscale polarization patterning of ferroelectric Langmuir–Blodgett P (VDF–TrFE) films / V. S. Bystrov, I. K. Bdikin, D. A. Kiselev, S. Yudin, V. M. Fridkin, A. L. Kholkin // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40, N 15. – P. 4571–4577. DOI: 10.1088/0022-3727/40/15/030
10. Wu, C. R. Some chemical and electronic structures of the non-conjugated polymer poly (3, 3'-phthalidylidene-4, 4'-biphenylene) / C. R. Wu, A. N. Lachinov, N. Johansson, S. Stafström, T. Kugler, J. Rasmussen, W. R. Salaneck // *Synthetic Metals*. – 1994. – V. 67, N 1. – P. 125–128. DOI: 10.1016/0379-6779(94)90024-8
11. Kukhta, A. Polydiphenylenephthalide: Optical Spectroscopy and DFT Calculations. / A. Kukhta, I. Kukhta, S. Salazkin // *Mater. Sci.* – 2011. – V. 17, N 3. – P. 266–270.
12. Kiselev, D. A. Investigation of the ferroelectric properties and dynamics of nanodomains in LiNbO₃ thin films grown on Si (100) substrate by scanning probe microscopy techniques / D. A. Kiselev, R. N. Zhukov, S. V. Ksenich, A. P. Kozlova, A. S. Bykov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko // *Thin Solid Films*. – 2014. – V. 556. – P. 142–145. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.041
13. Kiselev, D. A. Piezo- and pyroelectric hysteresis in thin unipolar PZT films / D. A. Kiselev, A. L. Kholkin, A. A. Bogomolov, O. N. Sergeeva, E. Y. Kaptelev, I. P. Pronin // *Techn. Phys. Lett.* – 2008. – V. 34, N 8. – P. 646–649. DOI: 10.1134/S1063785008080063
14. Kholkin, A. L. Self-polarization effect in Pb(Zr, Ti)O₃ thin films / A. L. Kholkin, K. G. Brooks, D. V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter // *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*. – 1998. – V. 22, N 1–4. – P. 525–533. DOI: 10.1080/10584589808208071
15. Jonscher, A. K. Universal relaxation law / A. K. Jonscher. – London : Chelsea Dielectric Press, 1996. – 415 p.
16. Kornilov, V. M. Electron-microscopic analysis of polymer thin films capable of switching to the conductive state / V. M. Kornilov, A. N. Lachinov // *Synthetic metals*. – 1992. – V. 53, N 1. – P. 71–76. DOI: 10.1016/0379-6779(92)90009-8
17. Киселев, Д. А. Иницирование поляризованного состояния в тонких пленках ниобата лития, синтезированных на изолированных кремниевых подложки / Д. А. Киселев, Р. Н. Жуков, А. С. Быков, М. Д. Малинович, Ю. Н. Пархоменко, Е. А. Выговская // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2012. – № 2. – С. 25–29.
18. Lines, M. E. Principles and application of ferroelectrics and related materials / M. E. Lines, A. M. Glass. – Oxford : Clarendon Press, 1977. – 736 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС», в рамках проекта № 11.1568.2014/К конкурсной части государственного задания вузам, подведомственным Министерству образования и науки РФ, в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы, а также при частичной поддержке гранта РФФИ 14-02-01224.

Статья поступила в редакцию 24 декабря 2015 г.

Surface dipole ordering of submicron polydiphenylenephthalide films

D. D. Karamov^{1,3}; **Dmitry A. Kiselev**² — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; **Mikhail D. Malinkovich**² — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Ass. Prof. (malinkovich@yandex.ru); **V. M. Kornilov**¹; **A. N. Lachinov**^{1,3}; **R. M. Gadiev**¹

¹*Bashkir State Pedagogical University*

named after M. Akmulla,

*3–a Oktyabrskoy revolyutsii Str., Ufa 450000,
Republic of Bashkortostan, Russia*

²*National University of Science and Technology «MISIS»,*

4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

³*Ufa Scientific Center of Russian Academy of Sciences,*

*71 Prospekt Oktyabrya, Ufa 450054,
Republic of Bashkortostan, Russia*

Abstract. This paper considers the problem of surface dipole ordering of thin polymer layers with nanometer range thicknesses. We have experimentally studied submicron dielectric films of electrically active polydiphenylenephthalide polymer composed of molecules that included a side phthalide group with a relatively large dipole moment. The interest to this polymer is caused by an abnormally high conductivity at the polymer/polymer interface which was previously associated with possible superficial ordering of the phthalide groups. Using the methods of piezoresponse force microscopy we have explored the surface of submicron films synthesized by centrifugation. We have detected a manifestation of spontaneous polarization indicating the ordering of dipoles. Also, in order to determine the bulk and surface contributions to the polarization of the films we have studied the polarization and relaxation in samples of different thicknesses. With a reduction of the thickness the piezoelectric response of the signal increases and electrically generated domains acquire ideal radial shapes. This confirms that the surface layers of the polymer film make the predominant contribution to orientation processes. Polarization switching occurs in the films, manifested by the change of the piezoelectric response signal contrast when fields of different polarity are applied. We use these surface phenomena to explain the unique electronic properties of the boundaries of polar organic dielectrics.

Keywords: thin polymer films, surface, polarization

References

1. Bune A. V., Fridkin V. M., Ducharme S., Blinov L. M., Palto S. P., Sorokin A. V., Yudin S. G., Zlatkin A. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature*, 1998, vol. 391, no. 6670, pp. 874–877.
2. Fridkin V. M., Ducharme S. Ferroelectricity at the nanoscale. *Physics–Uspekhi*, 2014, vol. 57, no. 6, pp. 597–603. DOI: 10.3367/UFNr.0184.201406d.0645
3. Khan M. A., Bhansali U. S., Almadhoun M. N., Odeh I. N., Cha D., Alshareef H. N. High-performance ferroelectric memory based on phase-separated films of polymer blends. *Advanced Functional Materials*, 2014, vol. 24, no. 10, pp. 1372–1381.
4. Blinov L. M., Fridkin V. M., Palto S. P., Bune A. V., Dowben P. A., Ducharme S. Two-dimensional ferroelectrics. *Physics–Uspekhi*, 2000, vol. 43, no. 3, pp. 243–257. DOI: 10.1070/PU-2000v043n03ABEH000639
5. Alves H., Molinari A. S., Xie H., Morpurgo A. F. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces. *Nature materials*, 2008, vol. 7, no. 7, pp. 574–580. DOI: 10.1038/nmat2205
6. Gadiev R. M., Lachinov A. N., Salikhov R. B., Rakhmeev R. G., Kornilov V. M., Yusupov A. R. The conducting polymer/polymer interface. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, no. 17, pp. 173305–1–173305–3. DOI: 10.1063/1.3584135
7. Gadiev R. M., Lachinov A. N., Galiev A. F., Kalimullina L. R., Nabiullin I. R. Effect of dipole ordering on the electrical properties of the interface between two organic insulators. *J. Experimental and Theoretical Phys. Lett.*, 2014, vol. 100, no. 4, pp. 251–255. DOI: 10.1134/S0021364014160061
8. Frank Peter. Piezoresponse Force Microscopy and Surface Effects of Perovskite Ferroelectric Nanostructures. *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Informationstechnik, Information Technology Band 11*, 2006. 106 p.
9. Bystrov V. S., Bdiin I. K., Kiselev D. A., Yudin S., Fridkin V. M., Kholkin A. L. Nanoscale polarization patterning of ferroelectric Langmuir–Blodgett P (VDF–TrFE) films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, vol. 40, no. 15, pp. 4571–4577. DOI: 10.1088/0022-3727/40/15/030
10. Wu C. R., Lachinov A. N., Johansson N., Stafström S., Kugler T., Rasmussen J., Salaneck W. R. Some chemical and electronic structures of the non-conjugated polymer poly (3, 3′-phthalidylidene-4, 4′-biphenylene). *Synthetic Metals*, 1994, vol. 67, no. 1, pp. 125–128. DOI: 10.1016/0379-6779(94)90024-8
11. Kukhta A., Kukhta I., Salazkin S. Polydiphenylenephthalide: Optical Spectroscopy and DFT Calculations. *Materials Science–Medziagotyra*. 2011, vol. 17, no. 3, pp. 266–270.
12. Kiselev D. A., Zhukov R. N., Ksenich S. V., Kozlova A. P., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Investigation of the ferroelectric properties and dynamics of nanodomains in LiNbO₃ thin films grown on Si (100) substrate by scanning probe microscopy techniques. *Thin Solid Films*. 2014, vol. 556, pp. 142–145. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.041
13. Kiselev D. A., Kholkin A. L., Bogomolov A. A., Sergeeva O. N., Kaptelov E. Y., Pronin I. P. Piezo- and pyroelectric hysteresis in thin unipolar PZT films. *Technical Physics Letters*. 2008, vol. 34, no. 8, pp. 646–649. DOI: 10.1134/S1063785008080063
14. Kholkin A. L., Brooks K. G., Taylor D. V., Hiboux S., Setter N. Self-polarization effect in Pb(Zr, Ti)O₃ thin films. *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*. 1998, vol. 22, no. 1–4, pp. 525–533. DOI: 10.1080/10584589808208071
15. Jonscher A. K. Universal relaxation law. London: Chelsea Dielectric Press, 1996. 415 p.
16. Kornilov V. M., Lachinov A. N. Electron-microscopic analysis of polymer thin films capable of switching to the conductive state. *Synthetic metals*. 1992, vol. 53, no. 1, pp. 71–76. DOI: 10.1016/0379-6779(92)90009-8
17. Kiselev D. A., Zhukov R. N., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N., Vygovskaya E. A. Initiation of Polarized State in Lithium Niobate Thin Films Synthesized on Isolated Silicon Substrates. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2012, no. 2, pp. 25–29.
18. Lines M. E., Glass A. M. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon Press, 1977. 736 p.

Acknowledgements. The work was carried out with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation on equipment of the Materials Science and Metallurgy Joint Use Center of the Moscow Institute of Steel and Alloys within Project No. 11.1568.2014/K of the competitive part of the State Assignment to higher education institutions subordinate to the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity for 2014–2016 and with partial support from the Russian Federal Property Foundation, Grant No. 14–02–01224.

Received December 24, 2015

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 240–245.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-240-245

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ НИЗКОДИСЛОКАЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2015 г. О. М. Алимов, К. Е. Аношин, А. В. Наумов
ОАО «Гиредмет»,
Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, Москва, 119017, Россия

Введение

На протяжении последних 10 лет в космической солнечной энергетике интенсивно развивались наноструктурные каскадные солнечные элементы (СЭ) с эффективностью до 30 %. Такие СЭ созданы на базе арсенида галлия и других соединений, выращенных на германиевой подложке с помощью технологии газофазовой эпитаксии из металлоорганических соединений (МОСТФЭ). В последние годы подобные СЭ все шире применяют и в наземной солнечной энергетике [1, 2].

Требования к совершенству, однородности и размерам монокристаллов и пластин германия для таких целей постоянно возрастают. Это вызывает необходимость разработки новых технологий получения материала с заданными свойствами. Прежде всего монокристаллы германия должны иметь низкую плотность дислокаций и не содержать дисло-

кационных скоплений, в частности малоугловых границ (МУГ).

Цель работы — изучение процессов роста легированных монокристаллов германия большого (более 100 мм) диаметра с высоким структурным совершенством и равномерным распределением легирующей примеси по длине и диаметру кристалла. Кроме того, проводили численный анализ поведения дислокаций в поле термоупругих напряжений растущего кристалла. На основании полученных результатов осуществляли разработку и оптимизацию теплового узла установки для получения крупногабаритных кристаллов германия методом Чохральского.

Образование малоугловых границ в поле напряжений растущего кристалла

В монокристаллах кремния, германия и других полупроводников с решеткой типа алмаза или

Изучены процессы роста легированных монокристаллов германия большого диаметра, выращенных методом Чохральского из расплава с различной формой фронта кристаллизации (ФК). Проанализировано формирование дислокационных малоугловых границ (МУГ). Проведен анализ формирования МУГ в выращенных кристаллах германия с учетом реального распределения термических напряжений в кристалле при наличии как радиального, так и осевого теплоотвода. Рассмотрено поведение в поле термических напряжений дислокаций, из которых формировались МУГ. Проведен анализ движения этих дислокаций в плоскостях скольжения и выделены плоскости возможного скопления дислокаций. Наилучшие результаты достигнуты при выращивании кристаллов со слабоогнутым в кристалл ФК. Обнаружено однородное распределение дислокаций. В результате анализа выявлены тепловые условия получения слитков, свободных от МУГ. Проведены эксперименты, в результате которых подтверждено соответствие модельных представлений реальным условиям роста кристаллов и получены монокристаллы германия диаметром 100 мм и более с низкой плотностью дислокаций, свободные от МУГ.

Ключевые слова: монокристаллы германия большого диаметра, метод Чохральского, фронт кристаллизации, плотность дислокаций, малоугловые границы, поле напряжений растущего кристалла, термоупругие напряжения.

Алимов Олег Михайлович — старший научный сотрудник, руководитель лаборатории германия, e-mail: gelab29@rambler.ru; **Аношин Константин Евгеньевич** — старший научный сотрудник, зам. руководителя лаборатории германия, e-mail: gelab29@rambler.ru; **Наумов Аркадий Валерьевич** — старший научный сотрудник, e-mail: naumov_arkadii@mail.ru

сфалерита, выращенных из расплава, встречаются дислокационные скопления типа МУГ (рис. 1). Известно, что вероятность их появления в кристалле зависит от формы фронта кристаллизации (ФК). Реже всего МУГ встречаются в кристаллах, рост которых происходил при слегка выпуклом в расплав ФК [3—5]. Сложности получения крупногабаритных малодислокационных монокристаллов связаны как с физическими свойствами германия (механическими, коэффициентом термического расширения), так и с обеспечением необходимых технологических условий и режимов выращивания.

В процессе роста методом Чохральского в кристалле необходимо поддерживать малые градиенты (осевой и радиальный) температур. Это связано с тем, что при достижении критических значений градиентов температур возникают термические напряжения, которые приводят к образованию дислокаций. Причиной появления дислокаций обычно считают высокие термические напряжения, возникающие из-за неоднородного распределения температуры в кристалле [5, 6]. Полагают, что когда термические напряжения превосходят критическое напряжение в области пластичности, над ФК зарождаются дислокации. Зародившись, они достигают ФК, и последующий рост уже будет дислокационным. У разных полупроводниковых материалов предельные термоупругие напряжения различны. При этом германий является наиболее технологически «трудным» материалом. Например, в диапазоне температур от $0,75T_{пл}$ до $T_{пл}$ у кремния эта величина составляет $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па, у антимонида индия — $5 \cdot 10^{-3}$ Па, а у германия — $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Теоретическая часть

Рассмотрим поведение в поле термических напряжений дислокаций, из которых могут сформироваться МУГ. В монокристаллах кремния и германия с ориентацией [111] преобладают границы наклона из краевых дислокаций $\langle 112 \rangle$ с вектором Бюргерса $a/2\langle 110 \rangle$, перпендикулярным к оси роста [6]. Следует проанализировать движение этих дислокаций в плоскостях скольжения и выделить плоскости возможного скопления дислокаций. То есть найти плоскости, в которых сила, действующая на дислокации со стороны поля термических напряжений, обращается в нуль. В растущем из расплава кристалле кремния тензор термоупругих напряжений σ имеет четыре отличные от нуля компоненты (в цилиндрической системе координат r, z, θ): $\sigma_{rr}, \sigma_{zz}, \sigma_{\theta\theta}$ и σ_{rz} [5, 6]. Силу, действующую на единицу длины дислокации в поле напряжений σ , можно рассчитать как

$$F = (\mathbf{b} \times \sigma) \times \xi,$$

где $\mathbf{b}$ — вектор Бюргерса дислокаций; ξ — единичный вектор вдоль линии дислокаций [7, 8].

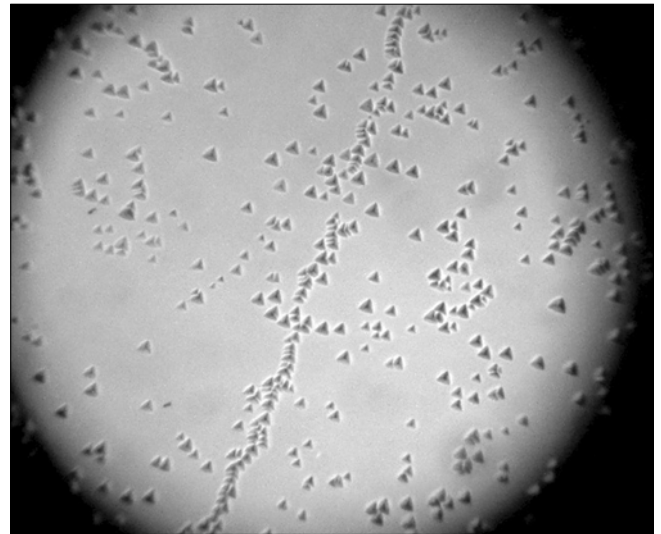


Рис. 1. Типичная дислокационная картина в кристалле германия с малоугловой границей.

Увеличение $\times 1000$. Плоскость (111), травление в CP-4

Fig. 1. Typical Dislocation Pattern in a Germanium Crystal with a Low Angle Boundary.
 $\times 1000$ Magnification, (111) Plane, CP-4 Etching

Ее составляющую в плоскости скольжения можно оценить из формулы

$$F_{ck} = \frac{[(\mathbf{b} \times \sigma) \times \xi] \times [\xi \times (\mathbf{b} \times \xi)]}{|\mathbf{b} \times \xi|}.$$

На рис. 2, б показано направление движения дислокаций в различных точках поперечного сечения слитки, полученное в работах [6, 9] для случая радиальной закалки (охлаждения) слитки. Как видно из рис. 2, б, геометрическим местом точек, в которых обращается в нуль сила, действующая на дислокации данного типа в плоскости скольжения, являются две плоскости (110) и (112). Следы их на поперечных сечениях слитки (оси в направлениях [112] и [110] соответственно) делят сечение на квадранты. В этих квадрантах рассматриваемые дислокации обоих знаков могут перемещаться или по направлению к линии [112], идущей по диаметру, или от нее (см. рис. 2, б). (На диаграммах заштрихованные и не заштрихованные участки соответствуют областям с противоположными знаками σ). Поскольку в данном случае σ не зависит от z , картина воспроизводится по всей длине слитки (см. рис. 2, б).

Это означает, что, перераспределяясь в объеме кристалла, краевые дислокации с осью [112] могут сгоняться к плоскости (110), как показано на рис. 2, б, что создает предпосылку для формирования МУГ.

Таким образом, если бы растущий кристалл охлаждался или нагревался лишь радиальными потоками тепла, то в нем должно было бы наблюдаться шесть МУГ (по две на каждую из трех эквивалентных систем скольжения) [10, 11]. Так как поле реальных термических напряжений в растущем кристалле имеет более сложный вид, то это может сказаться на процессе группирования дислокаций в МУГ.

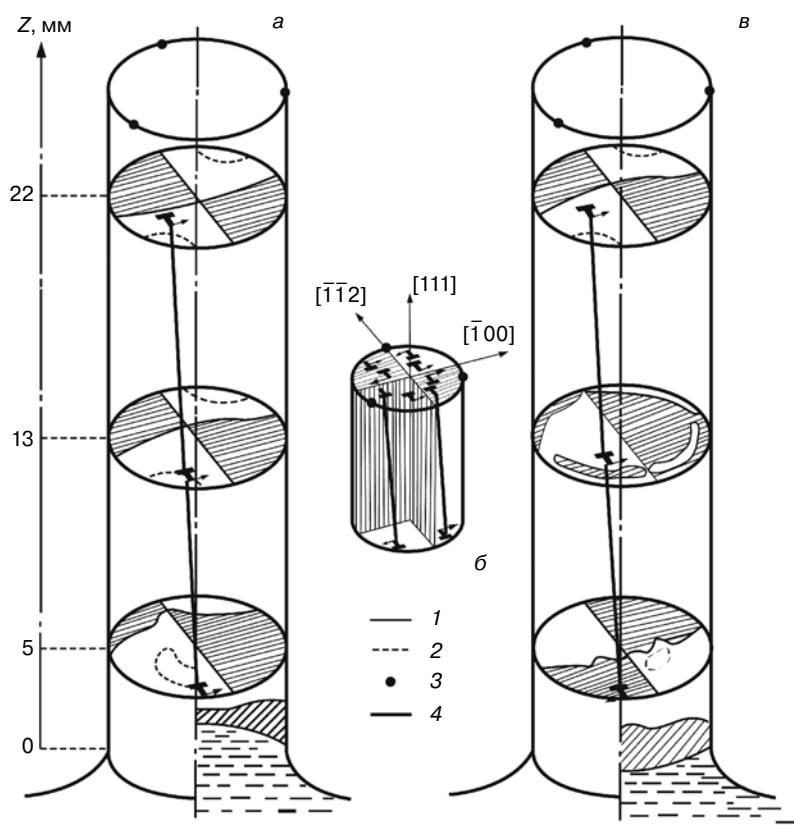


Рис. 2. Диаграммы распределения приведенного касательного напряжения σ в системе $[110]$ (111) для ряда поперечных сечений кристаллов с осью $[111]$ [6]:

а — вогнутый ФК; б — случай радиального теплоотвода; в — выпуклый ФК; 1 — «нулевая» линия в сечениях кристалла ($\sigma = 0$); 2 — линия, ограничивающая области, в которых $0,75\sigma_{\max} < \sigma < \sigma_{\max}$; 3 — место развития «явных» граней (111) на боковой поверхности кристалла; 4 — место развития «невяных» граней (111) на боковой поверхности кристалла

Fig. 2. Distribution Diagrams of Normalized Tangential Tension σ in the $[110]$ (111) System for Several Cross-Sections of Crystals with the $[111]$ Axis [6]: (a) Concave Crystallization Front, (b) Radial Heat Sink, (c) Convex Crystallization Front, (1) «Zero» Line of Crystal Cross-Sections ($\sigma = 0$), (2) Boundary of Regions with $0,75\sigma_{\max} < \sigma < \sigma_{\max}$, (3) Development of Pronounced (111) Faces on the Crystal Side Surface, (4) Development of Unpronounced Faces on the Crystal Side Surface

Аналитические выражения для компонент тензора термоупругих напряжений в кристалле германия, выращенном методом Чохральского, отсутствуют. Поэтому использовали результаты численных расчетов, выполненных в работах [12, 13]. С учетом этих данных рассчитали F_{ck} для нескольких сечений, удаленных на различное расстояние от ФК. Как отмечалось в работе [7], в случае роста кристалла со слабовогнутым ФК максимумы σ на большей части длины кристалла локализованы у его боковой поверхности. Для сечений, близких к ФК, характерна явно выраженная неэквивалентность распределения напряжения в I, II и III, IV квадрантах. Кроме того, в отличие от случая радиальной закалки, геометрическим местом точек, в которых $\sigma = 0$, является не плоскость (112) , проходящая через центр поперечного сечения кристалла, а некая поверхность, в общем случае пересекающая ось роста. Следы этих «нулевых» поверхностей на плоскостях поперечного сечения кристалла дают линии «нулевого» касательного напряжения (см. рис. 2, а и в). Дислокация, очевидно,

может достичь равновесного положения (т. е. достичь плоскости (110) , проходящей через центр поперечного сечения кристалла) только в том случае, когда траектория ее движения не пересекает «нулевую» поверхность.

В случае роста кристалла с вогнутым ФК (см. рис. 2, а) это условие выполняется на всем протяжении исследуемого участка длины кристалла. По крайней мере оно выполняется для дислокаций, расположенных вблизи боковой поверхности кристалла. Протяженность следов МУГ на поперечных сечениях кристалла должна определяться конфигурацией «нулевых» поверхностей. Дислокации группируются в границу, распространяющуюся от «невяной» грани (111) на боковой поверхности кристалла. А в случае радиальной закалки границы они распространяются также от «явной» грани (см. рис. 2, б).

Увеличение прогиба ФК в сторону затравки приведет к возрастанию напряжений, но основные закономерности их распределения в кристалле сохранятся. Экспериментально обнаружено повышение частоты появления МУГ при увеличении прогиба ФК в сторону затравки. Это связано, по-видимому, именно с возрастанием действующих напряжений.

Знаки σ в примыкающих к выпуклому ФК сечениях и в соответствующих точках кристалла с вогнутым ФК противоположны (см. рис. 2, а и в). Однако на расстояниях, больших 1,5 см от выпуклого ФК, знак σ изменяется таким образом, что распределение σ подобно распределению, характерному для кристаллов с вогнутым ФК. Конфигурация «нулевых» поверхностей в этом случае такая (см. рис. 2, в), что формирование дислокационных скоплений затруднено.

Предположим, что процесс образования МУГ начинается в удаленных от ФК областях слитка. Тогда любая дислокация с осью $[112]$ должна пересекать поверхность $\sigma = 0$ [4, 7]. Точка пересечения разделяет дислокацию на две части, движение которых под действием напряжения σ должно происходить в противоположных направлениях. Поэтому дислокация с осью $[112]$ не сможет попасть в область, где возможно формирование границы. Если же, наоборот, формирование дислокационного скопления начинается у самого ФК, то дислокация будет двигаться в изменяющемся со временем поле напряжений. Тогда можно считать, что рис. 2, в демонстрирует изменение во времени знака силы, действующей на дислокацию. В какой-то определенный момент, зависящий от положения дислокации, она начинает скользить в противоположном направлении.

Как видно из рис. 2, в, большинство дислокаций на расстоянии $>1,5$ см от ФК должны двигаться в направлении, противоположном направлению их движения у ФК. При этом вероятность образования устойчивых дислокационных скопления невелика. Они должны успеть сформироваться или за короткий промежуток времени до момента изменения направления действия силы, или после него, когда подвижность дислокаций из-за уменьшения температуры падает [9]. По-видимому, этим можно объяснить наблюдаемое нами однородное распределение дислокаций при слабовыпуклом ФК.

Ранее высказывалось предположение, что эффективность препятствий, тормозящих движение дислокаций, должна усиливаться с уменьшением силы, действующей на дислокацию со стороны поля термоупругих напряжений [13]. Действительно, нами установлено увеличение плотности дислокационных скоплений к центру кристалла.

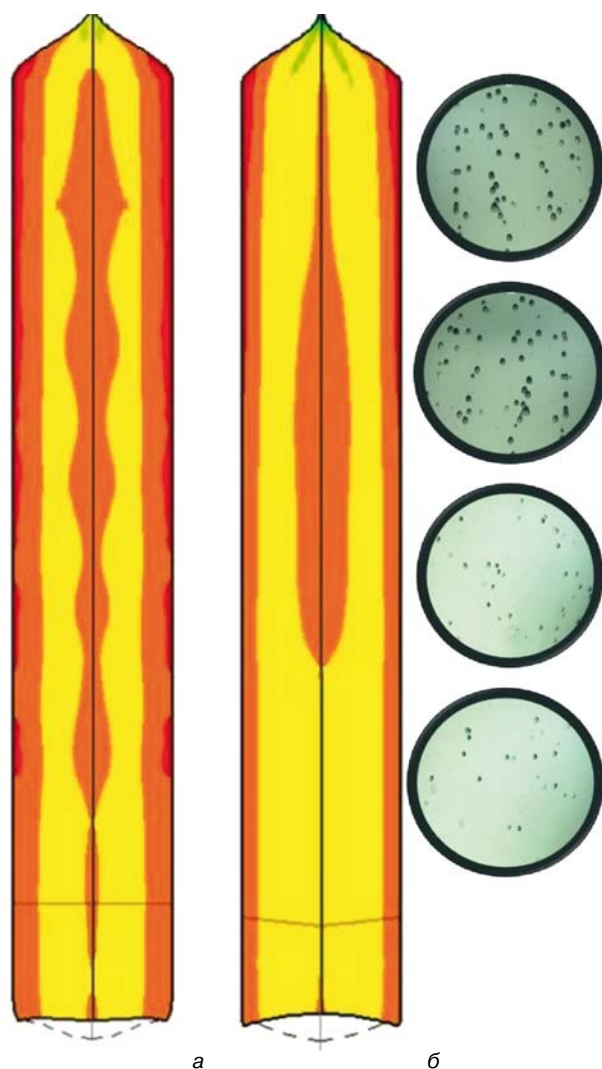


Рис. 3. Распределение плотности дислокаций во время роста монокристаллов германия до (а) и после (б) модернизации теплового узла и режимов выращивания

Fig. 3. Dislocation Density Distribution during Single Crystal Growth (a) before and (b) after Heating Unit and Growth Mode Upgrading

Следовательно, условием, препятствующим образованию МУГ в монокристаллах германия с осью роста $[111]$, является создание в них такого распределения термических напряжений, при котором на расстоянии $\sim 1,5$ см от ФК изменяется знак приведенного касательного напряжения σ в наклонных плоскостях скольжения $\{111\}$ с вектором сдвига, перпендикулярным к оси кристалла. Такое распределение напряжений соответствует изменению направления прогиба изотермы на расстоянии $\sim 1,5$ см от ФК (см. рис. 2, б) за счет изменения знака теплового потока от боковой поверхности кристалла [14].

Методика эксперимента

Монокристаллы германия с ориентацией $[111]$ и $[100]$ диаметром от 100 до 150 мм и длиной 150—200 мм выращивали методом Чохральского на установках типа «Редмет–30». Рост монокристаллов осуществляли как с использованием дополнительного фонового нагревателя, так и без него. Выращивание слитков проводили в атмосфере аргона из графитовых или кварцевых тиглей диаметром 200 мм. Скорость вытягивания программно варьировали от 0,3 до 0,1 мм/мин. Легирование проводили путем добавления металлической сурьмы в расплав. Средняя плотность дислокаций в кристаллах, измеренная металлографическим и рентгеновским методами, изменялась от $5 \cdot 10^2$ до $8 \cdot 10^3$ см $^{-2}$. Используя хорошо известную для кремния методику Дэша [5] для получения бездислокационной структуры на этапе роста «оттяжки», можно начать выращивание практически бездислокационного кристалла германия любого диаметра.

Другая серия опытов состояла в закалке кристаллов германия (диаметром 80—150 мм) после выращивания. В отличие от обычной процедуры окончания процесса роста [12], обратный конус не выращивали. Кристалл отрывали от расплава путем быстрого его перемещения вверх или путем опускания тигля. Затем кристалл охлаждали на различном расстоянии от поверхности расплава. Темп охлаждения варьировали, изменяя скорость отрыва и расстояние от кристалла до поверхности расплава. Отрыв проводили при разной форме ФК (выпуклой в расплав или вогнутой в кристалл), с вращением и без вращения кристалла.

Результаты и их обсуждение

Приведенные выше предположения и расчеты подтверждены экспериментально. Проведен анализ формирования МУГ в выращенных кристаллах германия с учетом реального распределения термических напряжений в кристалле при наличии как радиального, так и осевого теплоотвода.

Распределение температур вдоль оси кристалла германия диаметром 100 мм фиксировали с помощью

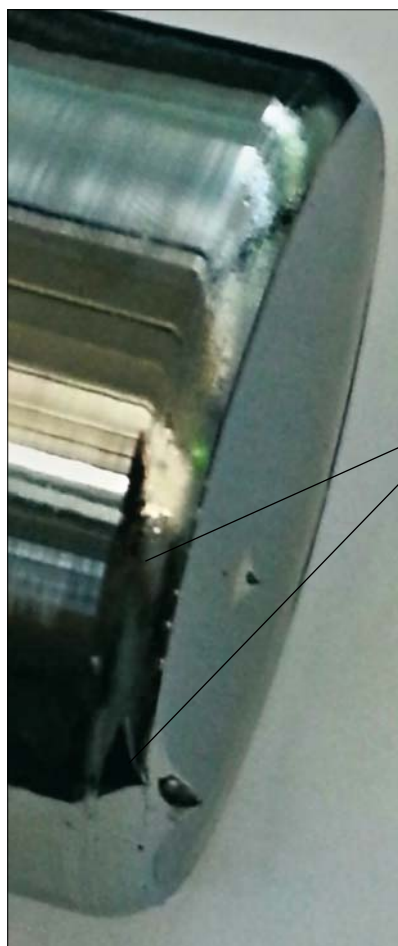


Рис. 4. Внешний вид нижнего торца кристалла германия при отрыве от расплава

Fig. 4. Appearance of the Germanium Crystal Bottom after Breakout from the Melt

вольфрам–рениевых термопар ВР 5/20, помещенных в кварцевые чехлы. Одновременно термопара фиксировала и распределение температуры в подкристалльной области расплава. Это давало возможность определить тепловой поток из жидкой фазы и рассчитать форму ФК.

Рассмотрено поведение в поле термических напряжений дислокаций, из которых формировались МУГ. Проведен анализ движения этих дислокаций в плоскостях скольжения и выделены плоскости возможного скопления дислокаций. Наилучшие результаты достигнуты при выращивании кристаллов со слабоогнутым в кристалл ФК. При этом наблюдали однородное распределение дислокаций. Установлено, что условием, препятствующим образованию МУГ в монокристаллах германия с осью роста [111], является создание в них такого распределения термических напряжений, при котором на расстоянии ~1,5 см от ФК изменяется направление прогиба изотермы за счет теплового потока от боковой поверхности кристалла (рис. 3).

При отрыве кристалла от расплава германия на ФК образуется капля расплава (рис. 4).

Кристаллизация капель идет с переменной скоростью, которая может превышать среднюю скорость роста кристалла в ~20 раз. Высказывалось предположение, что кристаллизация капель ответственна за дополнительную генерацию дислокаций в раннее

низкодислокационных кристаллах [11]. Мы экспериментально показали, что причиной образования дислокаций при выращивании и закалке кристалла германия после выращивания являются как высокие термоупругие напряжения, так и условия кристаллизации капли расплава. Удалось найти оптимальные условия выращивания кристалла, с введением дополнительного нагревателя [15] и его постростовой закалки (охлаждения), при которых не происходило размножение дислокаций.

Заключение

Проведен анализ формирования МУГ в выращенных кристаллах германия с учетом реального распределения термических напряжений в кристалле при наличии как радиального, так и осевого теплоотвода. Рассмотрено поведение в поле термических напряжений дислокаций, из которых формировались МУГ. Изучено распределение электрофизических параметров, в частности удельного сопротивления монокристаллов германия, легированных сурьмой, по длине слитка и площади пластины. Исследования показали, что при введении дополнительного нагревателя распределение легирующей примеси происходит равномерно за счет создания оптимальных тепловых условий на ФК роста монокристаллов. Программированное изменение режимов вращения и перемещения затравки позволяет получать монокристаллы с равномерным распределением (менее 10 %) легирующей примеси по длине и сечению монокристалла. Изменение скорости вращения затравки в пределах 10—40 об/мин и скорости подъема затравки от 0,1 до 0,7 мм/мин обеспечило разброс удельного электрического сопротивления по длине и сечению монокристалла, не превышающий 10 %. Из выращенных кристаллов изготовлены подложки, на следующем этапе стоит задача изготовления тестовых СЭ.

Библиографический список

1. Алферов, Ж. И. Тенденции и перспективы развития солнечной фотовольтаики / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. Д. Румянцев // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 8. – С. 937–948.
2. Naumov, A. V. World market of germanium and its prospects / A. V. Naumov // Rus. J. Non-Ferrous Metals. – 2007. – V. 48, N 4. – P. 265–272.
3. de Kock, A. J. R. Microdefects in dislocation-free silicon crystals / A. J. R. de Kock // Phil. Res. Repts Suppl. – 1973. – N 1. – P. 1–105.
4. Vogel, F. L. Dislocations in low-angle boundaries in germanium / F. L. Vogel // Acta Metallurgica. – 1955. – V. 3. – P. 245–248.
5. Dash, W. S. Growth of silicon crystals free from dislocations / W. S. Dash // J. Appl. Phys. – 1959. – V. 30. – P. 459–474.
6. Воронов, И. Н. Анализ условий возникновения малоугловых границ в процессе выращивания монокристаллов кремния методом Чохральского / И. Н. Воронов, В. А. Смирнов, А. М. Эйдензон // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, вып. 6. – С. 1259–1265.
7. Аношин, К. Е. Технология выращивания низкодислокационных кристаллов германия большого диаметра методом Чохральского / К. Е. Аношин, П. Д. Гиндин, С. К. Семенов, А. В. Шубин // Интерпол. – 2013. – № 5–6. – С. 12–14.
8. Ellis, S. G. Surface studies on single-crystal germanium / S. G. Ellis // J. Appl. Phys. – 1957. – V. 28, N 11. – P. 1262–1269.

9. Roth, M. Crystal-melt interface shape of Czochralski-growth large diameter germanium crystals / M. Roth, M. Azoulay, G. Gafni // *J. Cryst. Growth*. – 1990. – V. 99. – P. 670–678.

10. Пузанов, Н. И. Образование дислокаций при выращивании бездислокационных кристаллов Si / Н. И. Пузанов, А. М. Эйдензон // *Неорганические материалы*. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 519–525.

11. Эйдензон, А. М. Условия возникновения дислокаций в первоначально бездислокационных монокристаллах кремния, выращенных из расплава / А. М. Эйдензон // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1980. – Т. 44, № 2. – С. 312–328.

12. Оксанич, А. П. Математическое моделирование геометрии теплового узла и разработка экспериментальной установки для выращивания слитков германия диаметром 100 мм методом Чохральского / А. П. Оксанич, В. В. Малеванный // *Новітні*

матеріали і нанотехнології. Вестн. КрНУ ім. Михайла Остроградського. – 2012. – № 6(77). – С. 11–16.

13. Богомаз, А. В. Тепловой узел ростовой камеры установки выращивания крупногабаритных кристаллов германия методом погружного формообразователя / А. В. Богомаз, Т. В. Критская, А. В. Карпенко. // *Металлургия: наукові праці ЗДІА*. – 2010. – Вип. 20. – С. 89–95.

14. Гейдт, И. С. Влияние мощности экрана-нагревателя на процессы тепло- и массопереноса при получении малодислокационных кристаллов германия методом Чохральского / И. С. Гейдт, Е. Д. Кравцова, О. И. Подкопаев // *Новый университет. Сер.: Технические науки*. – 2013. – № 11–12. – С. 54–60.

15. Пат. 135650 (РФ). Устройство для выращивания монокристаллов из расплава методом Чохральского / О. М. Алимов, К. Е. Аношин, В. С. Ежлов, 2013.

Статья поступила в редакцию 28 июня 2013 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2015, vol. 18, no. 4, pp. 240–245.

Features of Cz growth of the large size low dislocation germanium crystals

Oleg M. Alimov¹ — Senior Researcher, Deputy of the Head of the Germanium Laboratory (gelab29@rambler.ru); Konstantin Ev. Anoshin¹ — Senior Researcher, Head of the Germanium Laboratory (gelab29@rambler.ru); Arkady V. Naumov¹ — Senior Researcher (e-mail: naumov_arkadii@mail.ru)

¹Federal State Research and Design Institute of Rare Metals Industry,

5–1 build. B. Tolmachevsky Lane, Moscow 119017, Russia

Abstract. Cz growth of large diameter Ge single crystals has been studied. The crystals have been grown from the melt with various shapes of the crystallization front. The formation of dislocation low angle boundaries (LAB) has been analyzed. We have analyzed the formation of LAB in the as-grown Ge crystals taking into account the actual distribution of thermal tension in the crystal in the presence of radial and axial heat sinks. The behavior LAB-forming dislocations in the thermal tension field has been considered. We have analyzed the migration of these dislocations in the sliding planes and specified possible dislocation aggregation planes. The best results have been obtained for crystals in which the crystallization front was slightly concave towards the crystal. Thus, we have observed a uniform distribution of dislocations. As a result of the analysis we have determined the thermal conditions for growth of LAB free ingots. Experiments confirmed the compliance of model representations with real crystal growth conditions, and we have obtained Ge single crystals with a diameter of 100 mm and more, with a low dislocations density and free from LAB.

Keywords: large diameter germanium single crystals, Cz method, crystallization front, dislocation density, low angle boundaries, tension field of growing crystal, thermoelastic tension

References

1. Alferov Zh. I., Andreev V. M., Romyantsev V. D. Trends and Perspectives of Solar Photovoltaics. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* = *Semiconductors*, 2004, vol. 38, no. 8, pp. 937–948. (In Russ.)

2. Naumov A. V. World market of germanium and its prospects. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2007, vol. 48, no. 4, pp. 265–272.

3. de Kock A. J. R. Microdefects in dislocation-free silicon crystals. *Phil. Res. Repts Suppl.* 1973, no. 1, p. 1–105.

4. Vogel F. L. Dislocations in low-angle boundaries in germanium. *Acta Metallurgica*. 1955, vol. 3, pp. 245–248.

5. Dash W. S. Growth of silicon crystals free from dislocations. *J. Appl. Phys.* 1959, vol. 30, pp. 459–474.

6. Voronov I. N., Smirnov V. A., Eidenzon A. M. Analysis of the conditions of occurrence of low-angle boundaries in the process of growing silicon single crystals by the CZ-method. *Kristallografiya* = *Crystallography Reports*, 1979, vol. 24, no. 6, pp. 1259–1265. (In Russ.)

7. Anoshin K. E., Gindin P. D., Semenov S. K., Shubin A. V. The Technology of Growth of big diameter Germanium CZ-crystals with Low-dislocation density. *Integral*, 2013, no. 5–6, pp. 12–14. (In Russ.)

8. Ellis S. G. Surface studies on Single-Crystal Germanium. *J. Applied Phys.* 1957, vol. 28, no. 11, pp. 1262–1269.

9. Roth M. Azoulay M., Gafni G. Crystal-melt interface shape of Czochralski-growth large diameter germanium crystals. *J. Crystal Growth*, 1990, vol. 99, pp. 670–678.

10. Puzanov N. I., Eidenzon A. M. The formation of dislocations in growing dislocation-free crystal Si. *Neorganicheskie materialy* = *Inorganic materials*. 1996, vol. 32, no. 5, pp. 519–525. (In Russ.)

11. Eidenzon A. M. Terms of occurrence of dislocations in the original dislocation-free silicon single crystals grown from the melt. *Izv. AN SSSR, ser. fizicheskaya*, 1980, vol. 44, no. 2, pp. 312–328. (In Russ.)

12. Oksanych A. P., Malevanny V. V. Mathematical modelling of geometry of a heat unit and development of experimental unit for growing of germanium ingots of diameter of 100 mm by the Czochralski method. *Novitnti materiali i nanotehnologii. Vestn. KrNU im. Myhayla Ostrogradskogo* = *Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University*. 2012, no. 6(77), pp. 11–16 (In Russ.)

13. Bogomaz A. V., Kritskaya T. V., Karpenko A. V. Thermal unit germanium growth chamber installation method of growing large crystals submersible shaper. *Metallurgiya: naukovі pratsi ZDIA* = *Metallurgy*, 2010, vol. 20, pp. 89–95 (In Russ.)

14. Geydt I. S., Kravtsova E. D., Podkopayev O. I. Effect of the power of a heater shield on the heat and mass transfer when producing germanium crystals with low dislocation density by using the Czochralski process. *Novyi universitet. Ser.: Tekhnicheskie nauki* = *New University. Technical science*. 2013, no. 11–12, pp. 54–60. (In Russ.)

15. Alimov, O. M. Anoshin K. E., Ezhlov V. S. *Ustroistvo dlya vyrashchivaniya monokristallov iz raspлава metodom Chokhralskogo* [A device for growing single crystals from the melt by the CZ-method]. Patent 135650 (RF), 2013. (In Russ.)

Received June 28, 2013

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 246–254.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-246-254

УДК 621.315.592:548.73

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ ОКСИДА ИТТРИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ (ZrO_2)_{0,91-x}(Sc_2O_3)_{0,09}(Y_2O_3)_x ($x = 0 \div 0,02$)

© 2015 г. Д. А. Агарков¹, М. А. Борик², С. И. Бредихин¹, В. Т. Бублик³,
Л. Д. Исхакова^{2,4}, А. В. Кулебякин², И. Е. Курицына¹, Е. Е. Ломонова²,
Ф. О. Милович³, В. А. Мызина², С. В. Серяков^{2,3}, Н. Ю. Табачкова³

¹ФГБУН Институт физики твердого тела Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна д. 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

³Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

⁴Научный центр волоконной оптики РАН,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

Исследовано влияние на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства полученных кристаллов введения в твердые растворы ZrO_2 — 9 % (мол.) Sc_2O_3 дополнительного легирующего оксида Y_2O_3 в количестве 1 и 2 % (мол.). Показано, что совместная стабилизация 9 % (мол.) Sc_2O_3 и 2 % (мол.) Y_2O_3 твердых растворов на основе ZrO_2 позволяет получить прозрачные однородные кристаллы с кубической структурой, которые обладают высокой фазовой устойчивостью. Установлено, что механическое измельчение таких кристаллов не изменило их фазовый состав, в порошках сохранилась исходная флюоритовая структура кристаллов. Выявлено, что все исследованные кристаллы обладали высокой микротвердостью и низкой трещиностойкостью. Увеличение концентрации Y_2O_3 в кристаллах обусловило уменьшение максимальных нагрузок на индентор, которые выдерживал образец без появления трещин. Показано, что удельная проводимость носит немонокотонный характер в зависимости от концентрации Y_2O_3 в кристаллах. Увеличение в составе твердого электролита содержания Y_2O_3 до 2 % (мол.) уменьшило проводимость кристаллов во всем диапазоне температур, что связано со снижением подвижности носителей заряда из-за увеличения ионного радиуса стабилизирующего иона.

Ключевые слова: твердые электролиты, диоксид циркония, рост кристаллов, монокристаллы, фазовые переходы, двойники, ионная проводимость, механические свойства.

Введение

Использование в твердых электролитах на основе диоксида циркония стабилизирующего оксида скандия приводит к получению материала с повышенной ионной проводимостью. Электролитические мембраны из такого материала позволяют существенно понизить рабочую температуру

электрохимического устройства при сохранении высокой проводимости. Это важно для увеличения ресурса эксплуатации и надежности электрохимических реакторов, твердооксидных топливных элементов, электролизеров и сенсоров [1–5].

По данным разных авторов [6–10], наибольшей ионной проводимостью обладает керамика со-

Агарков Дмитрий Александрович¹ — младший научный сотрудник, e-mail: agarkov@issp.ac.ru; **Борик Михаил Александрович**² — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: boric@lst.gpi.ru; **Бредихин Сергей Иванович**¹ — доктор физ.-мат. наук, зам. директора, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур, e-mail: bredikh@issp.ac.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич**³ — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: bublik_vt@rambler.ru; **Исхакова Людмила Дмитриевна**^{2,4} — кандидат хим. наук, зав. аналитическим центром «Научный центр волоконной оптики РАН», e-mail: ldisk@fo.gpi.ru; **Кулебякин Алексей Владимирович**² — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kulebyakin@lst.gpi.ru; **Курицына Ирина Евгеньевна**¹ — младший научный сотрудник, e-mail: koneva@issp.ac.ru; **Ломонова Елена Евгеньевна**² — доктор техн. наук, зав. лабораторией, e-mail: lomonova@lst.gpi.ru; **Милович Филипп Олегович**³ — инженер, e-mail: philippmilovich@gmail.com; **Мызина Валентина Алексеевна**² — научный сотрудник, e-mail: vamyzina@lst.gpi.ru; **Серяков Сергей Вадимович**^{2,3} — младший научный сотрудник(2), аспирант(3), e-mail: Germes.seryakov@yandex.ru; **Табачкова Наталия Юрьевна**³ — кандидат физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com

става ZrO_2 — (9—10) % (мол.) Sc_2O_3 . Однако во многих работах [6—11] указывают на высокую чувствительность данной керамики к содержанию Sc_2O_3 . Так, в работе [11] отмечено, что керамика с 9,3 % (мол.) Sc_2O_3 показывает наивысшую ионную проводимость. При повышении концентрации Sc_2O_3 до 9,5 % (мол.) в керамике при комнатной температуре, наряду с кубической фазой, наблюдается образование ромбоэдрической фазы. По сравнению с кубической фазой ромбоэдрическая обладает слабой проводимостью. При нагревании ромбоэдрическая фаза переходит в кубическую при температурах от 400 до 600 °С. При стабилизации диоксида циркония оксидом скандия границы существования фаз определены только приблизительно. Это связано с существованием метастабильных фаз в этой системе и, следовательно, с зависимостью фазового состава от метода и условий синтеза материала. В работах [1, 2] показано, что дополнительное легирование твердых растворов ZrO_2 — Sc_2O_3 оксидами иттрия и церия позволяет получать более стабильные кубические твердые растворы с высокой проводимостью.

В отличие от керамики, получение материалов в виде монокристаллов позволяет исключить влияние на электрофизические характеристики материала следующих факторов: размеры зерен; характер распределения компонентов твердого раствора по объему и границам зерен; межзеренные напряжения; изменение этих характеристик в условиях высоких температур, близких к рабочим температурам твердооксидных топливных элементов.

Цель работы — оценить влияние на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства введения в твердые растворы ZrO_2 — 9 % (мол.) Sc_2O_3 дополнительного легирующего оксида в количестве 1 и 2 % (мол.) Y_2O_3 .

Образцы и методы исследования

Монокристаллы твердых растворов были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Рост кристаллов осуществляли на установке «Кристалл-407» в холодном контейнере диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/ч. Вес наплавленного материала составлял 4—5 кг, скорость кристаллизации 10 мм/ч. Скорость охлаждения слитка закристаллизованного расплава от температуры расплава (~3000 °С) до 1000 °С составляла от 180 до 2000 °С/мин, а далее до комнатной температуры — от 180 до 250 °С/мин. Содержание Y_2O_3 в исходной шихте варьировали от 0 до 2 % (мол.) при постоянном содержании Sc_2O_3 9 % (мол.). Для приготовления шихты использовали порошки оксидов циркония и скандия с содержанием основного вещества не менее 99,99 %.

Из выращенных кристаллов вырезали образцы для исследования размером (10 × 10 × 2 мм³), не содержащие трещин.

Химический состав кристаллов определяли рентгеноспектральным методом на электронном сканирующем микроскопе JEOL 5910 LV. Фазовый состав образцов контролировали методами спектроскопии комбинационного рассеяния (**КРС**) на рамановском микроскопе-спектрографе Renishaw inVia и методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8, при использовании CuK_α -излучения. Структуру кристаллов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для утонения образца использовали ионное травление с помощью установки PIPS II.

Высокотемпературные КРС-спектры получали с помощью лабораторной установки, состоящей из высокотемпературной атмосферной печи, оптической схемы на базе элементов производства ООО «Авеста-Проект» (Россия), дифракционного монохроматора МДР-6 (АО «Ломо», Россия), а также CCD-камеры (Princeton Instruments, США) [12].

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на приборе фирмы «Сарториус» (погрешность измерения — 0,05 %). Исследование микротвердости кристаллов проводили на микротвердометре DM 8B AUTO при нагрузках 100—300 гр.

Транспортные характеристики кристаллов изучали в температурном интервале 450—900 °С с шагом 50 °С на анализаторе Solartron SI 1260, в частотном диапазоне от 1 Гц до 5 МГц. Измерения выполняли на пластинах кристаллов размером 7 × 7 мм² и толщиной 0,5 мм с симметричными платиновыми электродами. Для этого на пластины наносили платиновую пасту, после чего отжигали при температуре 950 °С в течение 1 ч на воздухе. Амплитуда прикладываемого переменного сигнала на образец составляла 24 мВ. Детальный анализ частотного спектра импеданса был проведен по программе ZView. Сопротивления электролитов рассчитывали из полученных импедансных спектров, далее вычисляли удельную электропроводность кристаллов.

Результаты и их обсуждение

Методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере были выращены кристаллы ZrO_2 , стабилизированные 9 % (мол.) Sc_2O_3 и дополнительно легированные 1 и 2 % (мол.) Y_2O_3 . Описание полученных кристаллов приведено в табл. 1. Размеры кристаллов в поперечном сечении составляли от 10 до 15 мм, а длина кристаллов — от 30 до 45 мм. Кристаллы 9ScSZ были полупрозрачными, трещины в них отсутствовали (рис. 1, а). При добавлении 1 % (мол.) Y_2O_3 в кристаллах появлялись прозрачные области (рис. 1, б). Прозрачные области находились в нижней части кристалла, соответствующей началу кристаллизации, а полупрозрачные области были расположены в верхней части кристалла (конец кристаллизации). Для некоторых кристаллов,

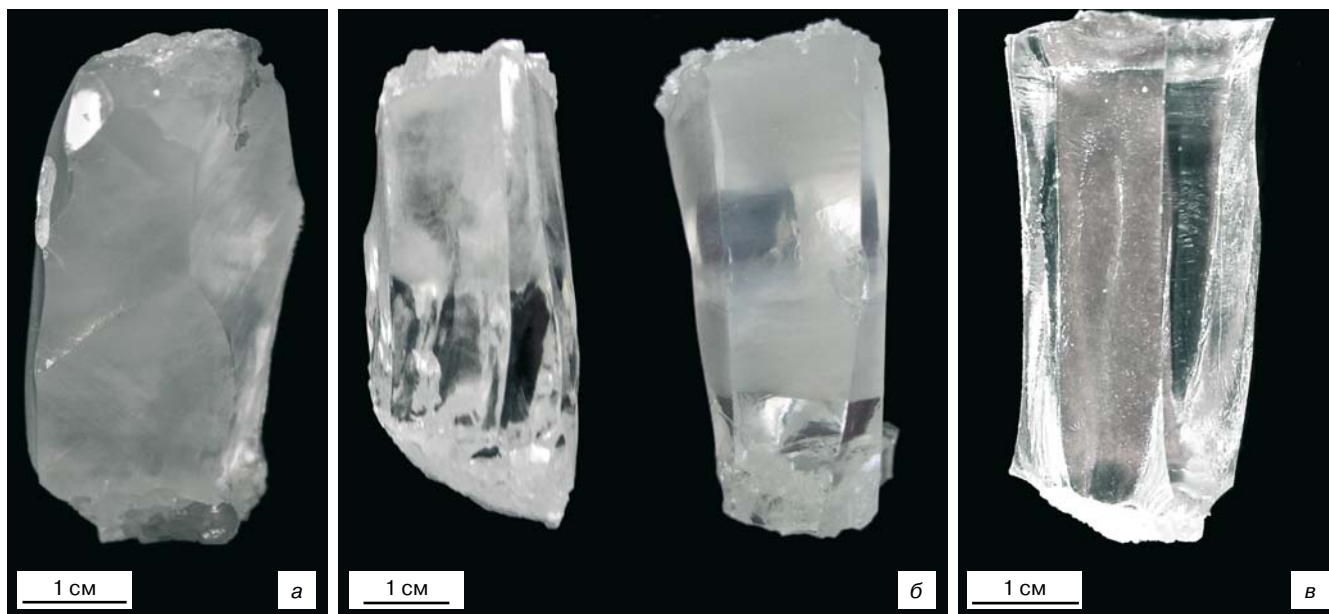


Рис. 1. Кристаллы 9ScSZ (а), 9Sc1YSZ (б) и 9Sc2YSZ (в)

Fig. 1. (a) 9ScSZ, (b) 9Sc1YSZ and (v) 9Sc2YSZ Crystals

Таблица 1

Составы, обозначения и внешний вид кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) [Compositions, Notations and Appearance of the $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) Crystals]

Образец	Состав кристаллов, % (мол.)			Внешний вид
	ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
9ScSZ	91	9	0	Полупрозрачный кристалл, без трещин
9Y1ScSZ	90	9	1	Чередование прозрачных и полупрозрачных областей в кристалле
9Sc2YSZ	89	9	2	Полностью прозрачные, однородные монокристаллы

вырезанных из центральной части слитка закристаллизованного расплава, можно было видеть чередование прозрачных и полупрозрачных областей (см. рис. 1, б). Увеличение содержания Y₂O₃ до 2 % (мол.) приводило к получению прозрачных однородных монокристаллов (см. рис. 1, в).

На рис. 2 стрелкой показан состав кристаллов 9ScSZ на участке фазовой диаграммы ZrO₂—Sc₂O₃ [13, 14]. Существуют несколько вариантов диаграмм состояния ZrO₂—Sc₂O₃, которые значительно отличаются друг от друга, особенно в области состава ZrO₂ — 9 % (мол.) Sc₂O₃. Равновесный фазовый состав при температурах ниже 1000 °С достоверно не установлен. Судя по диаграммам состояния, кубическая фаза (с) при остывании может испытывать превращения в тетрагональную (t), ромбоэдрическую (r), а по некоторым данным, и в моноклинную (m) [15].

Данные по трехкомпонентной диаграмме состояния ZrO₂—Sc₂O₃—Y₂O₃ в литературе отсутствуют.

Анализ распределения Sc₂O₃ и Y₂O₃ по длине кристаллов показал, что состав всех исследованных образцов однороден и концентрации Sc₂O₃ и Y₂O₃ практически соответствуют их содержанию в исходной шихте. Все исследованные образцы проявляют слабую тенденцию к уменьшению концентрации Sc₂O₃ по длине кристалла, что указывает на то, что эффективный коэффициент распределения Sc₂O₃ незначительно больше 1. На рис. 3 приведено распределение Sc₂O₃ и Y₂O₃ в кристалле состава 9Sc1YSZ.

Вблизи с границей полупрозрачных и прозрачных областей кристалла 9Sc1YSZ в нескольких точках были измерены концентрации Sc₂O₃ и Y₂O₃ (табл. 2). Разница в концентрациях Y₂O₃ в области полупрозрачных и прозрачных участков кристалла очень мала и близка к 1 % (мол.). Из данных табл. 2 видно, что увеличение концентрации Sc₂O₃ и Y₂O₃ позволяет получить прозрачные однородные кристаллы. Это соответствует внешнему виду и распределению концентрации Sc₂O₃ и Y₂O₃ по длине кристалла. Уменьшение концентрации к концу кристаллизации расплава (см. рис. 3), слегка обедненного легирующими

Таблица 2

Состав прозрачных и полупрозрачных областей кристалла 9Sc1YSZ [Composition of Transparent and Semitransparent 9Sc1YSZ Crystal Regions]

Область кристалла	Концентрация, % (мол.)	
	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Полупрозрачная область	8,38 ± 0,13	0,71 ± 0,20
Прозрачная область	8,86 ± 0,14	1,08 ± 0,19

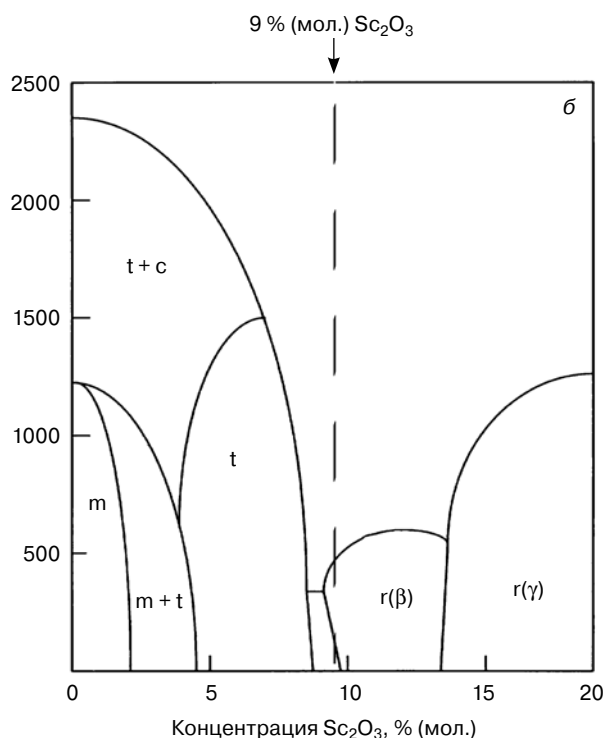
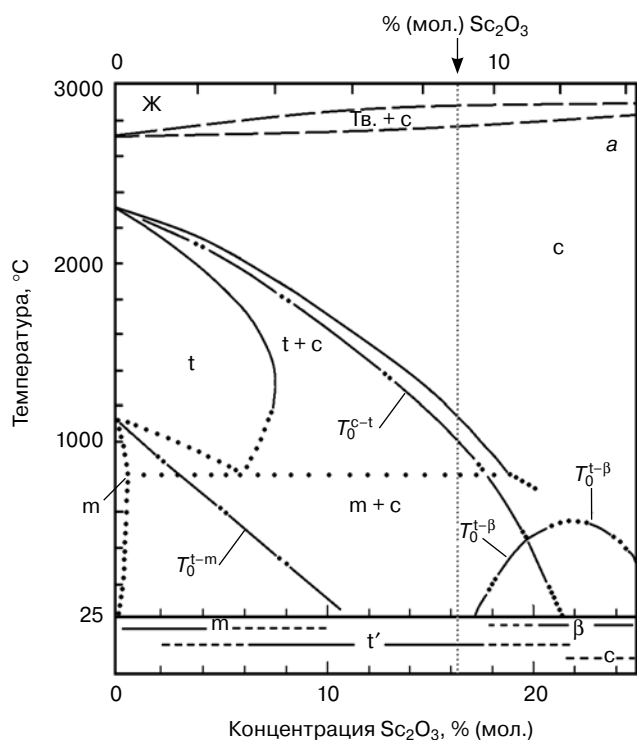


Рис. 2. Диаграммы состояния $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$:
а — [13]; б — [14]

Fig. 2. $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ Phase Diagrams: (a) [13] and (б) [14]

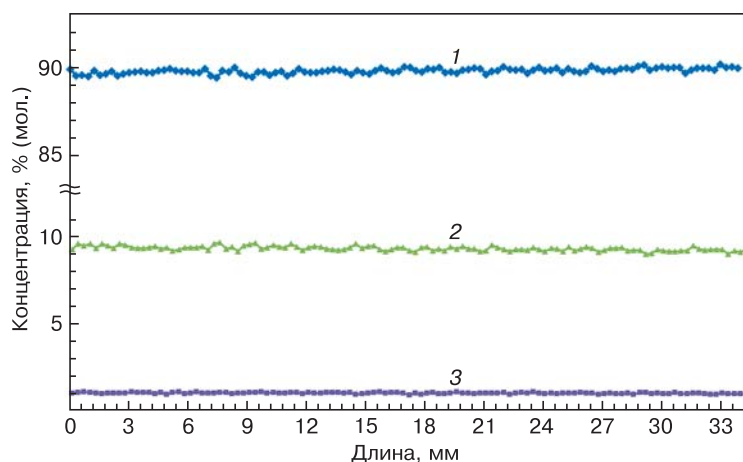


Рис. 3. Распределение оксидов скандия и иттрия по длине кристалла 9Sc1YSZ:

1 — ZrO_2 ; 2 — Sc_2O_3 ; 3 — Y_2O_3

Fig. 3. Scandia and Yttria Distributions Along the 9Sc1YSZ Crystal:
(1) ZrO_2 ; (2) Sc_2O_3 ; (3) Y_2O_3

ми оксидами Sc_2O_3 и Y_2O_3 , приводит к образованию полупрозрачной области в верхней части кристалла (см. рис. 1, б). Близость концентраций Sc_2O_3 и Y_2O_3 в прозрачных и полупрозрачных областях кристалла 9Sc1YSZ может приводить к их чередованию по длине кристалла (рис. 1, б). Такой эффект наблюдали в кристаллах, вырезанных из центральной части слитка закристаллизованного расплава. Из-за меньших осевых градиентов температур в этой части слитка колебания концентраций легирующих оксидов могут быть больше. Это характерно при выращивании кристаллов на основе диоксида циркония методом направленной кристаллизации в холодном контейнере [16].

Фазовый состав кристаллов и порошков, полученных из кристаллов, исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (табл. 3). Измерения на порошках проводили с целью оценки фазовой устойчивости кристаллов к механическим воздействиям.

Из данных табл. 3 видно, что кристаллы 9ScSZ не испытывают фазового перехода при истирании. Это говорит о том, что, в отличие от кристаллов ZrO_2 , частично стабилизированных Y_2O_3 [17], в кристаллах 9ScSZ не может быть реализован трансформационный меха-

Таблица 3

**Фазовый состав кристаллов
и порошков твердых растворов
(ZrO_2)_{0,91-x}(Sc_2O_3)_{0,09}(Y_2O_3)_x ($x = 0 \div 0,02$)**

[Phase Composition of (ZrO_2)_{0,91-x}(Sc_2O_3)_{0,09}(Y_2O_3)_x ($x = 0 \div 0,02$) Solid Solution Crystals and Powders]

Образец	Вид образца	Фазовый состав	
		кристаллов	порошков
9ScSZ	Полупрозрачный	t	t
9Sc1YSZ	Полупрозрачный	c + t	c + t
	Прозрачный	c	
9Sc2YSZ	Прозрачный	c	c
c — кубическая модификация ZrO_2 ; t — тетрагональная модификация ZrO_2 .			

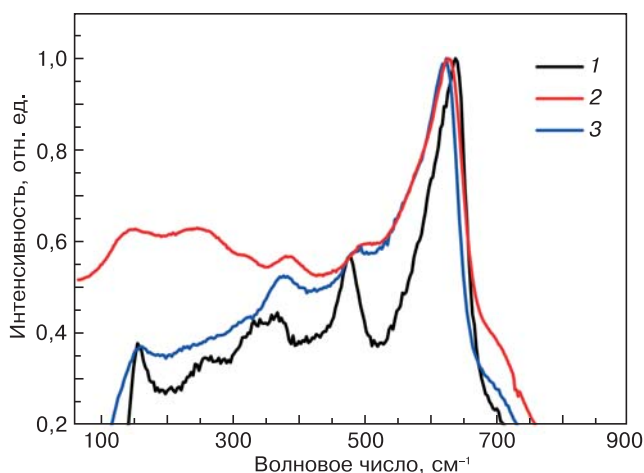


Рис. 4. Спектры КРС исследованных кристаллов:
1 — 9ScSZ; 2 — 9Sc2YSZ; 3 — 9Sc1YSZ

Fig. 4. Raman Spectra of the Crystals:
(a) 9ScSZ, (b) 9Sc2YSZ and (b) 9Sc1YSZ

низм упрочнения. При этом механизме упрочнения продвигающаяся микротрещина индуцирует мартенситный тетрагонально–моноклинный переход, который поглощает энергию напряжений и блокирует продвигающуюся микротрещину. Для систем с диоксидом циркония характерны малые коэффициенты диффузии катионов при температурах ниже 1400 °C [18]. Существование в кристаллах 9ScSZ только одной тетрагональной фазы вызвано тем, что температура перехода из кубической в двухфазную область составляет 1000 °C (см. рис. 2, а), согласно работе [13], или еще меньше [14] (см. рис. 2, б). Это приводит к закалке ниже 1400 °C кубической фазы, которая, не испытывая изменения состава при остывании, переходит в тетрагональную структуру с параметрами, близкими к кубической.

В кристаллах ZrO_2 , стабилизированных 9% (мол.) Sc_2O_3 и дополнительно легированных Y_2O_3 , появляется кубическая фаза. В полупрозрачных областях кристаллов 9Sc1YSZ кубическая фаза существует наряду с тетрагональной, а прозрачные области кристаллов — однофазные, кубические. Но кубическая фаза в этих областях неустойчива, и при истирании часть кубической фазы переходит в тетрагональную. В кристаллах 9Sc2YSZ существует только кубическая модификация ZrO_2 , и фазового перехода в этих кристаллах при истирании не наблюдали.

Фазовый состав кристаллов исследовали также методом КРС (рис. 4). В спектре КРС кристалла 9ScSZ видно, кроме линий тетрагональной фазы, присутствие дополнительной линии (366 cm^{-1}). В работе [19] эту линию относят к кислородным дефектам в тетрагональных твердых растворах $ZrO_2-Sc_2O_3$. Однако появление дополнительной линии, возможно, связано с наличием включений ромбоэдрической фазы в данных кристаллах.

В кристаллах 9Sc2YSZ положение линий совпадает с положением линий, характерных для кубиче-

ской фазы. В спектрах кристаллов 9Sc1YSZ присутствуют линии тетрагональной и кубической фаз.

Методом высокотемпературной спектроскопии КРС определяли температуры фазовых переходов в кристаллах 9ScSZ и 9Sc1YSZ. Спектры КРС снимали в температурном интервале 20–900 °C с шагом в 100 °C (рис. 5). Для кристаллов 9ScSZ (рис. 6, а) с увеличением температуры все линии спектра показывали непрерывный сдвиг и отсутствие существен-

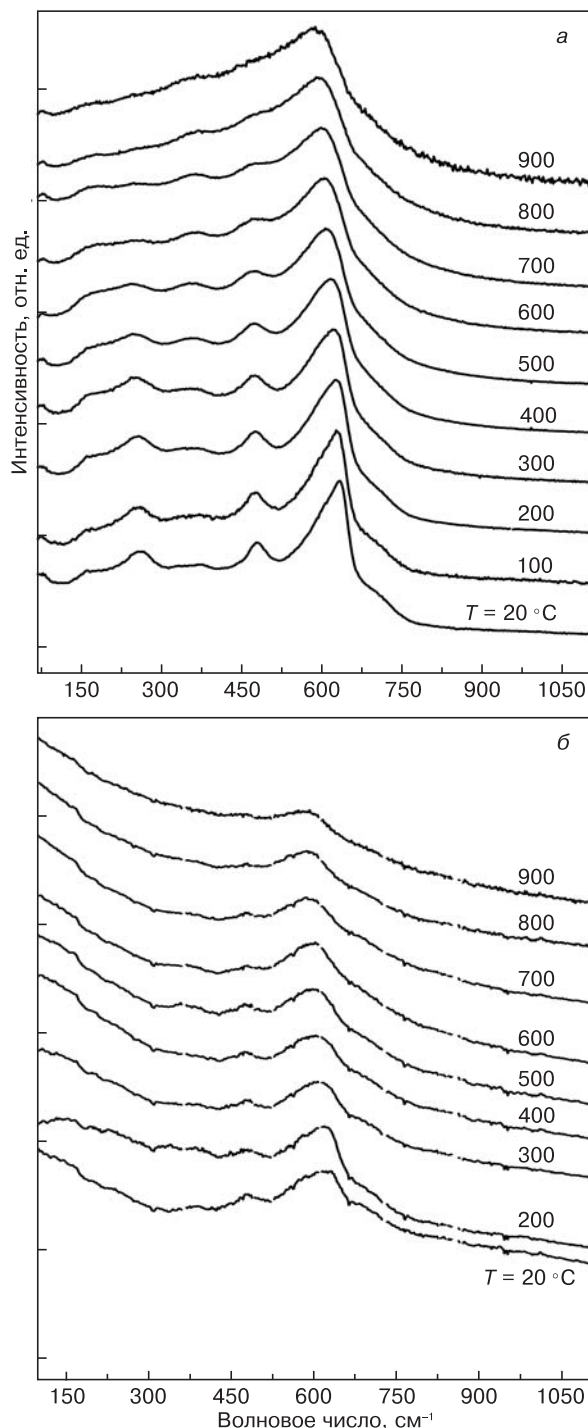


Рис. 5. Спектры КРС исследованных кристаллов в диапазоне температур от 20 до 900 °C:
а — 9ScSZ; б — 9Sc1YSZ

Fig. 5. Raman Spectra of the Crystals in the 20–900 °C Range:
(a) 9ScSZ and (b) 9Sc1YSZ

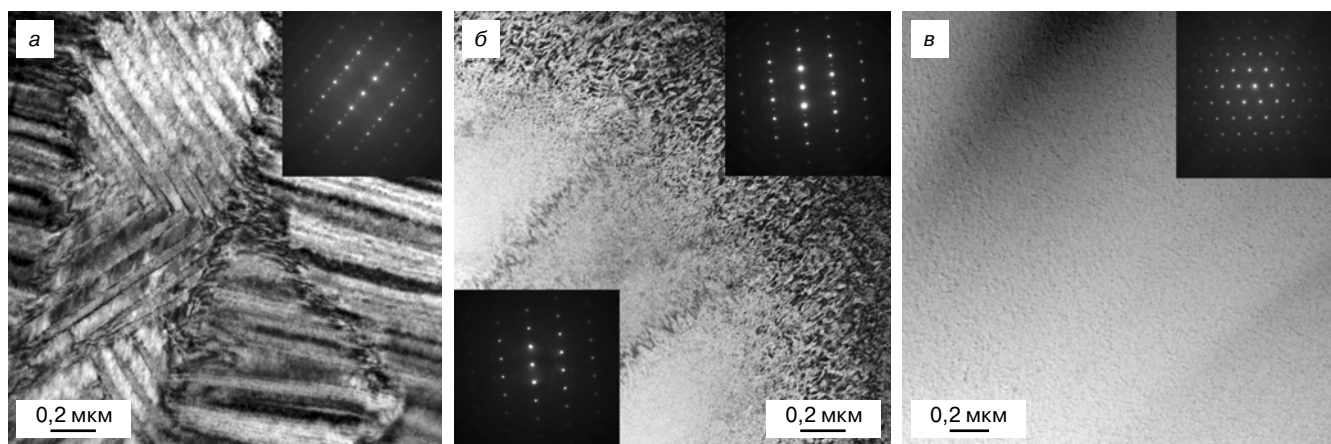


Рис. 6. ПЭМ-изображения структуры исследованных кристаллов:

а — 9ScSZ, вставка — дифракционная картина t-ZrO₂; б — 9Sc1YSZ, вставка — дифракционная картина с-ZrO₂ (внизу), t-ZrO₂ (вверху); в — 9Sc2YSZ, вставка — дифракционная картина с-ZrO₂

Fig. 6. TEM Images of the Crystals:

(а) 9ScSZ, Inset: t-ZrO₂ Diffraction Pattern; (б) 9Sc1YSZ, Inset: (top) c-ZrO₂ and (bottom) t-ZrO₂ Diffraction Patterns; (в) 9Sc2YSZ, Inset: c-ZrO₂ Diffraction Pattern

ных изменений спектров КРС до 700 °С. В диапазоне температур 700—900 °С происходит уменьшение интенсивности линий тетрагональной фазы, а при 900 °С пропадают линии тетрагональной фазы 326 и 475 см⁻¹. В кристаллах 9Sc1YSZ уменьшение интенсивности линий, принадлежащих тетрагональной фазе, наблюдали уже при температуре 600 °С (см. рис. 6, б). Таким образом, в кристаллах 9Sc1YSZ, в которых наряду с тетрагональной фазой имеется и некоторое количество кубической фазы, переход тетрагональной в кубическую фазу начинается при температуре 600 °С. Это ниже температуры начала перехода в кристаллах 9ScSZ на 100 °С.

В табл. 4 приведены данные по плотности и механическим характеристикам кристаллов. При увеличении концентрации Y₂O₃ плотность кристаллов уменьшается. Это связано с тем, что на значение плотности исследуемых кристаллов оказывает влияние не только концентрация Y₂O₃, удельный вес которого больше, чем Sc₂O₃, но и фазовый состав кристаллов. Хотя в состав тетрагонального кристалла 9ScSZ вводится более тяжелый Y₂O₃, плотность кристаллов уменьшается, так как 9Sc1YSZ пред-

ставляет собой смесь тетрагональной и кубической фаз, а кристалл 9Sc2YSZ полностью кубический. Все исследованные кристаллы обладали высокой микротвердостью и низкой трещиностойкостью. Увеличение концентрации Y₂O₃ в кристаллах приводило к необходимости уменьшения максимальных нагрузок на индентор, которые выдерживает образец без появления трещин. При этих нагрузках и была измерена микротвердость, значения которой приведены в табл. 4.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что для кристаллов 9Sc1YSZ характерно наличие двойников. Из рис. 6, а видно, что первичные двойниковые пластины кристалла, в свою очередь, так же двойникуются. Следы плоскостей вторичного двойникового находятся под углом ~60° к следу плоскости первичного двойникового. Формирование двойников при кубическо-тетрагональном переходе в кристаллах 9ScSZ аналогично формированию двойниковой структуры в кристаллах ZrO₂—Y₂O₃ [17]. Следует отметить, что наличие двойников способствует улучшению механических характеристик мате-

риала и не приводит к растрескиванию кристаллов при фазовом переходе. При измерении микротвердости кристаллов (см. табл. 4) кристаллы 9ScSZ выдерживают при индентировании большие нагрузки без растрескивания по сравнению с кристаллами, содержащими кубическую фазу. Но отсутствие трансформационного механизма упрочнения приводит к существенно более низким значениям трещиностойкости этих кристаллов по сравнению с частично стабилизированными кристаллами ZrO₂—Y₂O₃ [17].

На рис. 6, б приведено изображение области сопряжения кубической и тетрагональной фаз в кристалле 9Sc1YSZ.

Плотность и механические характеристики кристаллов (ZrO₂)_{0,91-x}(Sc₂O₃)_{0,09}(Y₂O₃)_x (x = 0÷0,02) [Density and Mechanical Properties of (ZrO₂)_{0,91-x}(Sc₂O₃)_{0,09}(Y₂O₃)_x (x = 0÷0,02) Crystals]

Образец	Вид образца	Плотность, г/см ³	Микротвердость HV, кгс/мм ²	Нагрузка, Н
9ScSZ	Полупрозрачный	5,807 ± 0,001	1590 ± 20	2,0
9Sc1YSZ	Полупрозрачный	5,788 ± 0,005	1610 ± 20	1,5
	Прозрачный	5,769 ± 0,005	1715 ± 20	1,0
9Sc2YSZ	Прозрачный	5,760 ± 0,001	1650 ± 20	0,5

Таблица 5

Энергия активации и удельная проводимость кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) в диапазоне температур 973—1173 К [Activation Energy and Conductivity of $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) Solid Solution Crystals at 973—1173 К]

Образец	E_a , эВ		$E_a = E_{as} + E_m$		Удельная проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$			
	673—823 К	823—1173 К	E_{as}	E_m	973 К	1073 К	1123 К	1173 К
9ScSZ	1,36	0,79	0,57	0,79	0,024	0,054	0,075	0,097
9Sc1YSZ	1,33	0,63	0,70	0,63	0,033	0,063	0,077	0,094
9Sc2YSZ	1,37	0,77	0,60	0,77	0,019	0,043	0,057	0,072

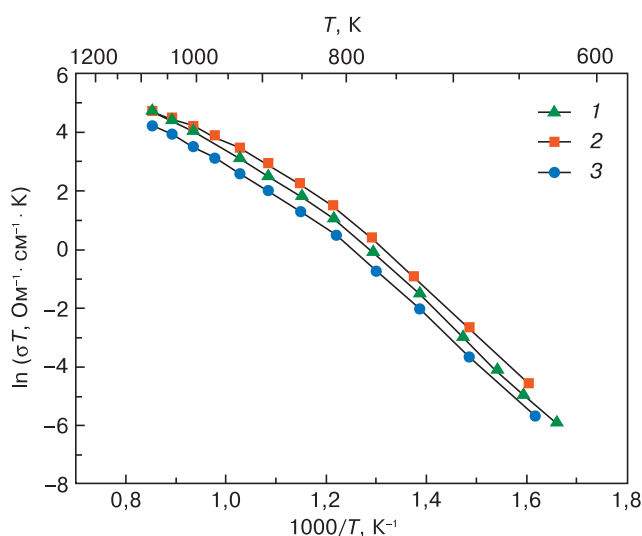


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости исследованных кристаллов:
1 — 9ScSZ; 2 — 9Sc2YSZ; 3 — 9Sc1YSZ

Fig. 7. Conductivity of the Crystals as a Function of Temperature:
(1) 9ScSZ; (2) 9Sc2YSZ; (3) 9Sc1YSZ

Двойники тетрагональной фазы в этом кристалле мелкодисперсные и однородные по размерам. Таким образом, вид и размеры двойников в тетрагональном кристалле 9ScSZ и в кристалле, где есть смесь кубической и тетрагональной фаз 9Sc1YSZ, отличаются. В кубических кристаллах 9Sc2YSZ двойники отсутствуют (см. рис. 6, в).

На рис. 7 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых кристаллов. Хорошо видно, что проводимость кристаллов 9Sc1YSZ выше проводимости кристаллов 9ScSZ почти во всем диапазоне температур. Как показали исследования фазового состава, кристаллы 9Sc1YSZ после роста, наряду с тетрагональной фазой, содержат и кубическую фазу. Поэтому проводимость данных кристаллов при температурах до 900 °С выше проводимости тетрагональных кристаллов 9ScSZ. При температуре 900 °С кристаллы 9ScSZ и 9Sc1YSZ становятся полностью кубическими, и значения проводимости для этих составов практически совпадают. Добавление в состав твердого электролита 2 % (мол.) Y_2O_3

приводит к уменьшению проводимости. Из исследуемых твердых электролитов кристаллы 9Sc2YSZ обладают меньшими значениями проводимости во всем диапазоне температур. Согласно данным, приведенным в табл. 5, энергия активации кристаллов 9Sc1YSZ при высоких температурах меньше энергии активации кристаллов 9Sc2YSZ. Таким образом, с увеличением концентрации Y_2O_3 подвижность носителей уменьшается. При этом энергия ассоциации с ростом концентрации Y_2O_3 уменьшается от 0,7 до 0,6 эВ. Это согласуется с результатами исследования керамических материалов [20]. В работе [20] показано, что с увеличением концентрации Y_2O_3 проводимость уменьшается, что связывают со снижением подвижности носителей заряда из-за увеличения ионного радиуса стабилизирующего оксида.

Заключение

Методом направленной кристаллизации расплава впервые выращены кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$). Показано, что стабилизация легирующими примесями 9 % (мол.) Sc_2O_3 и 2 % (мол.) Y_2O_3 позволяет получить прозрачные однородные кристаллы ZrO_2 с кубической структурой. Установлено, что состав всех исследованных образцов однороден по длине кристалла, концентрация Sc_2O_3 и Y_2O_3 практически соответствует их содержанию в исходной шихте.

Сравнение данных фазового анализа, выполненного на кристаллах и порошках, показало, что кристаллы 9Sc2YSZ обладают высокой фазовой устойчивостью, так как механическое измельчение кристаллов не приводит к изменению фазового состава. Обнаружено, что в двухфазных кристаллах 9Sc1YSZ переход тетрагональной в кубическую фазу начинается при температуре 600 °С. Это ниже температуры начала перехода в однофазном тетрагональном кристалле 9ScSZ на 100 °С.

Увеличение в составе твердого электролита содержания Y_2O_3 до 2 % (мол.) приводит к уменьшению проводимости кристаллов 9Sc2YSZ по сравнению с кристаллами 9Sc1YSZ во всем диапазоне температур.

Это связано со снижением подвижности носителей заряда из-за увеличения ионного радиуса стабилизирующего иона.

Библиографический список

1. **Badwal, S. P. S.** Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation / S. P. S. Badwal, F. T. Ciachchi, D. Milosevic // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. – P. 91–99. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00356-8
2. **Kharton, V. V.** Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review / V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 174, iss. 1–4. – P. 135–149. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.06.015
3. **Fergus, J. W.** Electrolytes for solid oxide fuel cells / J. W. Fergus // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 162, iss. 1. – P. 30–40. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062
4. **Yokokawa, H.** Solid oxide electrolytes for high temperature fuel cells / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, M. E. Brito // *Electrochemistry*. – 2005. – V. 73, iss. 1. – P. 20–30.
5. **Politova, T. I.** Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells— influence of yttria content in system $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{89}$ / T. I. Politova, J. T. S. Irvine // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 168, N 1–2. – P. 153–165. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.02.007
6. **Wakako, A.** Fracture mechanism of scandia-doped zirconia / A. Wakako, D. Hanashiro, Y. Arai, J. Malzbender // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61, iss. 8. – P. 3082–3089. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.01.068
7. **Fujimori, H.** Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: rietveld analysis and saman scattering / H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81, iss. 11. – P. 2285–2293. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02710.x
8. **Simoncic, P.** Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth / P. Simoncic, A. Navrotsky // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 90, iss. 7. – P. 2143–2150. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01678.x
9. **Spirin, A.** Scandia-stabilized zirconia doped with yttria: Synthesis, properties, and ageing behavior / A. Spirin, V. Ivanov, A. Nikonov, A. Lipilin, S. Parandin, V. Khrustov, A. Spirina // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 225. – P. 448–452. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.02.022
10. **Tataryn, T.** Twin structure of the ZrO_2 - Sc_2O_3 crystal / T. Tataryn, D. Savitskii, C. Paulmann, U. Bismayer // *Crystal Radiation Physics and Chemistry*. – 2009. – V. 78, iss. 10. – P. 101–104. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.03.088
11. **Shobit, O.** Electrical conductivity of 10 mol% Sc_2O_3 -1 mol% M_2O_3 - ZrO_2 ceramics / O. Shobit, W. B. Najib, W. Chen, N. Bonanos // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95, iss. 6. – P. 1965–1972. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05126.x
12. **Agarkov, D. A.** Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy / D. A. Agarkov, I. N. Burmistrov, F. M. Tsybrov, I. I. Tartakovskii, V. V. Kharton, S. I. Bredikhin, V. V. Kveder // *ECST*. – 2015. – V. 68, iss. 1. – P. 2093–2103. DOI: 10.1149/06801.2093ecst
13. **Yashima, M.** Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application / M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86–88, Pt 2. – P. 1131–1149. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00386-4
14. **Chiba, R.** Ionic conductivity and morphology in Sc_2O_3 and Al_2O_3 doped ZrO_2 films prepared by the sol-gel method / R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 104, iss. 3–4. – P. 259–266. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00423-2
15. **Sheu, T.-S.** Phase relationships in the ZrO_2 - Sc_2O_3 and ZrO_2 - In_2O_3 systems / T.-S. Sheu, J. Xu, T.-Y. Tien // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1993. – V. 76, iss. 8. – P. 2027–2032. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03328.x
16. **Кузьминов, Ю. С.** Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю. С. Кузьминов, Е. Е. Ломонова, В. В. Осико. – М.: Наука, 2004. – 372 с.
17. **Borik, M. A.** Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, N. Y. Tabachkova // *J. Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 586. – P. 231–235. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.126
18. **Андреевская, Е. Р.** Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов / Е. Р. Андреевская. – К.: Наукова думка, 2010. – 472 с.
19. **Fujimori, H.** β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, X-ray diffraction, and Raman scattering / H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91, iss. 10. – P. 6493–6498. DOI: 10.1063/1.1471576
20. **Arachi, Y.** Electrical conductivity of the ZrO - Ln_2O_3 (Ln =lanthanides) system / Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 121, N 1–4. – P. 133–139. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00540-2

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ
офи_м (№ 14-29-04081 и № 13-03-12408).

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2015 г.

ISSN 1609-3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 4, pp. 246–254.

Influence of yttria dopant on the structure and properties of $(ZrO_2)_{0.91-x}(Sc_2O_3)_{0.09}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0 \div 0.02$) crystals

Dmitry A. Agarkov¹ — Junior Researcher (agarkov@issp.ac.ru); **Mikhail A. Borik**² — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (borik@lst.gpi.ru); **Sergey I. Bredihin**¹ — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Deputy Director, Head of Laboratory (bredikh@issp.ac.ru); **Vladimir T. Bublik**³ — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor (bublik_vt@rambler.ru); **Ludmila D. Iskhakova**^{2,4} — Cand. Sci. (Chem.), Head of the Analytical Center (ldisk@fo.gpi.ru); **Aleksey V. Kulebyakin**² — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (kulebyakin@lst.gpi.ru); **Irina E. Kuritsyna**¹ — Junior Researcher (koneva@issp.ac.ru); **Elena E. Lomonova**² — Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory (lomonova@lst.gpi.ru); **Filipp O. Milovich**³ — Engineer (philippmilovich@gmail.com); **Valentina A. Myzina**² — Researcher (vamyzina@lst.gpi.ru); **Sergei V. Seryakov**^{2,3} — Junior Researcher (2), Postgraduate Student (3) (Germes.seryakov@yandex.ru); **Nataliya Yu. Tabachkova**³ — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof. (ntabachkova@gmail.com)

¹ **Institute of Solid State Physics RAS,**
2 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow District
142432, Russia

² **Prokhorov General Physics Institute RAS,**
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia

³ **National University of Science and Technology «MISIS»,**
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

⁴ **Fiber Optics Research Center RAS,**
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia

Abstract. We have studied the influence of dopant Y_2O_3 oxide (1 and 2 mol.%) on the phase composition, structure and electrical properties of the ZrO_2 — 9 mol.% Sc_2O_3 solid solution. We have shown that stabilization of ZrO_2 jointly with 9 mol.% Sc_2O_3 and 2 mol.% Y_2O_3 allows one to obtain transparent homogeneous crystals with a cubic structure which have a high phase stability. Mechanical grinding of these crystals did not lead to a change in the phase composition of the powders. The powders inherited the original structure of the fluorite crystals. All the test crystals had high microhardness and low fracture toughness. Increasing the concentration of Y_2O_3 in crystals led to the need to reduce maximum loads on the indenter that the sample could

withstand without cracking. We have shown that the conductivity varies nonmonotonically with increasing Y_2O_3 concentration in the crystals. An increase in the Y_2O_3 content to 2 mol. % in the composition of the solid electrolyte reduces the conductivity of the crystals in entire temperature range which is caused with a decrease in carrier mobility due to increasing ion radius of the stabilizing ion.

Keywords: solid electrolytes, zirconia, crystal growth, single crystals, phase transitions, twins, ionic conductivity, mechanical properties

References

1. Badwal S. P. S., Ciacchi F. T., Milosevic D. Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, pp. 91–99. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00356-8
2. Kharton V. V., Marques F. M. B., Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 174, no. 1–4, pp. 135–149. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.06.015
3. Fergus J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, no. 1, pp. 30–40. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062
4. Yokokawa H., Sakai N., Horita T., Yamaji K., Brito M. E. Solid oxide electrolytes for high temperature fuel cells. *Electrochemistry*, 2005, vol. 73, no. 1, pp. 20–30.
5. Politova T. I., Irvine J. T. S. Investigation of scandia–yttria–zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells—influence of yttria content in system $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{89}$. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 168, no. 1–2, pp. 153–165. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.02.007
6. Wakako A., Hanashiro D., Arai Y., Malzbender J. Fracture mechanism of scandia–doped zirconia. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 8, pp. 3082–3089. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.01.068
7. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Structural changes of scandia–doped zirconia solid solutions: rietveld analysis and saman scattering. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1998, vol. 81, no. 11, pp. 2285–2293. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02710.x
8. Simoncic P., Navrotsky A. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 90, no. 7, pp. 2143–2150. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01678.x
9. Spirin A., Ivanov V., Nikonov A., Lipilin A., Parani S., Khrustov V., Spirina A. Scandia–stabilized zirconia doped with yttria: Synthesis, properties, and ageing behavior. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, pp. 448–452. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.02.022
10. Tataryn T., Savvitskii D., Paulmann C., Bismayer U. Twin structure of the ZrO_2 – Sc_2O_3 crystal. *Crystal Radiation Physics and Chemistry*, 2009, vol. 78, no. 10, pp. 101–104. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.03.088
11. Shobit O., Najib W. B., Chen W., Bonanos N. Electrical conductivity of 10 mol% Sc_2O_3 –1 mol% M_2O_3 – ZrO_2 ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 95, no. 6, pp. 1965–1972. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05126.x
12. Agarkov D. A., Burmistrov I. N., Tsybrov F. M., Tartakovskii I. I., Kharton V. V., Bredikhin S. I., Kveder V. V. Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy. *ECST*, 2015, vol. 68, no. 1, pp. 2093–2103. DOI: 10.1149/06801.2093ecst
13. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable–stable phase diagrams in the zirconia–containing systems utilized in solid–oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, pt 2, pp. 1131–1149. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00386-4
14. Chiba R., Yoshimura F., Yamaki J., Ishii T., Yonezawa T., Endou K. Ionic conductivity and morphology in Sc_2O_3 and Al_2O_3 doped ZrO_2 films prepared by the sol–gel method. *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, no. 3–4, pp. 259–266. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00423-2
15. Sheu T.-S., Xu J., Tien T.-Y. Phase relationships in the ZrO_2 – Sc_2O_3 and ZrO_2 – In_2O_3 systems. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1993, vol. 76, no. 8, pp. 2027–2032. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb08328.x
16. Kuzminov Yu. S., Lomonova E. E., Osiko V. V. *Tugoplavkie materialy iz kholodnogo tiglya* [Refractory materials from a cold crucible]. Moscow: Nauka, 2004. 372 p.
17. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Tabachkova N. Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. *J. Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586, pp. 231–235. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.126
18. Andrievskaya E. R. *Fazovye ravnovesiya v sistemakh oksidov gafniya, tsirkoniya, ittriya s oksidami redkozemel'nykh elementov* [Phase equilibria in systems of hafnium, zirconium, yttrium oxides with oxides of rare–earth elements]. Kiev: Naukova dumka, 2010. 472 p.
19. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. β –cubic phase transition of scandia–doped zirconia solid solution: Calorimetry, X–ray diffraction, and Raman scattering. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, no. 10, pp. 6493–6498. DOI: 10.1063/1.1471576
20. Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishai N. Electrical conductivity of the ZrO – Ln_2O_3 (Ln = lanthanides) system. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 121, no. 1–4, pp. 133–139. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00540-2

Acknowledgements. The work was carried out with financial support from Russian Federal Property Foundation grants Nos. 14–29–04081 and 13–03–12408.

Received December 26, 2015

УДК 537.9:621.315.61

ФОРМИРОВАНИЕ БИДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ПЛАСТИНАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ БЕТА–ВОЛЬТАИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

© 2015 г. М. Д. Малинкович, А. С. Быков, И. В. Кубасов, Д. А. Киселев,
С. В. Ксенич, Р. Н. Жуков, А. А. Темиров, Н. Г. Тимушкин, Ю. Н. Пархоменко

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119991, Россия

Рассмотрена возможность увеличения эффективности бета–вольтаического генератора за счет применения в качестве пьезоэлектрического преобразователя монокристаллического биморфного элемента из ниобата лития. Известные бета–вольтаические генераторы переменного напряжения состоят из пьезоэлектрического кантилевера и источника β –электронов. Причем кантилевер представляет собой упругий элемент, например из кремния, на который приклеен пьезоэлемент из пьезокерамики PZT. Предложено заменить структуру из кремниевой балки с пьезоэлементом на однородный кантилевер, представляющий собой тонкую пластину из бидоменного монокристалла ниобата лития. За счет этого одновременно увеличивается эффективность преобразования механических колебаний в электрическую энергию и добротность системы, стабильность рабочих параметров, а также существенно увеличивается (на несколько сот градусов) температурный диапазон функционирования. Подробно рассмотрено решение основной задачи — формирование бидоменной структуры в тонкой пластине ниобата лития. Предложен метод высокотемпературного отжига образца в неоднородном электрическом поле. Продемонстрирована возможность прогнозирования доменной структуры на основе разработанной модели. Получены образцы с глубиной залегания междоменной границы 120—150 мкм. При этом показано, что четкость границы зависит от разности потенциалов между полосчатыми электродами технологической ячейки и внешним электродом. Метод является эффективным для создания бидоменной структуры в пластине толщиной примерно до 300 мкм.

Ключевые слова: ниобат лития, сегнетоэлектрик, доменная структура, пьезоэлектрический преобразователь, бета–вольтаический генератор.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется созданию долговременных необслуживаемых источников питания, предназначенных для устройств и приборов, расположенных в труднодоступных местах технологических объектов, а также в районах на поверхности Земли, в водных акваториях, космосе и т. д., где обслуживание невозможно или затруднено. К числу наиболее перспективных источников такого рода относятся бета–вольтаические элементы питания, основанные на превращении энергии β –распада в электрическую.

Большинство выпускаемых бета–вольтаических генераторов функционируют как полупроводниковые преобразователи постоянного тока, которые обладают малой мощностью и выходным напряжением, лимитируемым шириной запрещенной зоны [1, 2]. Для преодоления этих ограничений используют импульсные источники питания. Так, в импульсном режиме бета–вольтаический ге-

нератор способен выдавать мощность вплоть до 1 мВт/см³. Импульсы большой мощности могут быть получены с использованием любого типа преобразователей путем использования конденсаторов или других элементов, накапливающих электрический заряд. Однако на практике конденсаторы обладают значительными токами утечки. Это делает практически невозможным использование бета–вольтаических генераторов мощностью меньше 1 мкВт для создания устройств, работающих в импульсном режиме. Проблема может быть решена с использованием механоэлектрического преобразователя, способного работать при низких удельных мощностях энергетического материала (0,1—1 мкВт/см² для ⁶³Ni) [3].

Принцип работы механоэлектрических генераторов основан на использовании пьезоэлектрических консолей (кантилеверов). Колебание этих консолей возбуждается за счет накопления зарядов на электродах, на одном из которых находится источник β –излучения, их электростатиче-

Малинкович Михаил Давыдович — кандидат физ.–мат. наук, доцент, e-mail: malinkovich@yandex.ru; **Быков Александр Сергеевич** — кандидат тех. наук, доцент, e-mail: xalex1349@mail.ru; **Кубасов Илья Викторович** — инженер 1–й категории; **Киселев Дмитрий Александрович** — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник; **Ксенич Сергей Владимирович** — инженер 1–й категории; **Жуков Роман Николаевич** — инженер 1–й категории; **Темиров Александр Анатольевич** — инженер 1–й категории; **Тимушкин Никита Георгиевич** — инженер 1–й категории; **Пархоменко Юрий Николаевич** — доктор физ.–мат. наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения полупроводников и диэлектриков.

ского притяжения и затем, после контакта, разрядки. Консоль может быть как однослойной монокристаллической (униморф, мономорф), так и состоящей из двух противоположно поляризованных, соединенных между собой тем или иным способом слоев (биморф). При этом один слой испытывает деформацию сжатия, другой — растяжения [4, 5].

В первых бета-вольтаических генераторах был использован пьезоэлектрический рабочий элемент деформации в виде кантилевера [6] или его части, закрепленной на кантилевере из материала с приемлемыми механическими свойствами [7—9].

Основным материалом рабочего элемента пьезоэлектрических генераторов в настоящее время является пьезокерамика на основе цирконата-титаната свинца (**PZT**). Главное достоинство пьезокерамики — большие значения продольных и поперечных пьезоэлектрических модулей. Однако для пьезокерамики характерны такие недостатки, как значительный гистерезис (до 20 %), сильная зависимость пьезомодулей от температуры, низкая температура Кюри, ползучесть. Кроме того, наблюдается старение и деградация со временем пьезоэлектрических свойств керамики, что отрицательно сказывается на качестве генераторов, рассчитанных на длительный период эксплуатации. Следует также отметить, что пьезокерамический рабочий элемент соединяется с кантилевером при помощи клея, что является дополнительным фактором деградации [10].

Значительно более стабильными характеристиками обладают монокристаллические пьезоэлементы, в частности из кристаллов ниобата лития (LiNbO_3). У кристаллов LiNbO_3 практически отсутствует гистерезис электромеханической деформации, пьезоэлектрические модули слабо зависят от температуры в интервале от криогенных до нескольких сотен градусов Цельсия, а температура Кюри превышает 1000 °C, и их пьезоэлектрические характеристики стабильны во времени. Если найти способ создания биморфного рабочего элемента, причем без промежуточного электрода, т. е. сформировав бидоменную структуру в пластине монокристалла, то это приведет к значительному улучшению рабочих характеристик механоэлектрических бета-вольтаических генераторов.

Первый прототип механоэлектрического генератора с использованием бидоменного элемента деформации на основе монокристаллического LiNbO_3 продемонстрирован в работе [11]. Бидоменный элемент деформации изготавливали из образца LiNbO_3 с ориентацией $Y + 140^\circ$ размером $16 \times 1 \times 0,5 \text{ мм}^3$. Длина закрепления консоли составляла 3 мм, длина рабочей части консоли — 13 мм.

В сравнении с PZT-керамикой генератор на основе бидоменного монокристаллического LiNbO_3 показал эффективность, равную 78 %, в то время как PZT-биморф имел эффективность ~65 %. Более низкая эффективность PZT-генератора связана с

особенностями конструкции. В частности, монокристаллические пластины стыкуются в биморф посредством адгезивного слоя, который, если исключить влияние структуры пьезокерамики, является основным фактором, снижающим эффективность.

К настоящему времени известны несколько методов формирования заданной доменной структуры в пластинах монокристаллов сегнетоэлектриков без изменения их химического состава, в том числе длительный отжиг образцов в атмосфере Ar, импульсный фотонный отжиг и высокотемпературный отжиг в неоднородном электрическом поле [12, 13].

Ниже рассмотрен один из способов создания биморфного рабочего элемента из монокристаллического LiNbO_3 для механоэлектрических генераторов переменного тока, использующих энергию β -распада. Предложен метод формирования бидоменной структуры в пластине LiNbO_3 отжигом в неоднородном электрическом поле при температуре фазового перехода.

Экспериментальная часть

Если в электрическое поле поместить кристалл сегнетоэлектрика в парафазе (нагретый до температуры выше температуры Кюри), в нем под действием поля произойдет переход катионов Li в кристаллической ячейке с образованием полярного состояния, в соответствии с градиентом электрического потенциала, создаваемого электродом. При охлаждении кристалла в поле в процессе перехода в сегнетофазу это состояние сохраняется, образуя доменную структуру, определяемую конфигурацией электрического поля в кристалле [14]. В свою очередь, конфигурацию электрического поля можно сформировать с помощью специальным образом подобранной системы электродов.

Ячейка для формирования доменной структуры представляет собой систему тонких электродов, расположенных на сапфировых подложках, между которыми находится пластина LiNbO_3 (рис. 1). Если

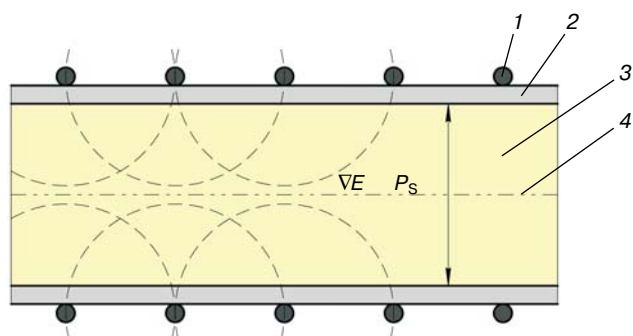


Рис. 1. Схема ячейки для формирования доменной структуры отжигом в неоднородном электрическом поле:

1 — полосовой электрод; 2 — сапфировая пластина; 3 — образец LiNbO_3 ; 4 — доменная граница

Fig. 1. Schematic of the Cell for Domain Structure Formation by Annealing in a Nonuniform Electric Field: (1) Strip Electrode, (2) Sapphire Plate, (3) LiNbO_3 Specimen and (4) Domain Boundary

электроды соединить между собой и подать на них один потенциал, а второй, например, на корпус печи, то в пространстве между электродами будет иметь место некоторое распределение электрического поля, определяемое положением электродов относительно друг друга. Если электроды находятся на одинаковом расстоянии друг от друга в каждом ряду и строго напротив друг друга в противоположных рядах, конфигурация поля будет следующей. В верхней и нижней частях пластины вертикальные составляющие результирующего поля будут направлены противоположно, а посередине пластины — взаимно скомпенсированы. Таким образом, в кристалле, помещенном между системой проводников (см. рис. 1), находящихся под одним потенциалом, в процессе охлаждения образуется доменная структура, состоящая из двух одинаковых по объему доменов с противоположно направленными векторами спонтанной поляризации (структура «хвост к хвосту» или «голова к голове»).

Однако даже при незначительном смещении относительно друг друга ряда электродов будет наблюдаться сильное искажение поля и междоменной границы.

Для определения доменной конфигурации в сегнетоэлектрических пластинах разработана программа расчета распределения электрического поля в пластине в зависимости от геометрических параметров электродов и образца, его диэлектрической проницаемости и разности потенциалов между электродами и корпусом печи.

Расчет проекции напряженности электрического поля E в точке r_i с координатами $x-y$ (в плоскости электродов, состоящих из n -струн или полос, и в перпендикулярном к ним направлении, см. рис. 1) проводили по формулам:

$$E_{ix} = \sum_{i=1}^n \frac{U}{r_i \varepsilon \ln \frac{b}{r_0}} \sin \alpha_i;$$

$$\sin \alpha = \frac{x - ai}{\sqrt{\left(\frac{d_2}{2} + d_1 + r_0 - y\right)^2 + (x - ai)^2}};$$

$$E_{iy} = \sum_i \frac{U}{r_i \varepsilon \ln \frac{b}{r_0}} \cos \alpha_i;$$

$$\cos \alpha = \frac{\frac{d_2}{2} + d_1 + r_0 - y}{\sqrt{\left(\frac{d_2}{2} + d_1 + r_0 - y\right)^2 + (x - ai)^2}},$$

где d_1 — толщина пластины сапфира; d_2 — толщина пластины LiNbO_3 ; r_0 — диаметр струны; a — расстояние между струнами; b — расстояние от кожуха печи до рабочей ячейки; U — напряжение, подаваемое

на рабочую ячейку; ε — диэлектрическая проницаемость.

Для экспериментов по формированию бидоменной структуры использовали образцы LiNbO_3 конгруэнтного состава ориентации Z и $Z + 37^\circ$, вырезанные параллельно осям X и Y из коммерческих пластин с двусторонней полировкой. В качестве электродов использовали нихромовую проволоку диаметром 0,15 мм или систему полосовых палладиевых электродов шириной 0,15 мм, сформированных на сапфировой подложке методом лазерной литографии. С каждой стороны было сформировано по 50 полосовых электродов. Проволока или полоски были соединены между собой и служили при подаче потенциала одним общим электродом. В качестве второго электрода применяли два металлических экрана, расположенных сверху и снизу от корпуса печи и электрически изолированных от него. Отжиг осуществляли в печи резистивного нагрева на воздухе с регулируемой скоростью нагрева и охлаждения. Напряжение подавали от высоковольтного (до 30 кВ) регулируемого источника.

Опыты проводили с подачей положительного потенциала на рабочую ячейку для предотвращения дополнительной аудиффузии Li из образца. Печь нагревали равномерно со скоростью 5 К/мин до температуры 1165 °С, охлаждение проводили с той же скоростью. Напряжение на рабочую ячейку подавали при достижении температуры 800—900 °С, при охлаждении его снимали при той же температуре. Вследствие высокой инерционности печи контролируемое охлаждение осуществляли лишь до температур 600—700 °С, дальнейшее охлаждение до комнатных температур происходило за 5—7 ч. После охлаждения образцов делали косые шлифы на торцевых гранях под углом 30—40° к поверхностям больших граней, затем шлифы полировали и проводили селективное травление в кипящей смеси кислот HF и HNO_3 [15]. Морфологию доменной границы изучали на оптическом микроскопе Axio Imager D1 фирмы «Carl Zeiss» в неполяризованном свете на отражение.

Результаты и их обсуждение

Для проверки адекватности модели, прогнозирующей доменную структуру в образце, был поставлен эксперимент по формированию доменов двумя расположенными напротив друг друга электродами, но со смещением на 0,1 мм. На рис. 2 представлено распределение электрического поля, а на рис. 3 соответствующая доменная структура для этого случая. На рис. 4 показан косой шлиф образца LiNbO_3 со сформированной доменной структурой после селективного травления. Полученное в результате эксперимента реальное распределение доменов (см. рис. 4) полностью соответствует предсказанному моделию.

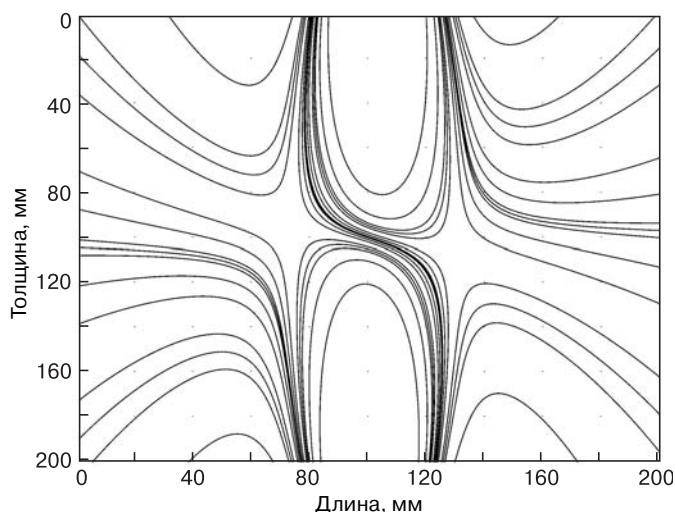


Рис. 2. Рассчитанное распределение напряженности электрического поля в образце, создаваемое двумя смещенными относительно друг друга электродами

Fig. 2. Calculated Distribution of Electric Field in the Specimen Produced by Two Displaced Electrodes

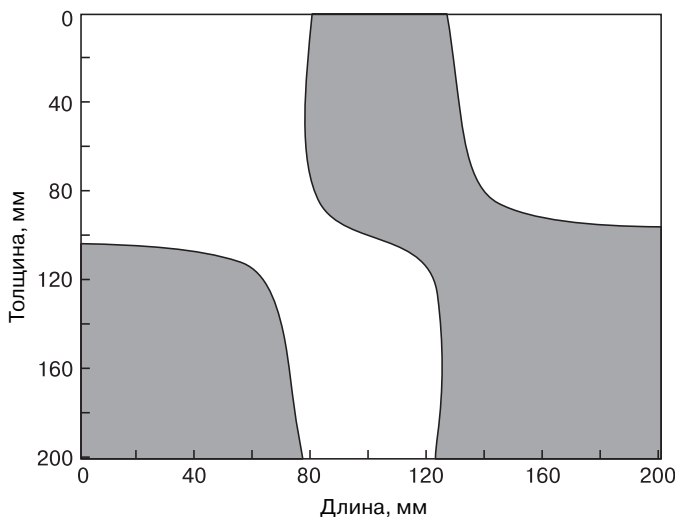


Рис. 3. Рассчитанная доменная структура в образце, формируемая высокотемпературным отжигом в электрическом поле, представленном на рис. 2

Fig. 3. Calculated Domain Structure in the Specimen Formed by High-Temperature Annealing in the Electric Field as Shown in Fig. 2

Выявленная доменная структура на образцах LiNbO_3 после отжигов под напряжением 2,5 и 10 кВ представлена на рис. 5. Из рис. 5 видно, что подаваемое напряжение слабо влияет на глубину залегания доменной границы, но ее четкость с увеличением напряжения заметно возрастает. Глубина залегания доменной границы составляет примерно 120–150 мкм. Из рис. 5 также видно, что между доменными границами имеется широкая полидоменная область. Ее происхождение можно объяснить тем, что, вероятно, происходит экранирование электрического поля свободными носителями заряда, концентрация которых при высоких температурах достаточно велика. Отсутствие такого эффекта при отжиге в поле, создаваемом двумя электродами, связано с тем, что в этом случае взаимная компенсация поля выражена значительно слабее, чем при большом числе электродов. В случае формирования бидоменной структуры большой площади без значительной полидоменной области в сегнетоэлектрическом кристалле создается заряженная граница с одноименным зарядом по краям. При превышении силами кулоновского взаимодействия предела прочности материала возможно разрушение кристалла, что ранее было показано в работе [16] на примере формирования бидоменной структуры методом фотонного отжига.

При использовании полученной бидоменной структуры в качестве механоэлектрического генератора преобразователь испытывает сложный спектр колебаний. При этом на доменной границе одновременно будет изменяться зарядовое состояние. Наличие переходной области заданной ширины будет компенсировать создаваемый заряд. В перспективе это обеспечит повышение срока службы преобразователя и механоэлектрического генератора в целом.

Тот факт, что ширина монодоменных областей составляет 100–150 мкм, является положительным для решения поставленной в данной работе задачи, поскольку толщина бидоменного кантилевера для механоэлектрического генератора должна составлять 200–300 мкм.

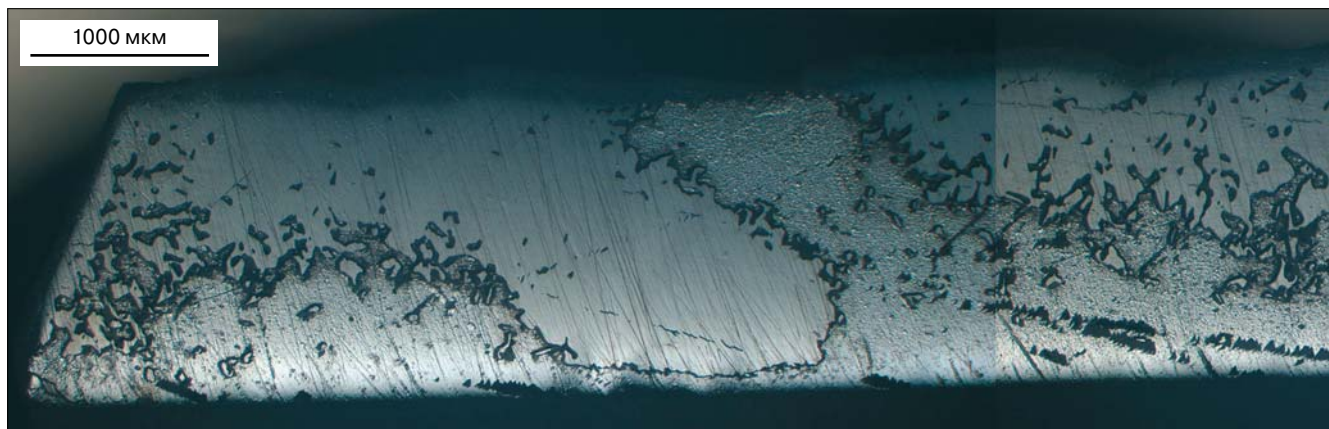


Рис. 4. Косой шлиф со сформированной доменной структурой, экспериментально полученной в пластине LiNbO_3 высокотемпературным отжигом в электрическом поле двух смещенных относительно друг друга электродов

Fig. 4. Angle Lap with Domain Structure Obtained Experimentally in LiNbO_3 Plate by High-Temperature Annealing in Electric Field of Two Displaced Electrodes

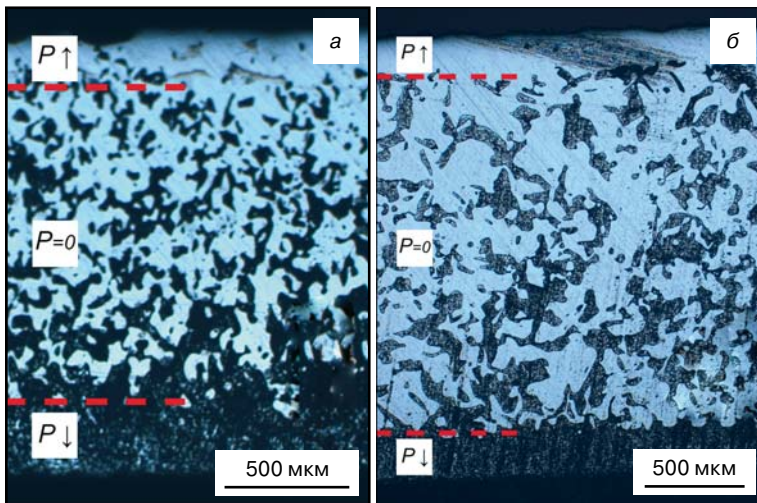


Рис. 5. Доменная структура, сформированная высокотемпературным отжигом при разности потенциалов 2,5 (а) и 10 (б) кВ

Fig. 5. Domain Structure Formed by High-Temperature Annealing at a Bias of (a) 2.5 and (b) 10 kV

Заключение

Продemonстрирована возможность формирования бидоменной структуры в пластинах монокристаллов LiNbO_3 высокотемпературным отжигом в неоднородном электрическом поле. Бидоменные пластины предназначены для изготовления из них кантилеверов, которые являются рабочими элементами механоэлектрического генератора, функционирующего на основе β -распада. Доменная структура, формируемая таким способом, хорошо прогнозируется при помощи разработанной математической модели. Экспериментально показано, что глубина залегания междоменной границы составляет 120—150 мкм. Причем четкость границы зависит от разности потенциалов между полосчатыми электродами технологической ячейки и внешним электродом и с ее ростом повышается. Конфигурация электродов и разность потенциалов определяют распределение электрического поля внутри образца.

Предложенный метод является эффективным для создания бидоменной структуры в пластине толщиной ~300 мкм, которая требуется для изготовления кантилеверов. Толщина пластины обусловлена глубиной проникновения электрического поля в объем образца, помещенного между двумя рядами полосчатых электродов и нагретых до температуры, превышающей температуру Кюри. В рассматриваемом случае глубина проникновения составляет 120—150 мкм.

Библиографический список

1. Yurchuk, S. Yu. Simulation the beta power sources characteristics / S. Yu. Yurchuk, S. A. Legotin, V. N. Murashev, A. A. Krasnov, Yu. K. Omel'chenko, Yu. V. Osipov, S. I. Didenko, O. I. Rabinovich // J. Nano- and Electronic Phys. – 2015. – V. 7, N 3. – P. 03014–1–03014–5.
2. Murashev, V. N. Silicon betavoltaic batteries structures / V. N. Murashev, S. A. Legotin, O. I. Rabinovich, O. R. Abdulaev, U. V. Osipov // J. Nano- and Electronic Phys. – 2015. – V. 7, N 4. – P. 04034–1–04034–3.
3. Duggirala, R. Radioisotope thin-film fueled microfabricated reciprocating electromechanical power generator / R. Duggirala, R. G. Polcawich, M. Dubey, A. Lal // J. Microelectromechanical Systems. – 2008. – V. 17, N 4. – P. 837–849. DOI: 10.1109/JMEMS.2008.924854
4. Wang, Q.-M. Performance analysis of piezoelectric cantilever bending actuators / Q.-M. Wang, L. E. Cross // Ferroelectrics. – 1998. – V. 215, N 1. – P. 187–213. DOI: 10.1080/00150199808229562
5. Friend, J. A piezoelectric linear actuator formed from a multitude of bimorphs / J. Friend, A. Umeshima, T. Ishii, K. Nakamura, S. Ueha // Sensors and Actuators A: Physical. – 2004. – V. 109, N 3. – P. 242–251. DOI: 10.1016/j.sna.2003.10.040
6. Lal, A. Daintiest dynamos [nuclear microbatteries] / A. Lal, J. Blanchard // IEEE Spectrum. – 2004. – V. 41, N 9. – P. 36–41. DOI: 10.1109/MSPEC.2004.1330808
7. Lal, A. Pervasive power: a radioisotope-powered piezoelectric generator / A. Lal, R. Duggirala, H. Li // IEEE Pervasive Computing. – 2005. – V. 4, N 1. – P. 53–61. DOI: 10.1109/MPRV.2005.21
8. Duggirala, R. High efficiency β radioisotope energy conversion using reciprocating electromechanical converters with integrated betavoltaics / R. Duggirala, H. Li, A. Lal // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92, N 15. – P. 154104–1–3. DOI: 10.1063/1.2912522
9. Funasaka, T. Piezoelectric generator using a LiNbO_3 plate with an inverted domain / T. Funasaka, M. Furuhashi, Y. Hashimoto, K. Nakamura // IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings. – 1998. – V. 1. – P. 959–962.
10. Uchino, K. Monomorph characteristics in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ based ceramics / K. Uchino, M. Yoshizaki, A. Nagao // Ferroelectrics. – 1989. – V. 95, N 1. – P. 161–164. DOI: 10.1080/00150198908245196
11. Nakamura, K. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO_3 plates by heat treatment / K. Nakamura, H. Ando, H. Shimizu // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 50, N 20. – P. 1413–1414. DOI: 10.1063/1.97838
12. Кубасов, И. В. Междоменная область в монокристаллических биморфных актюаторах на основе ниобата лития, полученных методом светового отжига / И. В. Кубасов, М. С. Тимшина, Д. А. Киселев, М. Д. Малинкович, А. С. Быков, Ю. Н. Пархоменко // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 5. – С. 764–769. DOI: 10.7868/S002347611504013X
13. Antipov, V. V. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method / V. V. Antipov, A. S. Bykov, M. D. Malinkovich, Y. N. Parkhomenko // Ferroelectrics. – 2008. – V. 374, N 1. – P. 65–72. DOI: 10.1080/00150190802427127
14. Gopalan, V. Defect-domain wall interactions in trigonal ferroelectrics / V. Gopalan, V. Dierolf, D. A. Scrymgeour // Annu. Rev. Mater. Res. – 2007. – V. 37. – P. 449–489. DOI: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084247
15. Niizeki, N. Growth ridges, etched hillocks, and crystal structure of lithium niobate / N. Niizeki, T. Yamada, H. Toyoda // Jap. J. Appl. Phys. – 1967. – V. 6, N 3. – P. 318–327.
16. Bykov, A. S. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method / A. S. Bykov, S. G. Grigoryan, R. N. Zhukov, D. A. Kiselev, S. V. Ksenich, I. V. Kubasov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko // Russian Microelectronics. – 2014. – V. 43, N 8. – P. 536–542. DOI: 10.1134/S1063739714080034

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы») (ID проекта RFMEFI57815X0102).

Статья поступила в редакцию 24 декабря 2015 г.

Formation of bidomain structure in lithium niobate wafers for betavoltaic alternators

Mikhail D. Malinkovich¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Ass. Prof. (malinkovich@yandex.ru); **Alexander S. Bykov**¹ — Cand. Sci. (Eng.), Ass. Prof. (xalex1349@mail.ru); **Ilya V. Kubasov**¹ — Engineer; **Dmitry A. Kiselev**¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; **Sergey V. Ksenich**¹ — Engineer; **Roman N. Zhukov**¹ — Engineer; **Alexander A. Temirov**¹ — Engineer; **Nikita G. Timushkin**¹ — Engineer; **Yuri N. Parkhomenko**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS.

¹**National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia**

Abstract. This article discusses the possibility of increasing the efficiency of betavoltaic generators by using lithium niobate single-crystal bimorph as the piezoelectric transducer element. Existing betavoltaic alternating voltage generators consist of a piezoelectric cantilever and a β electron source, wherein the cantilever is a resilient member, for example silicon, to which a PZT ceramics piezoelectric element is connected. In this study we suggest changing the structure of the silicon cantilever with a piezoelectric element for a uniform cantilever which is a thin plate of bidomain lithium niobate single crystal. This increases the efficiency of converting mechanical vibrations to electrical power, Q of the system, and the stability of the working parameters, and furthermore significantly increases — up to several hundred degrees — the operation temperature range. We have considered in details the solution of the main task — formation of a bidomain structure in a thin lithium niobate plate. A method of the sample high-temperature annealing in a nonuniform electric field is proposed. The possibility of domain structure prediction on the basis of the developed model is shown. Samples with a domain boundary depth of 120–150 microns have been obtained, and we have shown that the clarity of the boundary depends on the voltage between the working cell strip electrodes and the external electrode. The method is effective for bidomain structure formation in plates of about 300 microns in thickness.

Keywords: lithium niobate, ferroelectric, domain structure, ferroelectric transducer, betavoltaic generator

References

1. Yurchuk S. Yu., Legotin S. A., Murashev V. N., Krasnov A. A., Omel'chenko Yu. K., Osipov Yu. V., Didenko S. I., Rabinovich O. I. Simulation the Beta Power Sources Characteristics. *J. Nano- And Electronic Physics*. 2015, vol. 7, no. 3, pp. 03014–1–03014–5
2. Murashev V. N., Legotin S. A., Rabinovich O. I., Abdulaev O. R., Osipov U. V. Silicon Betavoltaic Batteries Structures. *J. Nano- And Electronic Physics*. 2015, vol. 7, no. 4, pp. 04034–1–04034–3
3. Duggirala R., Polcawich R. G., Dubey M., Lal A. Radioisotope Thin-Film Fueled Microfabricated Reciprocating Electromechanical Power Generator. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2008, vol. 17, no. 4, pp. 837–849. DOI: 10.1109/JMEMS.2008.924854
4. Wang Q.–M., Cross L. E. Performance analysis of piezoelectric cantilever bending actuators. *Ferroelectrics*. 1998, vol. 215, no. 1, pp. 187–213. DOI: 10.1080/00150199808229562
5. Friend J., Umeshima A., Ishii T., Nakamura K., Ueha S. A piezoelectric linear actuator formed from a multitude of bimorphs. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2004, vol. 109, no. 3, pp. 242–251. DOI:10.1016/j.sna.2003.10.040
6. Lal A., Blanchard J. Daintiest dynamos [nuclear microbatteries]. *IEEE Spectrum*. 2004, vol. 41, no. 9, pp. 36–41. DOI: 10.1109/MSPEC.2004.1330808
7. Lal A., Duggirala R., Li H. Pervasive power: a radioisotope-powered piezoelectric generator. *IEEE Pervasive Computing*, 2005, vol. 4, no. 1, pp. 53–61. DOI: 10.1109/MPRV.2005.21
8. Duggirala R., Li H., Lal A. High efficiency β radioisotope energy conversion using reciprocating electromechanical converters with integrated betavoltaics. *Appl. Phys. Lett.* 2008, vol. 92, no. 15, pp. 154104–1–3. DOI: 10.1063/1.2912522
9. Funasaka T., Furuhashi M., Hashimoto Y., Nakamura K. Piezoelectric generator using a LiNbO₃ plate with an inverted domain. *IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings*, 1998, vol. 1, pp. 959–962.
10. Uchino K., Yoshizaki M., Nagao A. Monomorph characteristics in Pb(Zr,Ti)O₃ based ceramics. *Ferroelectrics*, 1989, vol. 95, no. 1, pp. 161–164. DOI: 10.1080/00150198908245196
11. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO₃ plates by heat treatment. *Appl. Phys. Lett.* 1987, vol. 50, no. 20, pp. 1413–1414. DOI: 10.1063/1.97838
12. Kubasov I. V., Timshina M. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Bykov A. S., Parkhomenko Yu. N. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing. *Crystallography Reports*, 2015, vol. 60, no. 5, pp. 700–705. DOI: 10.1134/S1063774515040136
13. Antipov V. V., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method. *Ferroelectrics*, 2008, vol. 374, no. 1, pp. 65–72. DOI: 10.1080/00150190802427127
14. Gopalan V., Dierolf V., Scrymgeour D. A. Defect-domain wall interactions in trigonal ferroelectrics. *Annual Review of Materials Research*, 2007, vol. 37, pp. 449–489. DOI: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084247
15. Niizeki N., Yamada T., Toyoda H. Growth ridges, etched hillocks, and crystal structure of lithium niobate. *Jap. J. Appl. Phys.* 1967, vol. 6, no. 3, pp. 318–327.
16. Bykov A. S., Grigoryan S. G., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method. *Russian Microelectronics*, 2014, vol. 43, no. 8, pp. 536–542. DOI: 10.1134/S1063739714080034

Acknowledgements. The work was carried out with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Federal Target Program for Study and Development of Top Priority Fields of Russian Research and Engineering Potential for 2014–2020) (Project ID RFMEFI57815X0102).

Received December 24, 2015

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 261–266.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-261-266*

УДК 621.318.134

ВЛИЯНИЕ БАЗОВОГО СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ НИКЕЛЬ–ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ НА УРОВЕНЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Никель–цинковые ферриты относятся к перспективным радиопоглощающим материалам, так как они интенсивно поглощают электромагнитные волны в интервале частот от 50 до 1000 МГц. Проведены исследования электромагнитных свойств Ni–Zn-ферритовых радиопоглощающих материалов, полученных по различным технологическим режимам. Предложена модель, позволяющая оценить диэлектрическую проницаемость ферритового материала в зависимости от параметров микроструктуры и электрофизических свойств границ зерен. Установлено влияние базового состава и микроструктуры на уровень поглощения электромагнитного излучения Ni–Zn-ферритовыми радиопоглощающими материалами. Установлено, что увеличение содержания избытка Fe_2O_3 до 51 % (мол.) приводит к смещению частотного интервала поглощения электромагнитного излучения в сторону низких частот. Это можно объяснить увеличением магнитной и диэлектрической проницаемостей феррита. Показано, что более эффективно введение избытка Fe_2O_3 на стадии измельчения синтезированной шихты. Обнаружено, что увеличение температуры спекания до 1350 °С также обеспечивает смещение частотного интервала поглощения электромагнитного излучения в сторону низких частот. Вероятно, это обусловлено увеличением магнитной и диэлектрической проницаемостей феррита и смещением частоты резонанса доменных стенок в результате формирования крупнозернистой структуры.

Ключевые слова: радиопоглощающие Ni–Zn-ферриты, магнитная проницаемость, диэлектрическая проницаемость, микроструктура, базовый состав.

© 2015 г. В. Г. Андреев¹, С. Б. Меньшова¹,
В. Г. Костишин², Д. Н. Читанов², А. Н. Климов¹,
А. Ю. Кирина¹, Р. М. Вергазов³, С. Б. Бибииков⁴,
М. В. Прокофьев⁵

¹Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий
(филиал Пензенского государственного университета),
ул. Маяковского, д. 57А, Кузнецк, 442537, Россия

²Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп. д. 4, Москва, 119049, Россия

³Пензенский государственный университет,
ул. Красная, д. 40, Пенза, 440026, Россия

⁴ФГБУН Институт биохимической физики
им. Н. М. Емануэля Российской академии наук,
ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119334, Россия

⁵Московский авиационный институт
(Национальный исследовательский университет)
Волоколамское ш., д. 4, Москва, 125871, Россия

Введение

В настоящее время актуальна задача разработки материалов, обладающих высоким уровнем поглощения электромагнитной энергии в широком частотном диапазоне. В области частот менее

1 ГГц применяют Ni–Zn- и Mn–Zn-ферритовые материалы [1]. На свойства готового материала оказывают влияние как природа атомов металлов, входящих в состав феррита, их количественное соотношение, так и характер их распределения внутри кристаллов [2].

Андреев Валерий Георгиевич¹ — доктор техн. наук, профессор, e-mail: kiut@sura.ru; **Меньшова Светлана Борисовна**¹ — кандидат техн. наук, научный сотрудник, e-mail: savva_72@mail.ru; **Костишин Владимир Григорьевич**² — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; **Читанов Денис Николаевич**² — кандидат физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, e-mail: denchitanov@mail.ru; **Климов Алексей Николаевич**¹ — инженер, e-mail: nibbana@mail.ru; **Кирина Алина Юрьевна**¹ — инженер, e-mail: kiut@sura.ru; **Вергазов Рашит Мунирович**³ — инженер, e-mail: cnit@pnzgu.ru; **Бибииков Сергей Борисович**⁴ — кандидат физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, e-mail: sb@deom.chph.ras.ru; **Прокофьев Михаил Владимирович**⁵ — кандидат хим. наук, доцент, e-mail: mai@mail.ru

Исследования направлены на поиск оптимального сочетания базового состава, легирующих добавок и технологии изготовления, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства поглотителей электромагнитных волн [3]. Установлено, что увеличение количества Fe_2O_3 в базовом составе приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления Mn—Zn—ферритов и сдвигу частоты поглощения в сторону меньших значений [4, 5]. Повышение содержания Fe_2O_3 сверх стехиометрического состава обуславливает рост магнитной проницаемости и точки Кюри у высокопроницаемых Ni—Zn—ферритов [6].

Важной характеристикой радиопоглощающих ферритовых пластин является коэффициент ослабления отраженного электромагнитного излучения. Ниже рассмотрено влияние Fe_2O_3 на частотную зависимость поглощения Ni—Zn—ферритов . Коэффициент ослабления в значительной степени зависит от интерференционных явлений при отражении электромагнитных волн. Кроме того, он зависит от процессов поглощения электромагнитного излучения в результате резонансных явлений в феррите. Интерференционный минимум отражения соответствует толщине пластины d :

$$d = \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\epsilon\mu}}, \quad (1)$$

где λ_0 , λ — длина электромагнитной волны в вакууме и феррите соответственно; ϵ , μ — диэлектрическая и магнитная проницаемости феррита.

С увеличением магнитной и диэлектрической проницаемостей феррита длина электромагнитной волны в феррите падает. Это позволяет уменьшить толщину ферритовых пластин, обеспечивающих интерференционный минимум отражения, что особенно важно при низких частотах.

Поэтому ниже уделено внимание разработке способов повышения магнитной и диэлектрической проницаемостей феррита.

В проведенных ранее исследованиях отмечалось значительное влияние магнитной и диэлектрической проницаемостей на формирование радиопоглощающих свойств Ni—Zn—ферритов [7].

Теоретическая часть

Рассмотрим модель, позволяющую рассчитать диэлектрическую проницаемость ферритового материала в зависимости от параметров микроструктуры и электрофизических свойств границ зерен.

В Mn—Zn—ферритах , в базовом составе которых содержание оксида железа превышает 50 % (мол.), по мере увеличения в них ионов Fe^{2+} наблюдаются высокие значения диэлектрической проницаемости. Это можно объяснить повышением электропроводности зерен при сохранении низкой электропроводности их границ. Известно [6], что электропроводность границ зерен Mn—Zn—ферритов

на несколько порядков превышает электросопротивление в объеме зерен. Аналогичное состояние может быть достигнуто в Ni—Zn—ферритах при избытке оксида железа сверх 50 % (мол.) Поэтому поведение границ зерен в области высоких частот аналогично поведению шунтирующих конденсаторов с емкостью $C_{\text{дг}}$:

$$C_{\text{дг}} = \epsilon_0 \epsilon_{\Gamma} \frac{D^2}{d}, \quad (2)$$

где ϵ_0 , ϵ_{Γ} — диэлектрические проницаемости вакуума и зернограничной фазы соответственно; D — средний размер зерна; d — средняя толщина межзеренной границы.

Для оценки диэлектрической проницаемости феррита в этом случае можно рассмотреть образец кубической формы с размером ребра L , расположенный между обкладками плоского конденсатора (рис. 1). Реальный вид микроструктуры образца Ni—Zn—феррита показан на рис. 2.

Емкость такого конденсатора можно рассчитать как

$$C = \epsilon_0 \epsilon_{\phi} \frac{L^2}{L} = \epsilon_0 \epsilon_{\phi} L, \quad (3)$$

где ϵ_{ϕ} — диэлектрическая проницаемость феррита.

При уменьшении толщины образца до размера зерна D его емкость C_D возрастает в n раз (где $n = L/D$):

$$C_D = \epsilon_0 \epsilon_{\phi} \frac{L^2}{D}. \quad (4)$$

Такой образец со стороной L содержит примерно n^2 зерен и межзеренных границ. Емкость рассматриваемой системы C_D можно представить как сумму

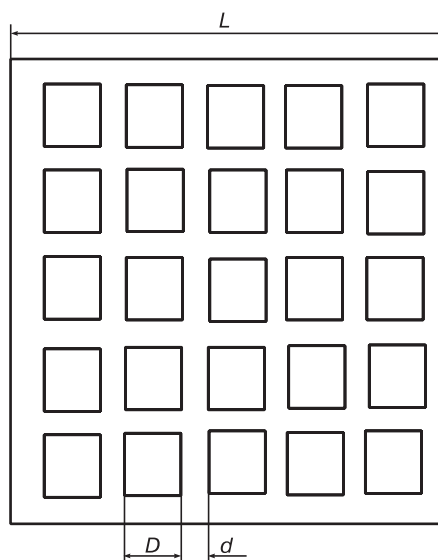


Рис. 1. Модель микроструктуры феррита:
 L — размер образца; D — размер зерна; d — толщина границы зерна

Fig. 1. Ferrite Microstructure Model:
 L is the Specimen Size, D is the Grain Size and d is the Grain Boundary Thickness

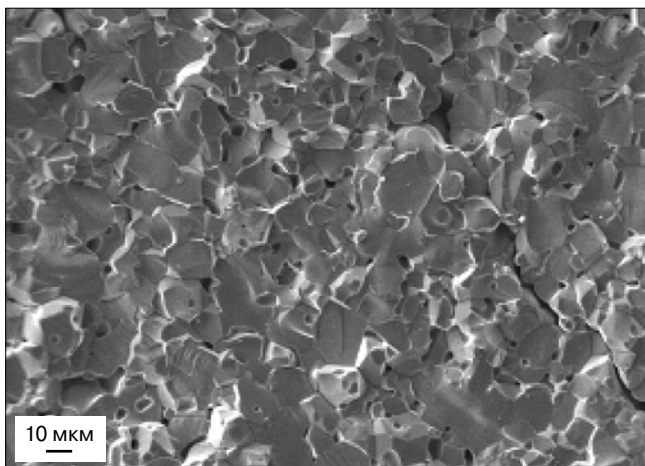


Рис. 2. Изображение микроструктуры реального образца Ni—Zn-феррита, полученное на сканирующем микроскопе фирмы Carl Zeiss Jena

Fig. 2. Image of the Microstructure of a Ni—Zn Ferrite Specimen Obtained under a Carl Zeiss Jena SEM

n^2 емкостей межзеренных границ C_T параллельно соединенных конденсаторов:

$$C_D = n^2 \epsilon_0 \epsilon_r \frac{D^2}{d}, \quad (5)$$

где ϵ_r — диэлектрическая проницаемость границы зерна.

Приравнивая выражения (4) и (5), и с учетом того, что $n = L/D$, получим

$$\epsilon_{\phi} = \epsilon_r \frac{D}{d}. \quad (6)$$

Внутри прослойки феррита толщиной L будет содержаться примерно n слоев зерен и межзеренных границ, которые можно представить в виде последовательно соединенных конденсаторов. С учетом этого емкость феррита уменьшается в n раз:

$$C = n \epsilon_0 \epsilon_r \frac{D^2}{d}. \quad (7)$$

Следовательно, с учетом $n = L/D$ можно записать

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{LD}{d}. \quad (8)$$

Приравнивая выражения (3) и (5), получим

$$\epsilon_{\phi} = \epsilon_r \frac{D}{d}. \quad (9)$$

Таким образом, эффективная диэлектрическая проницаемость ферритов в приведенной модели определяется диэлектрической проницаемостью зернограницной фазы, средним размером зерен и толщиной межзеренных границ. При этом большие значения отношения D/d определяют высокие значения эффективной диэлектрической проницаемости ферритов.

Известно, что свойства ферритов обусловлены характером распределения атомов элементов, вхо-

дящих в состав феррита [8, 9]. Ранее проведенные исследования показали [2], что атомы никеля и железа располагаются, как правило, внутри зерен (рис. 3, а и б, см. третью стр. обложки). А атомы висмута входят в состав зернограницных прослоек (рис. 3, а и в, см. третью стр. обложки). Атомы цинка входят в состав как зерен, так и зернограницных прослоек. Примесные атомы элементов, не предусмотренные базовым составом феррита, как правило, также расположены по границам зерен. Выделение примесных атомов (Bi, Ti, Ca и других) увеличивает диэлектрическую проницаемость зернограницной фазы ϵ_r и, таким образом, диэлектрическую проницаемость феррита [10, 11].

Следовательно, с целью повышения диэлектрической проницаемости Ni—Zn-ферритов необходимо повысить содержание оксида железа в базовом составе сверх 50 % (мол.) (А значит, и содержание ионов Fe^{2+} , участвующих в перераспределении зарядов в материале). Кроме того, необходимо увеличить средний размер зерен и диэлектрическую проницаемость зернограницной фазы и при этом уменьшить толщину границ зерен [12—16]. Технологически это можно осуществить, используя добавки: оксид висмута и частицы более крупной фракции того же состава, что и изготавливаемый ферритовый материал [4]. Добавки, вводимые в базовый состав перед спеканием, способствуют формированию крупнозернистой структуры [13, 14].

Экспериментальная часть

Для проверки влияния базового состава и среднего размера зерна были изготовлены экспериментальные партии ферритовых радиопоглощающих материалов состава $(NiO)_{0,4}(ZnO)_{0,6}(Fe_2O_3)_{1+\delta}$, где $0 \leq \delta \leq 0,03$. Ферриты изготавливали по стандартной керамической технологии, включающей следующие основные технологические операции:

- смешение исходных оксидов в заданных пропорциях;
- измельчение смеси в вибромельнице (1-е измельчение);
- синтез ферритовой шихты при температуре 920 °С;
- измельчение синтезированной шихты в вибромельнице (2-е измельчение);
- введение связки;
- прессование колец;
- спекание.

С целью получения образцов с различным размером зерна температуру спекания изменяли в пределах 1300—1360 °С.

Партии с избытком Fe_2O_3 сверх стехиометрии изготавливали двумя способами. В первом способе избыток Fe_2O_3 закладывали на операции смешения исходных оксидов. Во втором избыток Fe_2O_3 вводили в шихту перед вторым измельчением.

Образцы Ni—Zn-ферритов опытных партий были выполнены в форме колец с наружным диаметром 16 мм, внутренним диаметром 7 мм и высотой 6,5 мм.

Исследование микроструктуры и количественный анализ образцов выполняли на сканирующем электронном микроскопе фирмы Carl Zeiss Jena марки SEM LEO-420 с микрозондовой приставкой INKA ENERGY-400. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» с излучением $\text{CuK}\alpha$. Для проведения микроструктурного и рентгеноструктурного анализа из каждой партии было отобрано по 5 образцов. Результаты проведенных исследований подтвердили наличие только шпинельной фазы в образцах.

Для определения электромагнитных свойств из каждой партии также было отобрано по 5 образцов. Разброс экспериментальных данных внутри выборки не превышал 5 %. Измерения магнитной и диэлектрической проницаемостей, коэффициентов отражения в режиме короткого замыкания от образцов на металлической пластине в диапазоне частот 0,3—1300 МГц проводили на лабораторном стенде. Этот стенд создан на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи «Обзор-103», сопряженного с компьютерной системой регистрации и обра-

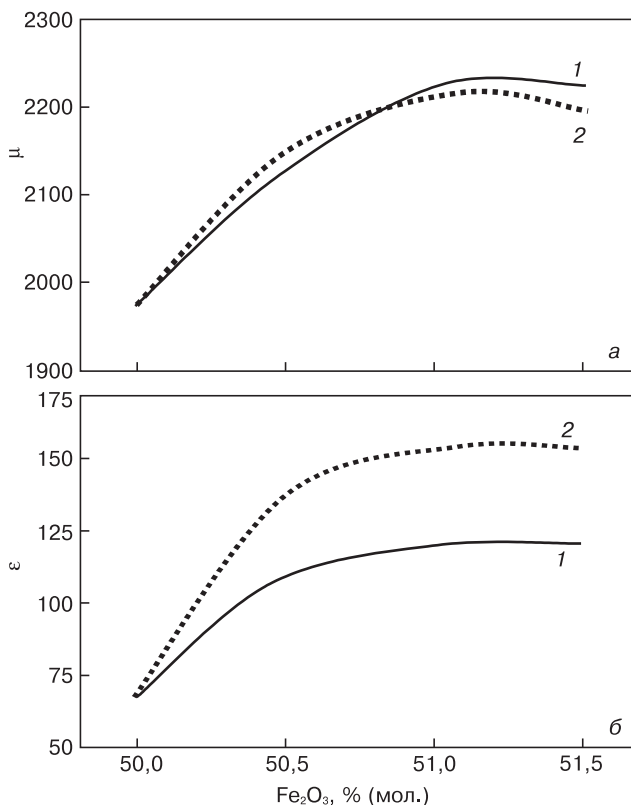


Рис. 4. Влияние избытка Fe_2O_3 сверх стехиометрии на магнитную (а) и диэлектрическую (б) проницаемости Ni—Zn-феррита при частоте 100 кГц, спеченного при 1350 °C: 1 — 1-й способ изготовления с избытком Fe_2O_3 ; 2 — 2-й способ изготовления с избытком Fe_2O_3

Fig. 4. Effect of Fe_2O_3 Excess on (a) Magnetic and (б) Dielectric Constants of Ni—Zn Ferrite Sintered at 1350 °C for 100 kHz: (1) 1st Sintering Method with Fe_2O_3 Excess (2) 2nd Sintering Method with Fe_2O_3 Excess

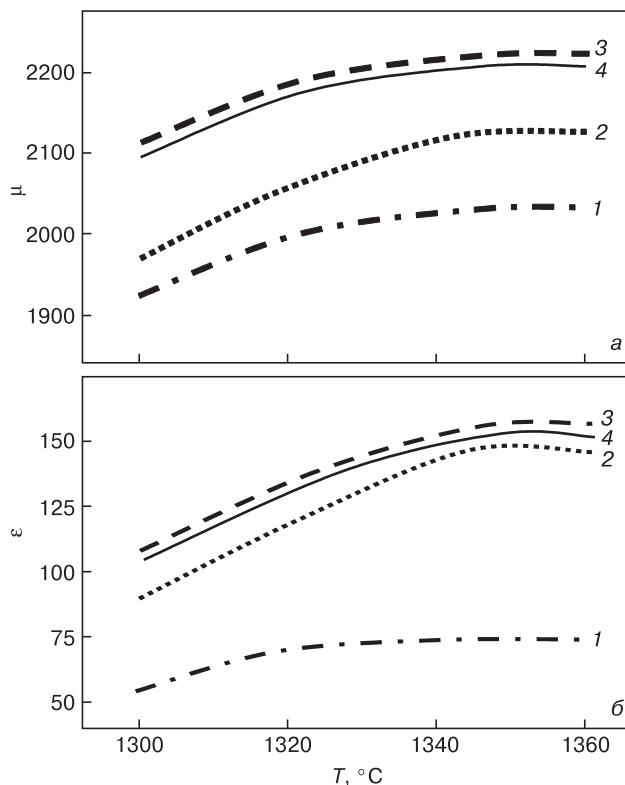


Рис. 5. Влияние избытка Fe_2O_3 сверх стехиометрии и температуры спекания на магнитную (а) и диэлектрическую (б) проницаемости Ni—Zn-феррита при частоте 100 кГц: 1 — стехиометрический состав; 2 — 50,5 % (мол.) Fe_2O_3 ; 3 — 51; 4 — 51,5

Fig. 5. Effect of Fe_2O_3 Excess and Sintering Temperature on (a) Magnetic and (б) Dielectric Constants of Ni—Zn Ferrite for 100 kHz: (1) Stoichiometric Composition, (2) 50.5 mol.% Fe_2O_3 , (3) 51 mol.% Fe_2O_3 and (4) 51.5 mol.% Fe_2O_3

ботки сигнала. Образцы помещали в коаксиальную измерительную ячейку с рабочим сечением в области размещения образца 16/7 мм, согласованную с коаксиальным измерительным трактом.

Результаты и их обсуждение

Влияние избытка Fe_2O_3 на магнитную и диэлектрическую проницаемости образцов при частоте 200 кГц представлено на рис. 4. Из данных рис. 4 видно, что увеличение избытка до Fe_2O_3 51 % (мол.) приводит к увеличению магнитной и диэлектрической проницаемостей ферритов. Однако более существенное увеличение диэлектрической проницаемости достигается при введении избытка Fe_2O_3 перед вторым измельчением. Возможно, это обусловлено избыточной концентрацией ионов Fe^{2+} вдоль границ зерен феррита в рассматриваемом случае.

На рис. 5 показано влияние температуры спекания на магнитную и диэлектрическую проницаемости ферритов при различных значениях избытка Fe_2O_3 , изготовленных вторым способом. Увеличение магнитной и диэлектрической проницаемостей ферритов с ростом температуры спекания до 1350 °C объясняется увеличением среднего размера зерна.

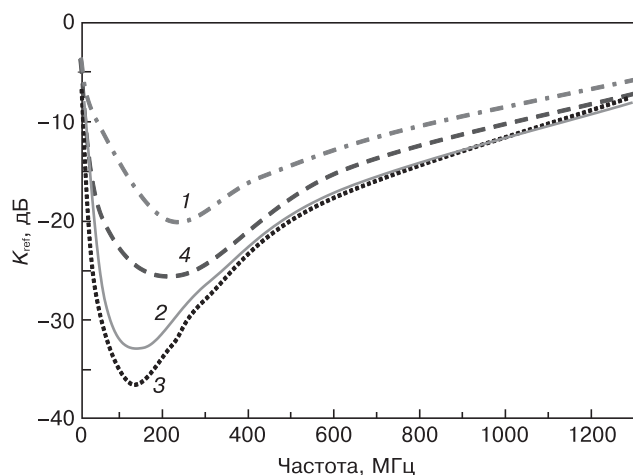


Рис. 6. Частотные зависимости коэффициента ослабления отраженного сигнала по мощности от поверхности Ni—Zn-феррита, спеченного при температуре 1350 °С: 1 — стехиометрический состав; 2 — 50,5 % (мол.) Fe_2O_3 ; 3 — 51 % (мол.) Fe_2O_3 ; 4 — 51,5 % (мол.) Fe_2O_3

Fig. 6. Frequency Curves of Ni—Zn Ferrite Surface Reflected Signal Power Attenuation Ratio, Sintering Temperature 1350 °C: (1) Stoichiometric Composition, (2) 50.5 mol.% Fe_2O_3 , (3) 51 mol.% Fe_2O_3 and (4) 51.5 mol.% Fe_2O_3

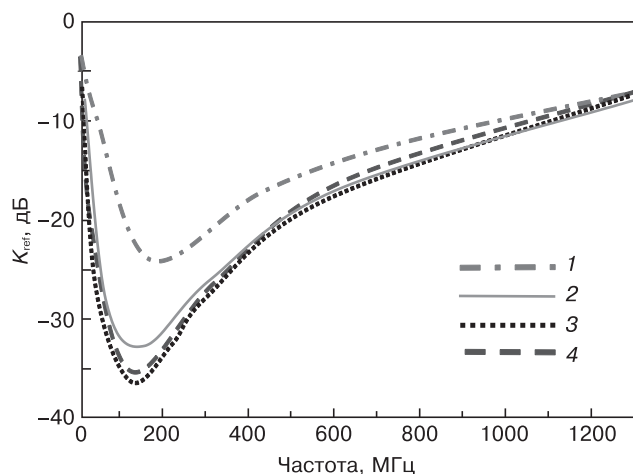


Рис. 7. Частотные зависимости коэффициента ослабления отраженного сигнала по мощности от поверхности Ni—Zn-феррита, содержащего 51 % (мол.) Fe_2O_3 и спеченного при различных температурах T , °С: 1 — 1300; 2 — 1330; 3 — 1350; 4 — 1360

Fig. 7. Frequency Curves of Ni—Zn Ferrite Surface Reflected Signal Power Attenuation Ratio for 51 mol.% Fe_2O_3 Composition and Different Sintering Temperatures: (1) 1300, (2) 1330, (3) 1350 and (4) 1360 °C

На рис. 6 и 7 приведены частотные зависимости коэффициентов ослабления отраженного сигнала по мощности. Избыток Fe_2O_3 получали вторым способом.

Таким образом, характеристики коэффициентов отражения показали, что наилучшими эксплуатационными показателями обладают образцы, полученные при температуре спекания 1350 °С и содержащие 51 % (мол.) Fe_2O_3 . Это можно объяснить увеличением магнитной и диэлектрической проницаемостей феррита и крупнозернистой структурой, приводящими к смещению частот резонанса доменных стенок и интерференционного минимума в область низких частот.

Заключение

Показано, что увеличение содержания избытка Fe_2O_3 до 51 % (мол.) приводит к смещению частотного интервала поглощения электромагнитного излучения в сторону низких частот. Это можно объяснить увеличением магнитной и диэлектрической проницаемостей феррита. При этом более эффективно введение избытка Fe_2O_3 на стадии второго измельчения.

Обнаружено, что увеличение температуры спекания до 1350 °С также обеспечивает смещение частотного интервала поглощения электромагнитного излучения в сторону низких частот. Это может быть обусловлено увеличением магнитной и диэлектрической проницаемостей феррита и смещением частоты резонанса доменных стенок в результате формирования крупнозернистой структуры.

Библиографический список

1. Kim, D. Developments of new em wave absorbers. / D. Kim // Internat. Symp. on Electrical and Electronics Eng. — HCM City, (Vietnam), 2005. — P. 23—29.
2. Лапшин, Э. В. Влияние параметров микроструктуры на радиофизические характеристики Ni—Zn-ферритовых материалов / Э. В. Лапшин, С. Б. Бибииков, М. В. Прокофьев, Р. М. Вергазов // Изв. вузов. Поволжский регион. Техн. науки. — 2010. — № 3 (15). — С. 123—135.
3. Pat. N 8138959 B2. H01F1/34B2, H05K9/00M2, H01F1/36, C04B35/26H (US). Radio wave absorption material and radio wave absorber / S. Itoh, Y. Miyoshi, 18.10.2007.
4. Pat. N US7108799 B2. H01Q17/00, C04B35/26H, C04B35/057, C04B35/626A6H (US). Electromagnetic wave absorber formed of Mn—Zn ferrite / O. Kobayashi, K. Ito, M. Norizuki, 30.01.2004.
5. Pat. N 6984338 B2. C04B35/26H, H01F1/34B2 (US). A mixed oxides of iron, zinc, titanium, tin, manganese and calcium; high electrical resistance, permeability, soft magnetism in a high frequency band, stable grain structure; power supply switches, electromagnetic wave absorbers / O. Kobayashi, O. Yamada, K. Ito, 28.01.2004.
6. Goncar, A. Problems of increasing of thermostability of highly permeable Ni—Zn ferrites and for telecommunications / A. Goncar, V. Andreev, L. Letyuk // J. Magn. Mag. Mater. — 2003. — V. 254—255. — P. 544—546.
7. Kostishin, V. G. Influence of technological factors on dielectric permeability and radio-wave absorbing characteristics of nickel—zinc ferrites / V. G. Kostishin, R. M. Vergazov, V. G. Andreev, S. B. Bibikov // Russ. Microelectron. — 2012. — V. 41, N. 8. — P. 469—473. DOI: 10.1134/S1063739712080094
8. Канева, И. И. Исследование возможности получения марганец—цинкового феррита по короткой технологической схеме / И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2013. — № 1. — С. 23—27. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-23-27
9. Непомнящий, В. В. Влияние различных технологических методов изготовления порошковых постоянных магнитов на их свойства / В. В. Непомнящий, Т. В. Мосина, А. К. Радченко, В. А. Назаренко // Порошковая металлургия. — 2009. — № 1/2. — С. 143—147.
10. Махнач, Л. В. Влияние оксидных добавок с перовскитоподобной структурой на микроструктуру и некоторые свойства магний—цинкового феррита / Л. В. Махнач, В. А. Ломоносов, В. В. Саевич, М. В. Новицкая, В. В. Паньков // Вестн. БГУ. — 2011. — Сер. 2. — № 1. — С. 10—14.
11. Sunny, V. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite / V. Sunny, P. Kurian, P. Mohanan, P. A. Joy, M. R. Anantharaman // J. Alloys and Compounds. — 2010. — V. 489, iss. 1. — P. 297—303. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.09.077
12. Костишин, В. Г. Влияние микроструктуры на свойства радиопоглощающих никель—цинковых ферритов / В. Г. Костишин, Р. М. Вергазов, В. Г. Андреев, С. Б. Бибииков, С. В. Подгорная, А. Т. Морченко // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2010. — № 4. — С. 18—22.
13. Kong, I. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite—thermoplastic natural rubber nanocomposites / I. Kong, S. H. Ahmad, M. H. Abdullah, D. Hui, A. N. Yusoff, D. Puryanti //

J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – V. 322, iss 21. – P. 3401–3409. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.06.036

14. Kostishyn, V. G. Effect of the microstructure on the properties of radio-absorbing nickel–zinc ferrites / V. G. Kostishyn, R. M. Vergazov, V. G. Andreev, S. B. Bibikov, S. V. Podgornaya, A. T. Morchenko // Russ. Microelectron. – 2011. – V. 40, N 8. – P. 574–577. DOI: 10.1134/S1063739711080117

15. Пат. № 2417268 (РФ). Радиопоглощающий феррит / В. Г. Костишин, Л. В. Кожитов, Р. М. Вергазов, В. Г. Андреев, А. Т. Морченко, 27.04.2011.

16. Пат. № 2447551 (РФ). Безэховая камера / В. Г. Костишин, Л. В. Кожитов, В. Г. Андреев, А. Т. Морченко, А. Ю. Молчанов, 10.04.2012.

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 4, pp. 261–266.

Effect of the base composition and microstructure on the level of absorption of electromagnetic radiation in nickel–zinc ferrite

Valery G. Andreev¹ — Dr. Sci. (Eng.), Professor; **Svetlana B. Menshova**¹ — Cand. Sci. (Eng.), Researcher (savva_72@mail.ru); **Vladimir G. Kostishin**² — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department of the Technology of Electronic Materials (drvgtkostishyn@mail.ru); **Denis N. Chitanov**² — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (denchitanov@mail.ru); **Alexey N. Klimov**¹ — Engineer (nibbana@mail.ru); **Alina Yu. Kirina**¹ — Engineer (kiiut@sura.ru); **Rashit M. Vergazov**³ — Engineer (cnit@pnzgu.ru); **Sergey B. Bibikov**⁴ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (sb@deom.chph.ras.ru); **Mikhail V. Prokofev**⁵ — Cand. Sci. (Chem.), Ass. Professor (mai@mai.ru)

¹ **Kuznetsk Institute of Information and Management Technologies (branch of Penza State University)**, 57A Mayakovsky Str., Kuznetsk, Penza region 442530, Russia,

² **National University of Science and Technology «MISIS»**, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia,

³ **Penza State University**, 40 Krasnaya Str., Penza 440026, Russia,

⁴ **N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS (IBCP RAS)**, 4 Kosygin Str., Moscow 119334, Russia,

⁵ **Moscow Aviation Institute (National Research University)**, 4 Volokolamskoe Shosse, Moscow 125993, Russia

Abstract. Promising absorbing materials include Ni–Zn–ferrites, as they quite intensively absorb electromagnetic waves in the 50 MHz to 1000 MHz frequency range. In this paper we have studied the electromagnetic properties of Ni–Zn ferrite absorbing materials obtained in different technological modes. We propose a model that allows one to evaluate the dielectric constant of the ferrite material depending on the parameters of the microstructure and electrical properties of grain boundaries. Influence of base composition and microstructure on the level of absorption of electromagnetic radiation by Ni–Zn ferrite absorbing materials has been found. An increase in Fe₂O₃ excess to 51 % has been found to shift the frequency interval of electromagnetic radiation absorption towards lower frequencies, and this effect can be explained by an increase in the dielectric and magnetic constants of ferrite. Introduction of excess Fe₂O₃ in step 2 of grinding proved to be more efficient. An increase in the sintering temperature to 1350 °C also provides for a shift of electromagnetic radiation absorption frequency interval towards lower frequencies, which can be explained by an increase of the dielectric and magnetic constants of ferrite and resonance frequency shift of domain walls due to the formation of a coarse-grained structure.

Keywords: ferrite radio-absorbing materials, magnetic permeability, dielectric permeability, microstructure, basic composition

References

1. Kim D. Developments of new em wave absorbers. *International Symposium on Electrical & Electronics Engineering*. 2005 Oct. 11, 12 205 HCM City, Vietnam, pp. 23–29.

2. Lapshin E. V., Bibikov S. B., Prokof'ev M. V., Vergazov R. M. Effect of microstructure parameters on radio physical characteristics of the Ni–Zn ferrite materials. *Izv. vuzov. Povolzhskii region. Tekhnicheskie nauki = Math. universities. Volga region. Technical sciences*. 2010, no. 3 (15), pp. 123–135. (In Russ.)

3. Shinroh Itoh, Yasuharu Miyoshi. Radio wave absorption material and radio wave absorber. *US Patent № 8138959 B2*. H01F1/34B2, H05K9/00M2, H01F1/36, C04B35/26H. 18.10.2007.

4. Osamu Kobayashi, Kiyoshi Ito, Masashi Norizuki. Electromagnetic wave absorber formed of Mn–Zn ferrite. *US Patent No. US7108799 B2*. H01Q17/00, C04B35/26H, C04B35/057, C04B35/626A6H. 30.01.2004.

5. Osamu Kobayashi, Osamu Yamada, Kiyoshi Ito. A mixed oxides of iron, zinc, titanium, tin, manganese, and calcium; high electrical resistance, permeability, soft magnetism in a high frequency band, stable grain structure; power supply switches, electromagnetic wave absorbers. *US Patent No. 6984338 B2*. C04B35/26H, H01F1/34B2. 28.01.2004.

6. Goncar A., Andreev V., Letyuk L. Problems of increasing of thermostability of highly permeable Ni–Zn ferrites and for telecommunications. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, vol. 254–255, pp. 544–546.

7. Kostishin V. G., Vergazov R. M., Andreev V. G., Bibikov S. B. Influence of Technological Factors on Dielectric Permeability and Radio-Wave Absorbing Characteristics of Nickel–Zinc Ferrites. *Russian Microelectronics*. 2012, vol. 41, no. 8, pp. 469–473.

8. Kaneva I. I., Kostishyn V. G., Andreev V. G., Nikolaev A. N., Volkova E. I. Study the possibility of obtaining a manganese–zinc ferrite on the short flowsheet. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2013, no. 1, pp. 23–27. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-23-27 (In Russ.)

9. Nepomnyashchii V. V., Mosina T. V., Radchenko A. K., Nazarenko V. A. Influence of different technological methods of manufacturing powder permanent magnets on their properties. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009, no. 1/2, pp. 143–147. (In Russ.)

10. Makhnach L. V., Lomonosov V. A., Saevich V. V., Novitskaya M. V., Pan'kov V. V. Effect oxide with perovskite structure additives on the microstructure and properties of some zinc–magnesium ferrite. *Vestnik BGU = Bulletin BSU*. 2011, vol. 2, no 1, pp. 10–14.

11. Sunny V., Kurian Ph., Mohanan P., Joy P. A., Anantharaman M. R. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 489, no. 1, pp. 297–303. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.09.077

12. Kostishyn V. G., Vergazov R. M., Andreev V. G., Bibikov S. B., Podgornaya S. V., Morchenko A. T. Effect of microstructure on the properties of radar absorbing nickel–zinc ferrite. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2010, no. 4, pp. 18–22. (In Russ.)

13. Ing Kong, Sahrim Hj Ahmad, Mustaffa Hj Abdullah, David Hui, Ahmad Nazlim Yusoff, Dwi Puryanti, Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite–thermoplastic natural rubber nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010, vol. 322, no. 21, pp. 3401–3409. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.06.036

14. Kostishyn V. G., Vergazov R. M., Andreev V. G., Bibikov S. B., Podgornaya S. V., Morchenko A. T. Effect of the microstructure on the properties of radio-absorbing nickel–zinc ferrites. *Russian Microelectronics*. 2011, vol. 40, no 8. pp. 574–577.

15. Kostishyn V. G., Kozhitov L. V., Vergazov R. M., Andreev V. G., Morchenko A. T. Radar-absorbing ferrite. *RF patent*. number 2417268 from 27.04.2011.

16. Kostishyn V. G., Kozhitov L. V., Andreev V. G., Morchenko A. T., Molchanov A. U. Anechoic chamber. *RF patent*. number 2447551 from 10.04.2012.

Received April 15, 2015

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 267–272.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-267-272*

УДК 544.022.341:621.315.592

МОЛЕКУЛЯРНО–ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ЭТАПОВ ПРОЦЕССА НИТРИДИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ Si(111) В АТМОСФЕРЕ NH₃

© 2015 г. К. К. Абгарян, Ю. Г. Евтушенко,
И. В. Мутигуллин, С. И. Уваров

*Вычислительный центр им. А. А. Дородницына
Федерального исследовательского центра
«Информатика и управление» РАН,
ул. Вавилова, д. 40, Москва, 119333, Россия*

Проведено молекулярно–динамическое (МД) моделирование процесса осаждения одиночной молекулы аммиака на поверхность (111) кремния. Для решения поставленной задачи применена процедура параметрической идентификации потенциалов межатомного взаимодействия для описываемой системы атомов. Для проведения МД–расчетов разработано программное обеспечение, позволяющее осуществлять оптимизацию геометрии исследуемых структур, а также визуализировать получаемые результаты. Для верификации результатов МД–моделирования проведены квантово–механические расчеты на супер–ЭВМ. Получены значения параметров потенциалов межатомного взаимодействия, которые позволяют строить потенциалы, пригодные для использования в дальнейших расчетах по моделированию процесса адсорбции молекулы аммиака на поверхности кремния. В частности, с их помощью корректно воспроизводятся результаты первопринципного моделирования взаимодействия адсорбированного атома азота с поверхностью кремния и энергетика процесса адсорбции. С помощью потенциала Терсофа со значениями параметров, полученными в результате параметрической идентификации, удалось смоделировать положение с наименьшей полной энергией. Это положение соответствует наиболее энергетически предпочтительному размещению адсорбированного атома азота при адсорбции.

Ключевые слова: молекулярно–динамическое моделирование, первопринципные расчеты, потенциал межатомного взаимодействия, кремний, аммиак, нитридизация, молекулярная динамика.

Введение

Выбор материала подложки, исследование его поверхностных свойств и структурных особенностей — это один из важных этапов в процессе выращивания новых многослойных полупроводниковых материалов. Такие материалы для наноэлектроники получают методами осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы (МОСVD), а также аммиачной или плазменной молекулярно–лучевой эпитаксии (МЛЭ). Сегодня в качестве основы для нанесения эпитаксиальных слоев используют такие соединения, как Si, SiC, Al₂O₃, Si₃N₄ и т. д. К числу наиболее популярных материалов можно отнести кремний и сапфир. Следует отметить, что при осаждении азотсодержащих химических соединений на подложку происходит нитридизация поверхности, оказывающая влия-

ние на процесс дальнейшего роста нитридной структуры, а также на ее качество. Процессу нитридизации, как одному из первых этапов роста нитридных структур на поверхности (0001) Al₂O₃, посвящено много теоретических и экспериментальных работ. Так, в работах [1, 2] приведены результаты квантово–механических расчетов адсорбции атомарного азота на поверхности (0001) сапфира на базе теории функционала плотности [3, 4]. Показано, что при увеличении концентрации азота на поверхности становится энергетически более выгодным замещение атомов кислорода подложки атомами азота. Это может быть первым этапом процесса образования нитрида алюминия. Данный результат позволил улучшить понимание механизма процесса нитридизации сапфира на атомном уровне.

Не менее важным является процесс образования нитрида

Абгарян Каринэ Карленовна — кандидат физ.–мат. наук, зав. отделом, e-mail: kristal83@mail.ru; **Евтушенко Юрий Гаврилович** — директор, e-mail: evt@ccas.ru; **Мутигуллин Илья Васильевич** — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: mutigul@ccas.ru; **Уваров Сергей Игоревич** — младший научный сотрудник, e-mail: seruv25@gmail.com

кремния на первых этапах роста нитридных полупроводниковых структур на кремниевой подложке. Известно, что нитрид кремния (Si_3N_4) обладает такими уникальными свойствами, как высокое удельное сопротивление (10^{16} Ом/см) и высокое пробивное напряжение (10^7 В/см) [5]. Это важно для определения рабочих режимов электронных компонентов, полученных на базе нитридных гетероструктур. В работах [5, 6] представлены результаты экспериментального исследования процесса нитридации поверхности Si(111). В частности, в работе [5] исследована кинетика и механизмы формирования высокоупорядоченной фазы (8×8) на начальных стадиях нитридации Si(111) в потоке аммиака методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО).

Экспериментальное исследование самых ранних стадий нитридации на атомарном уровне связано с большим количеством технических сложностей. Поэтому представляется актуальным проведение компьютерного моделирования процесса образования нитрида кремния в результате нитридации поверхности кремния в потоке аммиака. Ниже рассмотрено моделирование взаимодействия одиночной молекулы аммиака с поверхностью кремния с помощью молекулярно-динамического расчета.

Представлены отдельные результаты молекулярно-динамического моделирования (МД-моделирования) начальных этапов процесса нитридации поверхности Si(111) в потоке аммиака. Рассмотрен процесс адсорбции молекулы аммиака NH_3 на поверхности данного полупроводника и внедрения атома азота в его структуру.

Описание модели

Моделирование разложения молекулы NH_3 и изменения структуры поверхности Si(111) во времени проводится с применением гибридных алгоритмов. Такие алгоритмы включают в себя методы молекулярной динамики [7] и оптимизационные методы [8, 9], с помощью которых подбирают оптимальные значения параметров потенциалов межатомного взаимодействия. В качестве эталонных рассмотрены результаты первопринципных расчетов, проведенных в рамках теории функционала плотности. Для моделирования поверхности кремния в качестве потенциала межатомного взаимодействия использован многочастичный потенциал Терсофа [10], хорошо зарекомендовавший себя при решении задач моделирования соединений с ковалентными связями. Когезионную энергию E системы атомов моделируемого материала в рамках данного подхода можно рассчитать по формуле.

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_i U_{ij}. \quad (1)$$

В уравнении (1) суммируются значения когезионной энергии E_i взаимодействующих пар атомов

рассматриваемой системы, которые определяют с помощью потенциала взаимодействия U_{ij} между атомами (в Дж):

$$U(r_{ij}) = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (2)$$

где f_R, f_A — потенциалы притяжения и отталкивания между двумя атомами,

$$f_R(r_{ij}) = \frac{D_e}{S-1} \exp[-\beta\sqrt{2S}(r_{ij}-r_e)]; \quad (3)$$

$$f_A(r_{ij}) = \frac{SD_e}{S-1} \exp\left[\beta\sqrt{\frac{2}{S}}(r_{ij}-r_e)\right]; \quad (4)$$

f_c — гладкая функция отсечения с параметрами потенциала Терсофа (в эВ) R и D , которые выбираются таким образом, чтобы включать ближайших соседей:

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 0, & r_{ij} > (R+D) \\ \frac{1}{2} \left[1 - \sin \left[\frac{\pi(r_{ij}-R)}{2D} \right] \right], & |r_{ij}-R| \leq D; \\ 1, & r_{ij} < (R-D) \end{cases} \quad (5)$$

b_{ij} — параметр, который показывает, как энергия зависит от расположения атома относительно соседних атомов,

$$b_{ij} = \left[1 + (\beta\zeta_{ij})^n \right]^{-\frac{1}{2n}}; \quad (6)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik})g(\theta_{ijk})\omega_{ij}; \quad (7)$$

$$\omega_{ij} = \exp[\lambda^3(r_{ij}-r_{ik})^3]; \quad (8)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + [h - \cos(\theta_{ijk})]^2}; \quad (9)$$

$$\cos(\theta_{ijk}) = \frac{(x_{ij}x_{ik}) + (y_{ij}y_{ik}) + (z_{ij}z_{ik})}{r_{ij}r_{ik}}; \quad (10)$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}; \quad (11)$$

D_e — параметр потенциала Терсофа, эВ; γ — параметр потенциала Терсофа (безразмерный); β, λ — параметры потенциала Терсофа, Å; S, c, d, h — параметры потенциала Терсофа (безразмерные).

Для описания взаимодействия атомов азота и водорода, образующих молекулу NH_3 , применяли потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r_{ij}) = 4\xi \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (12)$$

где r — расстояние между центрами частиц; σ, ξ — параметры потенциала Леннарда-Джонса, эВ.

Параметры обоих потенциалов определяются в результате применения оптимизационных алгоритмов параметрической идентификации, описанных в работах [7, 8] для конкретных атомарных структур: поверхности Si (111), SiN и молекулы NH₃.

Как было показано в работе [7], первоначально формируется целевая функция следующего вида:

$$F(\xi) = \sum_{i=1}^l \omega_i [f_i(\xi) - \hat{f}_i]^2 \rightarrow \min, \xi \in X, \quad (13)$$

где $\hat{f}_i$ — эталонное значение i -й характеристики; $f_i(\xi)$ — значение характеристики, полученное в результате расчетов для заданного набора базисных атомов; $\xi \in R^n$ — вектор подбираемых параметров; ω_i — весовой коэффициент. Допустимое множество $X \subseteq R^n$ является параллелепипедом, границы которого выбираются таким образом, чтобы заведомо содержать возможный диапазон параметров. В задаче (13) требуется определить набор параметров $\xi \in R^n$, минимизирующих значение функции $F(\xi)$. Такой набор должен обеспечивать минимальное отклонение рассчитанных характеристик материала от эталонных значений, полученных с помощью эксперимента или квантово-механических расчетов в рамках теории функционала электронной плотности [3, 4] с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов (программным комплексом VASP [11]. Таким образом, решив данную задачу, удастся наиболее точно описать свойства исследуемого материала с помощью потенциалов с подобранными параметрами. Задача существенно усложняется при переходе от однокомпонентных (решение данной задачи приведено в работе [7]) к двухкомпонентным и многокомпонентным материалам. Это связано с существенным увеличением числа оптимизируемых параметров, что приводит к соответствующим усложнениям в решении многопараметрической оптимизационной задачи, а также к увеличению времени поиска наборов параметров, на которых достигается минимум функционала.

Необходимо отметить, что за счет усложнения целевой функции при введении в нее дополнительных слагаемых, при неизменном числе атомов в химической формуле, можно повысить однозначность идентификации значений параметров потенциалов. Для оптимизации функционала (13) ниже рассмотрены случаи, когда l принимает значения от 1 до 3 и в качестве характеристик использованы значения когезионной энергии, постоянной решетки, объемного модуля упругости. Рассматриваются двухкомпонентные материалы нитрид кремния и аммиак. При расчете значений модуля упругости применен метод конечных разностей и технология быстрого автоматического дифференцирования [12]. Эта технология позволяет рассчитывать значения первых и вторых производных сложных функций с большой точностью. С ее помощью стало возможным применить для решения оптимизационной задачи (13) не только

методы нулевого порядка (метод Нелдера—Мида [13] Granular Radial Search [14]), но и метод сопряженных градиентов [15]. Технология быстрого автоматического дифференцирования требует дополнительных арифметических операций. Однако расчеты показали, что за счет высокой скорости сходимости метода сопряженных градиентов удастся идентифицировать наборы параметров для потенциала Терсофа с вычислительными затратами, сравнимыми с методами нулевого порядка.

Потенциалы с идентифицированными параметрами используют в процессе МД-моделирования, в котором местоположение и скорость взаимодействующих атомов системы определяют путем интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений, и описывают в рамках классической динамики:

$$\begin{cases} m_n \frac{du_n}{dt} = f_{ij}^x; \\ m_n \frac{dv_n}{dt} = f_{ij}^y; \\ m_n \frac{dw_n}{dt} = f_{ij}^z; \\ \frac{dx_n}{dt} = u_n; \\ \frac{dy_n}{dt} = v_n; \\ \frac{dz_n}{dt} = w_n. \end{cases} \quad (14)$$

Здесь $n \in [1, N]$; t — время, с; m_n — масса n -го атома; F_n — сила, действующая на частицу с номером n ;

$$\begin{aligned} f_{ij}^x &= -\frac{\partial U_{ij}}{\partial x_i}; \\ f_{ij}^y &= -\frac{\partial U_{ij}}{\partial y_i}; \\ f_{ij}^z &= -\frac{\partial U_{ij}}{\partial z_i}; \end{aligned} \quad (15)$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2};$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_{ij}}{\partial x_i} &= \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{x_i - x_j}{r_{ij}}, \\ \frac{\partial U_{ij}}{\partial y_i} &= \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i} = \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{y_i - y_j}{r_{ij}}, \\ \frac{\partial U_{ij}}{\partial z_i} &= \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i} = \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{z_i - z_j}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (16)$$

где $i, j \in [1, N]$; U — потенциал взаимодействия между двумя атомами.

Для решения поставленной задачи Коши использовали метод скоростей Верле второго порядка точности [16]. Его численная схема представляется оптимальной по соотношению точность—производительность. В методе скоростей Верле все координаты, скорости и ускорения частиц вычисляются в моменты времени, кратные временному шагу интегрирования:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2; \quad (17)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t + \Delta t) + a(t)]\Delta t. \quad (18)$$

Необходимо отметить, что в методе скоростей Верле погрешность метода приводит только к изменению частоты колебания, а амплитуда колебаний и энергия системы остаются практически без изменений. Таким образом, данный алгоритм хорошо подходит для вычислений с крупным шагом и на достаточно протяженных расчетных интервалах.

Для исследования точности определения параметров потенциалов межатомного взаимодействия требуется проведение большого числа экспериментов и построение распределения отклонений параметров по большой выборке при МД-моделировании, а также при проведении квантово-механических расчетов. Поэтому при построении подобных вычислительных алгоритмов применяли технологии параллельных и распределенных вычислений, в том числе на супер-ЭВМ.

Численный эксперимент и решение прикладной задачи

Прежде всего необходимо провести параметрическую идентификацию потенциалов, выбранных для описания межатомного взаимодействия в рамках МД-расчетов. В качестве систем, структурные и энергетические свойства которых использовали при определении параметров потенциалов, были выбраны молекула NH_3 и монокристалл кремния. Эталонные значения указанных свойств, которые использовали в записи целевой функции, минимизируемой в процессе параметрической идентификации, получены в результате первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности. Получен-

ные параметры потенциалов для каждой из атомных систем приведены ниже.

– параметры потенциала Леннарда—Джонса для молекулы аммиака

$\xi_{\text{H-H}}$, эВ	$1,65 \cdot 10^{-11}$
$\xi_{\text{N-H}}$, эВ	$1,65 \cdot 10^{-11}$
$\sigma_{\text{H-H}}$, нм	$7,4 \cdot 10^{-6}$
$\sigma_{\text{N-H}}$, нм	$3,4 \cdot 10^{-7}$

– параметры потенциала Терсофа для кремния

D_e , эВ	2,367	γ	$5,86 \cdot 10^{-6}$
R_e , нм	0,23283	λ	1,202
β , нм	0,12629	c	112974
S	0,0124	d	14,281
n	2,6353	h	0,7220

В ходе моделирования процесса адсорбции аммиака на поверхности кремния была построена кристаллическая решетка кремния. Расчетная ячейка состояла из 415 атомов. Для моделирования поверхности кремния часть атомных слоев, образующих идеальную монокристаллическую структуру, была удалена. Таким образом, атомы на верхней и на нижней поверхностях ячейки оказались разделены слоем вакуума. Значение температуры, при которой осуществлялся численный эксперимент, считали равным 273 К.

В первую очередь были проведены расчеты релаксации межатомных расстояний в двух исследуемых структурах: кристаллической решетке кремния и молекуле NH_3 (рис. 1). Значение постоянной решетки кремния составило 0,357 нм, что близко к известным экспериментальным данным. Для молекулы аммиака были рассчитаны расстояния между атомами азота и водорода — 0,109 нм, а также между атомами водорода — 0,15 нм. Углы между атомами составили 107°.

С целью параметрической идентификации потенциала для описания молекулы аммиака на поверхности кремния проведены расчеты из первых принципов энергии адсорбции одиночного атома азота в различных высокосимметричных позициях на поверхности кремния (111). Полученные полные энергии систем использовали в качестве эталонных значений при записи целевой функции. В результате получили набор параметров потенциала Терсофа для системы Si-N , удовлетворяющий минимуму целевой функции:

– параметры потенциала Терсофа для системы Si-N

D_{eSi}	2,2646	β_{N}	1,00016
D_{eN}	1,8293183	$R_{\text{eSi-N}}$	0,900482
S_{Si}	1,1894	$R_{\text{eSi-Si}}$	2,8178
S_{N}	1,67044	$n_{\text{Si-N}}$	0,79023
β_{Si}	11,9454	$n_{\text{Si-Si}}$	0,8996

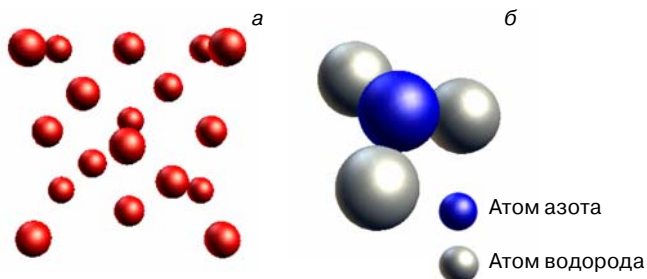


Рис. 1. Ячейка кремния (а) и молекула аммиака (б)
Fig. 1. (a) Silicon Unit Cell and (b) Ammonium Molecule

– параметры потенциала Терсофа для системы Si—N

$\gamma_{\text{Si—N}}$0,000003129	$c_{\text{Si—Si—Si}}$80322,595
$\gamma_{\text{Si—Si}}$0,000001246	$d_{\text{Si—Si—N}}$16,3541
$\lambda_{\text{Si—N}}$1,4652	$d_{\text{Si—Si—Si}}$28,8887
$\gamma_{\text{Si—Si}}$1,4598	$h_{\text{Si—N}}$-1,2756
$c_{\text{Si—Si—N}}$31193,63	$h_{\text{Si—Si}}$-0,423876

Проведено МД-моделирование атомов азота в тех же позициях адсорбции на поверхности кремния. Продемонстрировано, что расчетный потенциал корректно описывает результаты первопринципного моделирования взаимодействия адсорбированного атома азота с поверхностью кремния и воспроизводит энергетику процесса адсорбции. В частности, положение с наименьшей полной энергией, соответствующее наиболее энергетически предпочтительному размещению адсорбированного атома азота при адсорбции удалось воспроизвести с помощью полученного потенциала. Таким образом, полученный потенциал пригоден для использования в дальнейших расчетах с целью моделирования адсорбции молекулы аммиака на поверхности кремния.

С использованием полученного потенциала проведены предварительные расчеты, моделирующие поведение молекулы аммиака на поверхности Si(111). Полагали, что молекула аммиака расположена над поверхностью кремния в середине вакуумного слоя, и ее начальная скорость направлена перпендикулярно к поверхности подложки (рис. 2).

При достижении поверхности молекула аммиака начинает диссоциировать. При этом атом азота адсорбируется на поверхности кремния, атомы водорода покидают поверхность. Этот предварительный результат согласуется с ожидаемым поведением азота на поверхности, поскольку адсорбция атомов азота должна предшествовать образованию нитридного соединения в поверхностном слое подложки. В дальнейшем для усовершенствования модели и более полного описания первых этапов процесса ни-

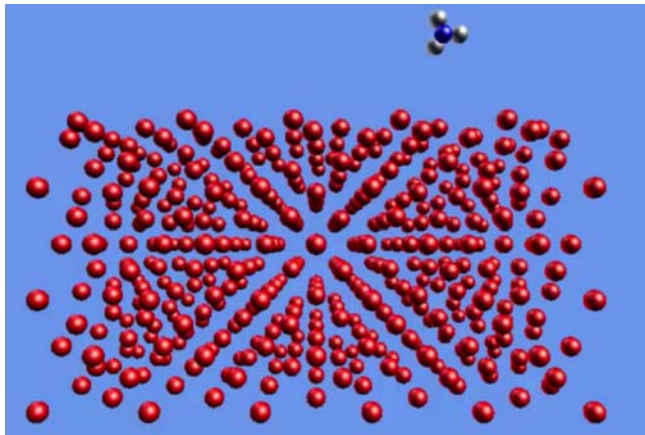


Рис. 2. Изображение исследуемой ячейки. Молекула аммиака расположена над поверхностью кремния (111)

Fig. 2. Unit Cell Being Modeled. The Ammonium Molecule is above (111) Silicon Surface

тридизации планируется следующее. Во-первых, провести определение параметров потенциалов Терсофа для описания всех взаимодействующих компонент (Si, N, H). Во-вторых, увеличить концентрации молекул аммиака в системе.

Следует отметить, что разработанное программное обеспечение позволяет визуализировать каждый расчетный шаг. Таким образом, формируется фильм, демонстрирующий динамику описываемых процессов.

Заключение

Представлены результаты МД-моделирования процесса осаждения одиночной молекулы аммиака на поверхность кремния Si(111). Этот процесс является первым этапом нитридации поверхности, возникающим при выращивании нитридных полупроводниковых структур на кремниевой подложке. МД-моделирование проведено с помощью полуэмпирических потенциалов, параметры которых определены в результате процедуры параметрической идентификации. При этом в качестве эталонных рассмотрены результаты первопринципных расчетов. В рамках примененной модели показано, что в результате осаждения молекулы аммиака атом азота адсорбируется на поверхность кремния. Это можно рассматривать как первую стадию процесса нитридации подложки. С целью проведения МД-расчетов в рамках проекта разработано программное обеспечение, позволяющее осуществлять оптимизацию геометрии исследуемых структур, а также визуализировать получаемые результаты. Верификация результатов МД-моделирования проведена путем сравнения соответствующих данных, полученных двумя различными методами моделирования.

Библиографический список

1. **Abgaryan, K. K.** The simulation of the nitridation of the sapphire surface (001) / K. Abgaryan, D. Bazanov, I. Mutigillin // Mater. XXI Internat. Conf. «Interaction of ions with the surface» (ISI-2013). – Yaroslavl, 2013. – V. 2. – P. 99—103.
2. **Абгарян, К. К.** Исследование адсорбции атомарного азота на поверхности Al_2O_3 (0001) / К. К. Абгарян, Д. И. Бажанов, И. В. Мутигуллин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 1. – С. 80—85. DOI: 10.7868/S0207352813010022
3. **Hohenberg, P.** Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – V. 136. – P. B864. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
4. **Kohn, W.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – P. A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133
5. **Мансуров, В. Г.** Образование упорядоченной фазы (8×8) SiN и аморфной фазы Si_3N_4 на поверхности (111)Si в потоке аммиака / В. Г. Мансуров, Ю. Г. Галицын, Т. В. Малин, К. С. Журавлев // Тез. докл. XII Российской конференции по физике полупроводников. – М.: Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 2015. – С. 456.
6. **Wang, X.-S.** Nitridation of Si(111) / X.-S. Wang, G. Zhai, J.-S. Yang, L. Wang, Y. Hu, Z. Li, J. C. Tang, K. K. Fung, N. Cue // Surf. Sci. – 2001. – V. 494, N 2. – P. 83—94. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01409-1
7. **Абгарян, К. К.** Применение оптимизационных методов для решения задач параметрической идентификации потенциалов

межатомного взаимодействия / К. К. Абгарян, М. А. Посыпкин // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. – 2014. – Т. 54, № 12. – С. 1994–2001.

8. Абгарян, К. К. Математическое моделирование процессов формирования кластеров точечных дефектов на базе молекулярно-динамического подхода / К. К. Абгарян, О. В. Володина, С. И. Уваров // Известия вузов. Материалы электрон. техники. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 31–42. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-37-42

9. Евтушенко Ю. Г. Параллельный поиск глобального экстремума функций многих переменных / Ю. Г. Евтушенко, В. У. Малкова, А. А. Станевичус // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. – 2009. – Т. 49, № 2. – С. 255–269.

10. Tersoff, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties / J. Tersoff // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 38, iss. 14. – P. 9902–9905. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9902

11. VASP. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

12. Евтушенко, Ю. Г. Оптимизация и быстрое автоматическое дифференцирование / Ю. Г. Евтушенко. – Препринт ВЦ РАН, 2013. – 144 с.

13. Pantelev, A. V. Optimization methods in examples and tasks / A. V. Pantelev, T. A. Letova – Moscow : High school, 2005. – 544 p.

14. Powell, D. Elasticity, lattice dynamics and parameterisation techniques for the Tersoff potential applied to elemental and type III–V semiconductors: Ph.D. thesis / D. Powell. – University of Sheffield, 2006.

15. Зализняк, В. Е. Основы вычислительной физики. Ч. 2. Введение в метод частиц / В. Е. Зализняк. – М. ; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. – С. 26–45.

16. Кривцов, А. М. Метод частиц и его использование в механике деформируемого твердого тела / А. М. Кривцов, Н. В. Кривцова // Дальневосточный математический журнал ДВО РАН. – 2002. – Т. 3, № 2. – С. 254–276.

Работа выполнена за счет средств проекта Российского научного фонда № 14–11–00782 в ВЦ РАН ФИЦ ИУ РАН.

Статья поступила в редакцию 14 декабря 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 4, pp. 267–272.

Molecular dynamic modeling of the initial stages of Si(111) surface nitridization in NH₃ atmosphere

Karine K. Abgaryan¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Department (kristal83@mail.ru); Yuri G. Evtushenko¹ — Director (evt@ccas.ru); Ilya V. Mutigullin¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (mutigul@ccas.ru); Sergey I. Uvarov¹ — Junior Research (seruv25@gmail.com)

¹Dorodnitsyn Computing Centre, Federal Research Center «Computer Science and Control» RAS, 40 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia

Abstract. Molecular dynamic modeling of the deposition of a single ammonium molecule on the (111) surface of silicon has been carried out. We have used the process of parametric identification of interatomic interaction potentials for the atomic system being described. We have developed software for the molecular dynamic calculations that allows optimizing the geometry of the structures being considered and visualizing the results. To verify the results of molecular dynamic modeling we have carried out quantum mechanical calculations on a supercomputer. We have obtained the interatomic interaction potentials that allow deriving potentials suitable for further calculations during the modeling of the adsorption of an ammonium molecule on silicon surface. For example, they provide for a correct reproduction of the results of first-principle modeling of the interaction between an adsorbed nitrogen atom and silicon surface and the energy parameters of adsorption. Using the Tersoff potential with the parameters obtained as a result of parametric identification we modeled the position providing for the lowest total energy. This position is the most energetically favorable for an adsorbed atom.

Keywords: molecular dynamic, first principles calculations, silicon, ammonia, nitridization, molecular dynamics

References

1. Abgaryan K. K., Bazanov D. I., Mutigullin I. V. The simulation of the nitridation of the sapphire surface (001). *Mater. XXI Internat. Conf. «Interaction of ions with the surface» (ISI–2013)*. Yaroslavl, 2013, vol. 2, pp. 99–103.
2. Abgaryan K. K., Bazanov D. I., Mutigullin I. V. Investigation of atomic nitrogen adsorption on Al₂O₃ (0001). *J. Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2013, no. 1, pp. 80–84. (In Russ.). DOI: 10.7868/S0207352813010022
3. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964, vol. 136, pp. B864. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
4. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 1965, vol. 140, pp. A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133
5. Mansurov V. G., Galitsyn Yu. G., Malines T. V., Zhuravlev K. S. Formation of the ordered phase (8×8) SiN and the amorphous phase Si₃N₄ on a surface (111) Si in a stream ammonia. *Tezisy*

dokladov XII Rossiiskoi konferentsii po fizike poluprovodnikov = Abstracts of the XII Russian Conference on Semiconductor Physics. Moscow: Fizicheskii institut im. P. N. Lebedeva RAN, 2015. P. 456. (In Russ.)

6. Wang X.–S., Zhai G., Yang J.–S., Wang L., Hu Y., Li Z., Tang J. C., Fung K. K., Cue N. Nitridation of Si(111). *Surf. Sci.* 2001, vol. 494, no. 2, pp. 83–94. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01409-1

7. Abgaryan K. K., Posypkin M. A. Optimization methods as applied to parametric identification of interatomic potentials. *Computational Mathematics and Mathematical Physics*. 2014, vol. 54, no. 12, pp. 1994–2001. (In Russ.)

8. Abgaryan K. K., Volodina O. V., Uvarov S. I. Mathematical modeling of point defect cluster formation in silicon based on molecular dynamic approach. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2015, vol. 18, no. 1, pp. 37–42. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-37-42

9. Evtushenko Yu. G., Malkova V. U., Stanovichyus A. A. Parallel global optimization of functions of several variables. *Computational Mathematics and Mathematical Physics*. 2009, vol. 49, no. 2, pp. 246–260. DOI: 10.1134/S0965542509020055

10. Tersoff J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*. 1988, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9902

11. VASP. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

12. Evtushenko Yu. G. *Optimizatsiya i bystroie avtomaticheskoe differentsirovanie* [Optimization and FAD–Methodology]. Preprint, Dorodnitsyn Computing Centre of the Russian Academy of Sciences, 2013. 144 p. (In Russ.)

13. Pantelev A. V., Letova T. A. *Optimization methods in examples and tasks*. Moscow: High school, 2005. 544 p

14. Powell D. Elasticity, lattice dynamics and parameterisation techniques for the Tersoff potential applied to elemental and type III–V semiconductors: Ph.D. thesis. University of Sheffield, 2006.

15. Zaliznyak V. E. *Osnovy vychislitel'noi fiziki. Ch. 2. Vvedenie v metod chastits* [Fundamentals of Computational Physics. Pt. 2. Introduction to the particle method]. Moscow; Izhevsk: NITs «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika»; Institut komp'yuternykh issledovaniy, 2006, pp. 26–45. (In Russ.)

16. Krivtsov A. M., Krivtsova N. V. Method of particles and its application to mechanics of solids. *Dal'nevostochnyi Matematicheskii Zhurnal DVO RAN*. 2002, vol. 3, no. 2, pp. 254–276. (In Russ.)

Acknowledgements. The work was carried out with financial support from the Russian Scientific Foundation, Project No. 14–11–00782, the Computer Center of the Russian Academy of Sciences and the Federal Research Center for Informatics and Management of the Russian Academy of Sciences.

Received December 14, 2015

УДК 621.315.592.538.915

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИК–ЛАЗЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{II}B^{VI}$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Fe^{2+}

© 2015 г. И. С. Курчатов, Д. М. Кустов

Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
Красноказарменная улица, д. 14, Москва, 111250, Россия

Введение

В настоящее время полупроводниковые лазеры нашли широкое применение в [1]:

- волоконно–оптических линиях связи (ВОЛС);
- технологии формообразования, резке и сварке различных материалов;
- медицине для диагностики и лечения различных заболеваний;
- системах военного назначения;
- научных исследованиях;
- измерительной технике и др.

Полупроводниковые лазеры характеризуются большим диапазоном генерируемой мощности в непрерывном и импульсном режимах и большим быстродействием при импульсной модуляции, а их частота излучения может перестраиваться в пределах области люминесценции [2]. По сравнению с другими типами лазеров они имеют наибольший коэффициент полезного действия, а также меньшие массу и габариты. Волоконно–оптические линии связи — это одна из самых больших областей применения полупроводниковых лазеров. Известно, что полоса прозрачности ВОЛС в диапазоне длин волн 1,5–3 мкм значительно шире спектров передаваемых сигналов. Поэтому для повышения экономической эффективности построен-

ных и новых ВОЛС перспективна передача сигналов на новых, еще не использованных частотах. Возможно, именно по этой причине в последние годы возник интерес к исследованиям по созданию лазеров на полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$, легированных ионами Cr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} и редкоземельных элементов. Ранее как теоретические, так и экспериментальные исследования в этом направлении обычно выполняли на отдельном типе полупроводника, легированного одним из ионов [3–7]. С появлением общей теории лигандной структуры окружения ионов группы железа (Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+}) [8–11] стало возможным рассчитать весь набор параметров областей люминесценции ионов группы железа в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$. В работах [12, 13] рассчитаны параметры массива областей люминесценции в ионах Co^{2+} и Ni^{2+} , введенных в полупроводники $A^{II}B^{VI}$ в диапазоне длин волн 1,5–3 мкм, и дано сравнение результатов расчета с результатами экспериментальных исследований других авторов. Ниже приведены результаты такого расчета для ионов Fe^{2+} в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$.

Определение параметра Dq

Параметр Dq в ионной модели диэлектрических кристаллов можно рассчитать по формуле

Полоса прозрачности волоконно–оптических линий связи (ВОЛС) в диапазоне длин волн 1,5–3 мкм значительно шире спектров передаваемых сигналов. Для повышения экономической эффективности построенных и новых ВОЛС перспективно применение передачи сигналов на новых, еще не использованных частотах. С этим, возможно, связан интерес к исследованиям по созданию лазеров на полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$, легированных ионами Cr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} и редкоземельных элементов. Ранее исследования в этом направлении выполняли на отдельном типе полупроводника, легированного одним из ионов. С появлением общей теории лигандной структуры окружения ионов группы железа (Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+}) появилась возможность рассчитать весь набор параметров областей люминесценции ионов группы железа в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$, в дополнение к более традиционным способам исследований.

Приведены результаты расчета параметров массива областей люминесценции для ионов Fe^{2+} в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$.

Показано, что полученные расчетные значения спектральных областей люминесценции совпадают со значениями, определенными экспериментально другими авторами, что подтверждает правильность выбранного метода расчета.

Полученные результаты позволяют целенаправленно выбирать из всего рассчитанного массива переходов в материалах $A^{II}B^{VI}$, легированных Fe^{2+} , наиболее подходящие для создания ИК–лазеров с требуемыми значениями длины волны и спектральных характеристик излучения, перестраиваемых в широком диапазоне длин волн.

Ключевые слова: полупроводниковые лазеры, ионы группы железа, энергетическая структура, интенсивности переходов.

$$Dq = k \frac{Z_L r_{3d}^4}{R_{AL}^5}, \quad (1)$$

где Z_L — заряд лигандов B ; r_{3d} — радиус $3d$ -оболочки иона Co^{2+} ; R_{AL} — расстояние между атомами A и $L = B$ в кристаллической решетке $A^{II}B^{VI}$ или $A^{III}B^V$; k — координационное число окружения иона, для Fe^{2+} $k = 4$.

В работе [13] на основании экспериментальных значений параметра Dq в материалах $A^{II}B^{VI}$ была определена зависимость заряда лигандов

$$Z_L = \frac{R_{AL}^5}{k r_{3d}^4} Dq$$

от межионного расстояния в этих материалах. На основании этих расчетов по формуле (1) были оценены значения параметра Dq , B , C для Fe с использованием радиуса оболочки Fe $r_{3d}(Fe^{2+}) = 66$ пм. Значения Dq , B и C получены параметризацией зависимости, построенной в работе [13] по данным из статьи [14], и приведены в табл. 1.

Параметр электростатического взаимодействия B в ряду кристаллов незначительно уменьшается с увеличением межионного расстояния. Поэтому в ряду кристаллов $A^{II}B^{VI}$ такое уменьшение можно учесть, введя феноменологический коэффициент, который постоянен в этом ряду. Второй параметр электростатического взаимодействия, как это следует из расчетов для свободного иона [15], можно определить по формуле $C = 4,5B$.

Согласно формуле (1), параметр Dq должен быть пропорционален R_{AL}^{-5} . Отклонение от этой зависимости может означать, что заряд лигандов не является постоянной величиной и меняется в соответствии с изменением химической связи между ионом легирующего материала и лигандами, перекрытием

волновых функций и примесью ковалентной связи. Доля ковалентной связи зависит от разности электроотрицательностей иона легирующего материала и атомов лигандов. При уменьшении этой разности увеличивается доля ковалентной связи, и результирующий заряд лигандов уменьшается. Значения зарядов лигандов ионов Fe^{2+} , полученные в работе [13], также представлены в табл. 1.

Учитывая зависимость параметров Dq , B и C от R_{AL} , были определены значения параметра Dq и рассчитаны спектральные характеристики для иона железа для всего массива материалов.

Энергетические уровни Fe^{2+} в кристаллах соединений $A^{II}B^{VI}$

При расчете использовали матрицу всех взаимодействий электронной конфигурации d^6 210×210 , с параметризацией B , C , Dq и 13 параметров кристаллического поля низкой симметрии [10, 11]. Так как симметрия окружения иона железа в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ тетраэдрическая, то можно ограничиться одним параметром кристаллического поля Dq .

На рис. 1 приведены результаты расчетов энергии уровней E и силы осцилляторов f переходов с $(^5D)^4$ уровней иона Fe^{2+} в CdO , CdS , $CdSe$, $CdTe$ и ZnO , ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$. Полученные при расчетах данные по полосам люминесценции совпадают с тремя основными полосами люминесценции ZnS и $ZnSe$, экспериментально измеренными в работе [4] в пределах погрешности измерения. Помимо длин волн, также рассчитаны силы осцилляторов переходов спектра люминесценции для каждого из этих материалов. В табл. 2 приведены значения силы осцилляторов при переходах из основного состояния $(^5D)^4$ иона Fe^{2+}

Таблица 1

Спектроскопические параметры иона Fe^{2+} в полупроводниковых кристаллах ZnO , ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, CdO , CdS , $CdSe$, $CdTe$

[Spectroscopy of Fe^{2+} Ion and ZnO , ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, CdO , CdS , $CdSe$ and $CdTe$ Semiconductor Crystals]

Лиганд	R_{AL} , пм		Dq , cm^{-1}		B , cm^{-1}		C , cm^{-1}		Z_L [13]	
	(Zn–L)	(Cd–L)	(ZnL)	(CdL)	(ZnL)	(CdL)	(ZnL)	(CdL)	(ZnL)	(CdL)
O	204	—	337	—	700	—	3148	—	0,155	
S	233	—	306	—	597	—	2687	—	0,287	
Se	247	—	291	—	548	—	2465	—	0,358	
Te	266	—	270	—	481	—	2163	—	0,479	
O	—	221	—	319	—	640	—	2878	—	0,213
S	—	250	—	287	—	537	—	2417	—	0,342
Se	—	264	—	272	—	488	—	2195	—	0,437
Te	—	283	—	251	—	421	—	1893	—	0,600

Обозначения: $R(Zn-L)$, $R(Cd-L)$ — сумма ковалентных радиусов цинка, кадмия и атомов лигандов L ; $Dq(ZnL)$, $Dq(CdL)$ — параметр потенциала кристаллического поля кубической симметрии (cm^{-1}); $B(ZnL)$, $B(CdL)$, $C(ZnL)$, $C(CdL)$ — параметры электростатического взаимодействия атома железа в соответствующих кристаллах; $Z_L(Zn)$, $Z_L(Cd)$ — заряд лиганда.

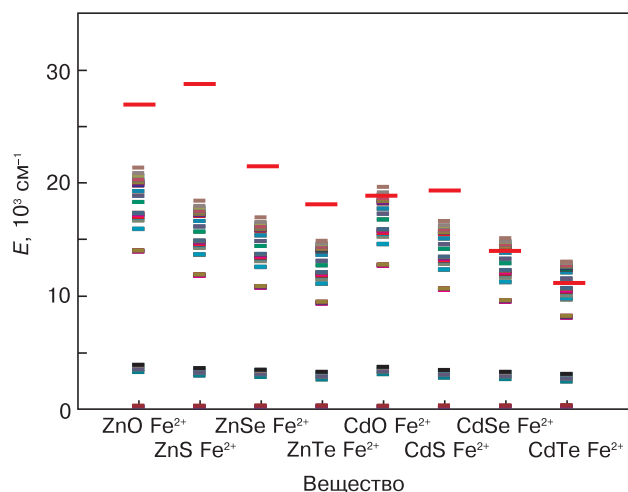


Рис. 1. Энергетические уровни соединений $A^{II}B^{VI}$, легированных ионами Fe^{2+} , на примере ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe и CdTe

Fig. 1. Energy Levels of $A^{II}B^{VI}$ Compounds Doped with Fe^{2+} Ions for the Example of ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe and CdTe

на все остальные для CdO, CdS, CdSe, CdTe. Отметим, что рассчитываются не только энергии 90 уровней, но и силы осцилляторов переходов электродипольного типа, индуцированные нечетным потенциалом кристаллического поля.

Таким образом, достигнута основная цель проведенного аппроксимационного исследования — идентификация переходов и определение их энергии. На рис. 2 приведены длины волн люминесценции λ при переходах с $(^5D)^4$ уровня иона Fe^{2+} в диапазоне от 0 до 12000 см^{-1} в материалах группы $A^{II}B^{VI}$.

Заключение

С использованием нового способа аппроксимационной параметризации матриц для легированных ионами Fe^{2+} материалов $A^{II}B^{VI}$ определены спектральные области люминесценции, сила осцилляторов и время жизни для каждого перехода в ионе Fe^{2+} в массиве ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe.

Таблица 2

Энергия уровней и сила осцилляторов переходов с $(^5D)^4$ уровней иона Fe^{2+} в CdO, CdS, CdSe, CdTe
[Energies and Oscillator Forces of Transitions from the $(^5D)^4$ Shells of Fe^{2+} Ions in CdO, CdS, CdSe and CdTe]

№	Уровни	CdO		CdS		CdSe		CdTe	
		$E, \text{см}^{-1}$	$f(10^{-7})$	$E, \text{см}^{-1}$	$f(10^{-7})$	$E, \text{см}^{-1}$	$f(10^{-7})$	$E, \text{см}^{-1}$	$f(10^{-7})$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	5D_4	0	—	0	—	0	—	0	—
2		28	4,773636	30	5,416572	32	10,7561	34	33,25658
3		28	10,71957	30	28,13497	32	22,2507	34	9,818412
4		28	12,76896	30	8,611517	32	18,62565	34	26,67836
5		54	19,68547	59	24,73237	61	35,3589	65	47,18116
6		54	16,86143	59	29,06856	61	29,97768	65	39,75931
7		92	19,58177	102	51,01132	107	105,4696	116	34,75182
8		92	63,31965	102	74,27607	107	25,18232	116	66,87795
9		92	13,26055	102	20,27412	107	49,03738	116	144,1297
10	5D_3	132	45,92268	147	70,57288	156	87,86193	171	122,0456
11		2953	594,2321	2646	643,9904	2502	2239,475	2302	1211,195
12		2953	1413,586	2646	1856,035	2502	1033,668	2302	893,4748
13		2953	750,4985	2646	928,7286	2502	552,9304	2302	2397,879
14		3211	1200,568	2906	612,2573	2764	915,6474	2567	1972,77
15		3211	534,9034	2906	915,3724	2764	837,0657	2567	873,2283
16		3211	519,2736	2906	1321,362	2764	1454,493	2567	981,7355
17	5D_2	3232	327,1952	2928	455,8393	2786	517,7665	2589	588,1808
18		3232	355,1373	2928	423,4075	2786	482,9423	2589	626,5582
19		3555	596,8351	3248	730,8348	3105	804,0326	2905	1032,931
20		3555	542,3546	3248	748,2402	3105	776,4543	2905	933,3019
21		3555	578,1847	3248	687,5071	3105	859,4934	2905	952,8145
22	5D_1	3583	619,6396	3278	438,3933	3135	587,7485	2937	490,3095
23		3583	296,6179	3278	908,1105	3135	831,0287	2937	638,1275

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
24		3583	415,1918	3278	334,7625	3135	477,1853	2937	1146,174
25	5D_0	3611	131,7139	3306	177,3744	3163	206,8539	2964	261,2604
26	3H_6	12619	9,104121	10453	7,7051	9407	8,895242	7985	7,931022
27		12619	2,689945	10453	4,308163	9407	5,478268	7985	18,46892
28		12619	3,979843	10453	13,8534	9407	19,14556	7985	23,29847
29		12684	8,220425	10540	10,24148	9500	13,3226	8088	19,85174
30		12696	6,209331	10540	14,8527	9500	19,05218	8088	27,7303
31		12696	9,208501	10545	13,77299	9517	18,07083	8122	27,25717
32		12730	8,18175	10588	13,12721	9557	13,78847	8158	25,89691
33		12730	8,090717	10588	16,68175	9557	26,10709	8158	24,95183
34		12730	9,170602	10588	12,78333	9557	15,94352	8158	33,26024
35		14552	2,589522	12253	4,978443	11148	8,134483	9638	8,753034
36		14552	3,261181	12253	5,864042	11148	5,58283	9638	14,02526
37		14552	3,160701	12253	4,949148	11148	7,966673	9638	13,99103
38		14583	4,847519	12296	6,644183	11198	12,36361	9706	12,94936
39		14583	2,699855	12296	8,252523	11198	6,009723	9706	8,637356
40	3H_5	14583	3,806726	12296	3,860016	11198	6,050882	9706	14,89136
41		15238	7,804953	12779	5,643352	11598	19,07367	9990	17,74316
42		15238	4,045774	12779	7,733564	11598	12,75455	9990	11,90314
43		15238	4,641656	12779	15,59213	11598	7,370607	9990	32,24813
44		15246	3,588165	12794	6,062334	11617	7,980895	10020	12,15007
45		15246	4,894627	12794	8,148968	11618	10,70819	10020	16,2524
46		15471	7,310581	13023	12,05568	11848	15,64165	10247	23,15741
47		15559	10,4151	13105	25,52487	11926	36,68404	10322	57,73507
48		15559	13,61225	13105	18,66622	11926	28,99194	10322	36,73398
49		15559	14,91057	13105	23,18839	11926	23,89204	10322	41,84413
50		15700	6,384205	13232	11,15186	12043	14,9274	10419	23,11424
51	3H_4	15700	4,683194	13232	7,959506	12043	10,49533	10420	15,86235
52		15804	17,65464	13359	19,16583	12186	38,63395	10582	17,41573
53		15804	6,534343	13359	19,1269	12186	25,27757	10582	31,97917
54		15804	9,621925	13359	20,89165	12186	15,84903	10582	10,69445
55		15873	4,741551	13399	8,94423	12208	11,01781	10590	23,70768
56		15873	2,610968	13399	7,690903	12208	4,549989	10590	44,76168
57		15873	5,380067	13399	2,779331	12208	8,337869	10590	29,19598
58		15884	4,978877	13426	7,98891	12246	10,22173	10642	14,79302
59		16752	46,36286	14113	59,52444	12847	30,90029	11127	131,0564
60	3P_2	16752	9,883543	14113	32,84118	12847	87,35846	11127	58,64588
61		16752	20,51894	14113	32,26768	12847	41,2361	11127	39,81141
62		17263	6,946567	14539	10,72399	13237	13,87215	11470	20,50806
63		17263	6,063877	14539	10,56883	13237	14,95381	11470	23,02983
64		17263	6,549667	14539	11,43522	13237	13,98703	11470	20,59309
65	3F_4	17717	2,942673	15054	3,080148	13777	2,484663	12030	6,891724
66		17717	1,323423	15054	8,355794	13777	2,41279	12030	3,284952
67		17717	5,053829	15054	2,644959	13777	12,33274	12030	12,44502
68		17724	3,824119	15060	5,916174	13783	7,413403	12037	10,44432

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
69		17725	1,987595	15062	3,017407	13785	3,74962	12039	5,230008
70		18203	4,848155	15455	10,95932	14114	14,30636	12264	20,96593
71		18203	4,675882	15455	10,46493	14114	8,8264	12264	12,89708
72		18203	4,257111	15455	7,059171	14114	16,18479	12264	21,99082
73		18256	2,0556	15557	9,988889	14169	8,303712	12271	5,10969
74	3F_3	18368	5,955189	15557	3,889307	14169	6,078109	12271	5,096686
75		18414	11,08068	15557	3,792109	14169	4,419385	12271	14,25463
76		18414	7,385111	15586	10,05954	14253	13,21208	12433	19,8921
77		18414	8,821985	15591	3,202263	14306	11,12677	12523	9,216916
78		18415	5,226274	15622	7,610059	14306	9,035977	12523	14,24649
79		18415	4,188622	15622	11,83503	14306	8,598142	12523	7,485684
80		18415	6,977801	15622	9,776656	14317	4,009539	12562	16,37633
81	3F_2	18579	1,367232	15731	6,348357	14386	5,565228	12562	10,62223
82		18579	1,414494	15731	4,491086	14386	9,020207	12562	9,34662
83		18579	1,628179	15731	4,237845	14386	8,23134	12578	5,495583
84		18666	4,230479	15864	6,595782	14517	8,202332	12669	11,08509
85		18668	6,218433	15867	10,00551	14520	12,70982	12672	17,90159
86	3G_5	18974	3,032429	16117	7,019331	14755	19,79172	12888	25,31471
87		18974	7,783318	16117	24,72726	14755	28,70144	12903	21,2346
88		18974	10,49955	16117	12,74317	14755	15,57951	12903	26,37933
89		19179	8,619405	16228	13,78662	14816	17,55964	12903	60,51524
90		19655	4,769195	16616	3,293996	15081	4,749253	13000	9,338828

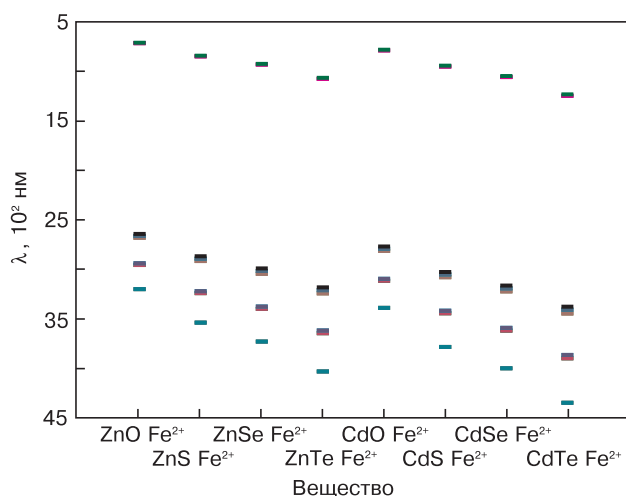


Рис. 2. Длины волн электронных переходов для ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, легированных ионами Fe^{2+}

Fig. 2. Wavelengths of Electron Transitions for ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe and CdTe Doped with Fe^{2+} Ions

Показано, что полученные расчетные значения спектральных областей люминесценции совпадают со значениями, определенными экспериментально другими авторами, что подтверждает правильность выбранного метода расчета.

Полученные результаты позволяют целенаправленно выбирать из всего рассчитанного массива

переходов в материалах AB^{VI} , легированных Fe^{2+} , наиболее подходящие для создания ИК-лазеров с требуемыми значениями длины волны и спектральных характеристик излучения, перестраиваемых в широком диапазоне длин волн.

Библиографический список

1. Гоголева, Н. Г. Применение лазеров в науке, технике и медицине / Н. Г. Гоголева. – СПб.: Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007.
2. Page, R. H. Cr^{2+} — doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers / R. H. Page, K. I. Schaffers, L. D. DeLoach, G. D. Wilke, F. D. Patel, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke, K. T. Chen, A. Burger // IEEE J. Quantum Electron. – 1997. – V. 33, N 4. – P. 609—617. DOI: 10.1109/3.563390
3. Baranowski, J. M. Crystal-field spectra of 3dn impurities in II–VI and III–V compound semiconductors / J. M. Baranowski, J. W. Allen, G. L. Pearson // Phys. Rev. – 1967. – V. 160. – P. 627—632.
4. DeLoach, L. D. Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media / L. D. DeLoach, R. H. Page, G. D. Wilke, S. A. Payne, W. F. Krupke // IEEE J. Quantum Electron. – 1996. – V. 32. – P. 885—895.
5. Pappalardo, R. Absorption spectra of transition ions in CdS crystals / R. Pappalardo, R. E. Dietz // Phys. Rev. – 1961. – V. 123. – P. 1188—1203.
6. Weakliem, H. A. Optical spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals / H. A. Weakliem // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36. – P. 2117—2140. DOI: 10.1063/1.1732840
7. Griffith, J. S. The theory of transition metal ions / J. S. Griffith. – Cambridge: Cambridge University Press, 1961. – 468 p.
8. Kustov, E. F. Орбитальная система структур наноразмерной дисперсности / Е. Ф. Кустов // Изв. Акад. инженерных наук им. А. М. Прохорова. – 2013. – № 1. – С. 92—124.

9. Kustov, E. F. Orbital structure of vibrations of nanoparticles, clusters, and coordination polyhedra / E. F. Kustov, V. M. Novotortsev, M. E. Kustov // Russ. J. Inorganic Chem. – 2013. – V. 58, N 14. – P. 1624–1646.

10. Кустов, Е. Ф. Матрицы энергии и сил осцилляторов электродипольных переходов в ионах $3dn$ ($n = 2, 3, 4, 6, 7, 8$) конфигураций (Cr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}) в кристаллических полях любой симметрии / Е. Ф. Кустов, И. Т. Басиева // Реестр базы данных № 2012621086 от 19.10.2012.

11. Кустов, Е. Ф. Расчет оптических спектров ионов Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} в полупроводниках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ / Е. Ф. Кустов, И. Т. Басиева // Реестр программ для ЭВМ № 2012619507 от 19.10.2012.

12. Кустов, Д. М. ИК лазеры на полупроводниках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ с ионами Co^{2+} / Д. М. Кустов, А. В. Бундюк, Е. О. Гончаров, И. С. Курчатова // Изв. Акад. инженерных наук им. А. М. Прохорова. – 2014. – № 2. – С. 49–52.

13. Курчатова, И. С. Исследование материалов для ИК-лазеров на основе полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, легированных ионами Co^{2+} / И. С. Курчатова, А. В. Бундюк, И. Т. Басиева, Д. М. Кустов // Вестн. СГТУ. – 2014. – № 2. – С. 35–41.

14. Dreyhsig, J. Nature of optical transitions in the charge-transfer region of $\text{ZnS} : \text{Co}$ and $\text{ZnSe} : \text{Co}$ / J. Dreyhsig, B. Litzenburger // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 10516–10524. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.10516

15. Кустов, Е. Ф. Магнетохимия молекулярных структур / Е. Ф. Кустов, В. М. Новоторцев. – М.: URSS CroSand, 2014. – 400 с.

Статья поступила в редакцию 31 марта 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 4, pp. 273–278.

Study of A^2B^6 based materials for IR lasers doped with Fe^{2+} ions

Ivan S. Kurchatov¹ — Postgraduate Student (kurchatovivan@mail.ru);
Daniil M. Kustov¹ — Student (phobos9999@gmail.com)

¹National Research University
«Moscow Power Engineering Institute»,
14 Krasnokazarmennaya Str., Moscow 111250, Russia

Abstract. It well-known that optical fibers have a «window of transparency» (1.5–3 μm) which is much wider than the spectra of the transmitted signals. For this reason there is some potential in transmitting signals using different, previously unused frequencies, in order to increase the economic efficiency of existing and new optical fiber lines. This may be the origin of the great interest to research into the creation of A^2B^6 and A^3B^5 semiconductor lasers doped with Cr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} and rare earth element ions. Theoretical and experimental studies in this field are usually focused on one type of semiconductor doped with one type of ion. With the appearance of the general theory of ligand structure environment of iron group ions (Co^{2+} , Ni^{2+} and Fe^{2+}) there is now a way to calculate the full matrix of luminescence parameters of iron group ions for the entire group of A^2B^6 semiconductors, in addition to conventional research methods. The results of research for Fe^{2+} ions in A^2B^6 semiconductors are presented in this paper.

Keywords: semiconductor lasers, iron group ions, energy structure, intensity of transitions

References

- Gogoleva N. G. *Primenenie lazerov v nauke, tekhnike i meditsine* [Laser applications in science engineering and medicine]. St. Petersburg: Izdatel'stvo SPbGETU «LETI», 2007. (In Russ.)
- Page R. H., Schaffers K. I., DeLoach L. D., Wilke G. D., Patel F. D., Tassano J. B., Payne S. A., Krupke W. F., Chen K. T., Burger A. Cr^{2+} — doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers. *IEEE J. Quantum Electron.* 1997, vol. 33, no. 4, pp. 609–617. DOI: 10.1109/3.563390
- Baranowski J. M., Allen J. W., Pearson G. L. Crystal-field spectra of $3dn$ impurities in II–VI and III–V compound semiconductors. *Phys. Rev.* 1967, vol. 160, pp. 627–632.
- DeLoach L. D., Page R. H., Wilke G. D., Payne S. A., Krupke W. F. Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media. *IEEE J. Quantum Electron.* 1996, vol. 32, pp. 885–895.

copy and laser demonstration of a new class of gain media. *IEEE J. Quantum Electron.* 1996, vol. 32, pp. 885–895.

5. Pappalardo R., Dietz R. E. Absorption spectra of transition ions in CdS crystals. *Phys. Rev.* 1961, vol. 123, pp. 1188–1203.

6. Weakliem H. A. Optical spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals. *J. Chem. Phys.* 1962. – V. 36. – P. 2117–2140. DOI: 10.1063/1.1732840

7. Griffith J. S. The theory of transition metal ions. Cambridge: Cambridge University Press., 1961. 468 p.

8. Kustov E. F. Orbital system of structures of nanoscale dispersion. *Izvestiya Akademii Inzhenernykh Nauk im. A. M. Prokhorova.* 2013, no. 1, pp. 92–124.

9. Kustov E. F., Novotortsev V. M., Kustov M. E. Orbital structure of vibrations of nanoparticles, clusters, and coordination polyhedra. *Russ. J. Inorganic Chem.* 2013, vol. 58, no. 14, pp. 1624–1646.

10. Kustov E. F., Basieva I. T. Matritsy energii i sil ostillyatorov elektrodipol'nykh perekhodov v ionakh $3dn$ ($n = 2, 3, 4, 6, 7, 8$) konfiguratsii (Cr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}) v kristallicheskih polyakh lyuboi simmetrii [Energy matrix and oscillator strengths electric dipole transitions in ions $3dn$ ($n = 2, 3, 4, 6, 7, 8$) configurations (Cr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}) in crystal fields of any symmetry]. FIPS No. 2012621086 at 19.10.2012. (In Russ.)

11. Kustov E. F., Basieva I. T. Raschet opticheskikh spektrov ionov Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} v poluprovodnikakh $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [The calculation of optical spectra for ions Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} in semiconductors $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$]. FIPS No. 2012619507 at 19.10.2012. (In Russ.)

12. Kustov D. M., Bundyuk A. V., Goncharov E. O., Kurchatov I. S. IR lasers of semiconductors $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ and $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ with Co^{2+} ions. *Izvestiya Akademii Inzhenernykh Nauk im. A. M. Prokhorova.* 2014, no. 2, pp. 49–52. (In Russ.)

13. Kurchatov I. S., Bundyuk A. V., Basieva I. T., Kustov D. M. Research of laser materials for IR lasers of $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ and $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ semiconductors doped Co^{2+} ions. *Vestnik SGTU.* 2014, no. 2, pp. 35–41. (In Russ.)

14. Dreyhsig J., Litzenburger B. Nature of optical transitions in the charge-transfer region of $\text{ZnS}:\text{Co}$ and $\text{ZnSe}:\text{Co}$. *Phys. Rev. B.* 1996, vol. 54, no. 15, pp. 10516–10524. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.10516

15. Kustov E. F., Novotortsev V. M. *Magnetokhimiya molekulyarnykh struktur* [Magnetochimistry of molecular structures]. Moscow: URSS CroSand, 2014. 400 p. (In Russ.)

Received March 31, 2015

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 279–284.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-279-284*

УДК 621.383:621.315.592

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАРЯДОВЫХ НАСОСОВ В СТРУКТУРЕ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

© 2015 г. В. В. Старков¹, В. А. Гусев¹, Н. О. Кулаковская¹,
Е. А. Гостева², Ю. Н. Пархоменко²

¹ ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН»,
ул. Академика Осипяна, д. 6, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

² Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Рассмотрены результаты дальнейшего развития оригинальной концепции зарядовой подкачки в структуре фотоэлектрических преобразователей. Зарядовые насосы обусловлены образованием пространственных дефектно-примесных комплексов. Формирование зарядовых насосов в структуре приводит к изменению механизма пролета фотогенерированными носителями базы солнечного элемента. Впервые предложен технологический процесс атермального, или «холодного» фотонного отжига. Этот процесс предполагает использование стандартного оборудования для фотонного отжига. Эффект атермального фотонного отжига достигается применением оригинальной фотомаски (съемного фотошаблона). Фотошаблон обеспечивает режим отжига множественными световыми источниками и тепловую изоляцию отжигаемой пластины. Процесс получил название локального фотонного отжига. Эффективность и простота процесса не требуют значительных затрат на внедрение в производство. Представлены результаты экспериментальных исследований по повышению тока короткого замыкания и максимальной мощности солнечных элементов за счет применения локального фотонного отжига. Эксперименты выполнены на солнечных элементах, изготовленных различными производителями.

Ключевые слова: фотоэлектрические преобразователи, зарядовые насосы, солнечные элементы, локальная фотонная обработка.

Введение

Несмотря на большие усилия исследователей по разработке новых материалов, основным материалом для изготовления солнечных элементов наземного применения является кремний. Тенденция уменьшения стоимости солнечных элементов ведет к все более широкому применению дешевых сортов так называемого солнечного и мультикристаллического кремния.

Для этих сортов кремния характерно более высокое содержание структурных дефектов. Необходимость повышения эффективности фотопреобразования до предельных значений предполагает более детальный учет механизмов транспорта фотогенерированных носителей заряда в материале с гетерогенным распределением пространственных

дефектов типа преципитатно-дислокационных комплексов или их колоний. В качестве механизма снижения рекомбинационных потерь предложено использовать процесс уменьшения времени разделения фотогенерированных носителей тока в структуре солнечных элементов с зарядовыми насосами [1–4].

Зарядовые насосы различной природы могут быть созданы методами дефектно-примесной инженерии. Эти методы обеспечивают зарождение, кластеризацию, агрегацию и преципитацию пространственных структурных дефектов с последующим или сопровождающим геттерированием быстро диффундирующих примесей (БДП).

В качестве зарядовых насосов могут выступать встроенные локальные n^+ - и p^+ -области с плавающим потенциалом (в p - или n -базе

Старков Виталий Васильевич¹ — канд. тех. наук, старший науч. сотрудник, e-mail: starka@iptm.ru; Гусев Владимир Александрович¹ — доктор техн. наук, e-mail: elt.sevntu@gmail.com; Кулаковская Наталья Олеговна¹ — инженер, e-mail: elt.sevntu@gmail.com; Гостева Екатерина Александровна² — ассистент, e-mail: gos-3@mail.ru; Пархоменко Юрий Николаевич² — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: parkh@rambler.ru

соответственно), системы «металл—полупроводник» (барьер Шотки), «диэлектрик—полупроводник», «металл—диэлектрик—полупроводник» (МДП), локальные гетеропереходы, квантовые ямы, квантовые нити и квантовые точки.

Основной задачей зарядовых насосов является снижение рекомбинационных потерь в объеме и на поверхностях фронтального и тыльного электродов. Это осуществляется не посредством увеличения эффективного времени жизни неосновных носителей заряда τ_{eff} за счет совершенства кристалла (Si зонной плавки), а благодаря уменьшению времени разделения (пролета базы) солнечных элементов из дешевого «солнечного» кремния, выращенного методом Чохральского (Cz-Si), или мультикремния со столбчатой структурой.

Ниже рассмотрены конструктивно-технологические варианты реализации различных видов зарядовых насосов в структуре кремниевых солнечных элементов методами дефектно-примесной инженерии.

Низкотемпературная технология производства фотоэлектрических преобразователей

В качестве базового процесса производства фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе кремния большинством производителей принята низкоэнергетическая, низкотемпературная ($T_{\text{max}} < 950^\circ\text{C}$) с малой длительностью термических обработок (*rapid thermal processing*) RTP-технология. Экспериментально подбирая режимы термообработки с максимальными и устойчиво воспроизводимыми значениями времени жизни τ_{eff} , а также основных параметров ФЭП, производители ФЭП устанавливают базовый режим изготовления солнечных элементов. Эта технология обеспечивает эффективное время жизни электронов в p -базе Cz-Si-элемента на уровне $(10\text{—}25) \cdot 10^{-6}$ с и диффузионную длину $L_n \approx 140\text{—}250$ мкм. При толщине p -базы $d \sim 200$ мкм приведенные рекомбинационные характеристики обеспечивают КПД η в диапазоне 13—18 %. Внедрение низкотемпературной RTP-технологии, основанной на квазиимпульсной термофотонной обработке пластин кремния, позволило существенно увеличить объем производства коммерческих солнечных элементов наземного назначения на базе кремния. Одним из направлений развития кремниевой технологии промышленного производства ФЭП с η на уровне 24 % можно назвать развиваемую авторами работ [1—4] концепцию зарядовой подкачки. Эта технология основана на контролируемом формировании в структуре солнечных элементов зарядовых насосов (СЭЗН).

Время пролета электронами p -базы с зарядовыми насосами определяется диффузионным пролетом слоя толщиной W (неосновных носителей заряда) (рис. 1) и временем дрейфа электронов (основных

носителей заряда) в n^+ -области толщиной h (время заряда локальной n^+ -области генерируемым фотонапряжением). Время заряда составляет менее 10^{-10} с. Поэтому основная инерционность обусловлена временем диффузии через слой толщиной W , составляющей десятки или сотни доли общей толщины базы d . Следовательно, по сравнению с традиционной структурой, время разделения зарядов снижается на полтора–два порядка, что существенно уменьшает рекомбинационные потери. Проведенные теоретические оценки показали, что в структуре, у которой половина площади (объема) занята зарядовыми насосами с $W = 0,1d$, а другая имеет толщину p -базы d , эффективность возрастает с 15 до 21 % при одинаковых рекомбинационных свойствах используемого кремния [2].

Образцы и методы исследования

Экспериментальные исследования проводили на образцах солнечных элементов, изготовленных различными производителями (Россия, Китай) с интегральной эффективностью $\eta = 13\text{—}18\%$. Зарядовые

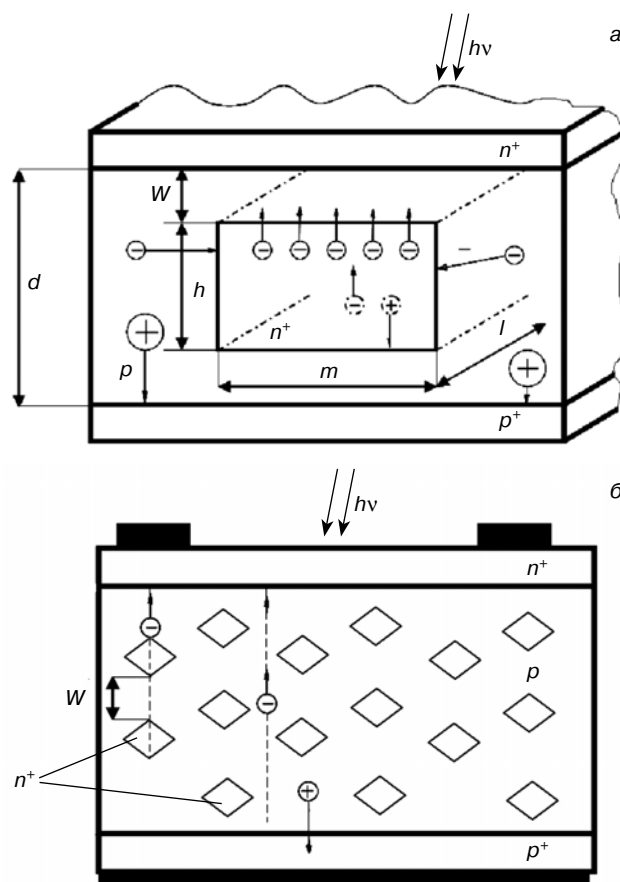


Рис. 1. Фрагменты структуры элемента фотопреобразователя с ЗН:

а — полосково-столбчатого типа [2]; б — с дискретной топологией.
 h, m, l — высота, ширина и длина зарядового насоса соответственно

Fig. 1. Fragments of the Structure of a Photocell with CP:
(a) Strip and Column Type [2], (b) Discrete Topology;
 h is Height, m is Width and l is Length of CP

насосы формировали в структуре ФЭП. Для этого опытные образцы площадью от 4 до 25 см² вырезали из готовых пластин солнечных элементов алмазным инструментом. Дальнейшее формирование структур осуществляли с применением двух различных конструктивно-технологических вариантов СЭЗН.

Измерение параметров пластин готовых солнечных элементов проводили на тестере PASAN900 с импульсным источником излучения в условиях стандартного освещения (спектр АМ 1,5, уровень освещенности 1000 Вт/м², температура $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Формирование зарядовых насосов

Солнечные элементы с зарядовыми насосами полосково-столбчатого типа. Формирование зарядовых насосов полосково-столбчатого типа (см. рис. 1, а [2]) может быть реализовано с помощью локальной диффузии в p -базу быстродиффундирующих примесей донорного типа (Li^+ , H^+ , SiO_n^+). Выбор лития авторами работы [2] связан с низкой температурой его введения, способностью осаждения в рекомбинационных преципитатах, приводящей к подавлению темпа локальной рекомбинации, а значит, — к увеличению тока короткого замыкания.

Зарядовые насосы в виде n^+ -областей в базе p -типа проводимости в структуре ФЭП формировали с помощью локального фотонного легирования с тыльной стороны готовых пластин солнечных элементов. Описание процесса локальной диффузии лития подробно описано в работе [2]. Исследование световых характеристик показало, что введение в структуру ФЭП зарядовых насосов по предложенной схеме позволяет увеличить значение тока короткого замыкания с $I_{\text{sc}} = 274\text{ мА}$ у исходной структуры до $I_{\text{sc}} = 354\text{ мА}$ в структуре СЭЗН в идентичных условиях измерений.

Солнечные элементы с зарядовыми насосами с дискретной морфологией. В отличие от процесса формирования зарядовых насосов с помощью локальной диффузии, результаты которого уже изложены в работах [2—5], рассмотрим более детально другое конструктивно-технологическое исполнение СЭЗН (см. рис. 1, б).

В этом случае процесс основан на эффекте атермического локального фотонного отжига (**ЛФО**) пластин кремния. Как и все остальные RTP-технологии, этот процесс является достаточно эффективным и не требует существенных затрат на технологическое переоснащение производства.

Типовые RTP-технологии изготовления солнечных элементов на базе Cz-Si и мультикремния содержат высокотемпературные операции ($\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) формирования n^+ -эмиттера, плазмохимического осаждения антиотражающего и защитного слоев SiN_x (**PECVD**), вжигания фронтального и тыльного электродов, пассивирующего отжига в форминг-газе. Эти операции в сочетании с латентными дефектами

и зародышами генерируют в структуре кремния ряд активных точечных дефектов: межузельных атомов кислорода, кремния, бора, водорода, азота, вакансий и их соединений. В результате формируются кластеры и агломераты низкотемпературных двухзарядных доноров TD1, включающих в себя скопления атомов быстродиффундирующих примесей (**БДП**) рекомбинационного типа.

Донорный агломерат оказывается изолированным от p -матрицы контактным полем границы раздела и может инвертировать тип проводимости с дырочной на электронную. В этом случае активность акцепторных рекомбинационных центров и глубоких донорных уровней БДП подавляется. Это эквивалентно внутреннему геттерированию высокотемпературными кислородными преципитатами вне активного объема традиционных сверхбольших интегральных схем (**СБИС**). Необходимым условием образования кластеров донорного типа является доминирование реакции по переводу бора из положения в узлах кристаллической решетки в межузельное положение атомами кремния, кислорода и их комплексами. Участие ионов водорода ускоряет диффузию точечных дефектов [6—9].

Кластеры донорного типа находятся под плавающим потенциалом и отражают дырки из окружающего объема контактным полем границы кластера и p -матрицы. При концентрации донорных кластеров и агломератов 10^{12} — 10^{13} см^{-3} [6] расстояние между ними при гомогенном распределении составляет 10^{-4} см . Это значительно меньше диффузионной длины электронов в p -базе солнечного элемента. При фотонном возбуждении цепочка кластеров (см. рис. 1, б) превращается в проводящий канал n -типа, в котором электроны переносятся дрейфовым механизмом [7], аналогично встроенному легирующим примесями зарядовому насосу [10, 11].

Низкотемпературное формирование n -области в Cz-Si p -типа проводимости также посредством кластеров термодоноров TD1 наблюдали в работах [8, 9] при проведении травления в плазме Ar. Фотонная деградация и регенерация солнечных элементов из Cz-Si [4] могут быть инициированы перестройкой донорных кластеров TD1 в нейтральные с активацией рекомбинационных глубоких акцепторных и донорных центров. Эти центры приводят не только к уменьшению объемного времени жизни, но и к подавлению эффективности элемента зарядового насоса. Восстановление донорной природы кластера термоотжигом при температуре $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение времени $t = 10\text{ мин}$ или регенерацией при повышенной температуре $120 < T < 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ с фотонной или электрической инжекцией в темноте возвращает эффективность конверсии солнечных элементов [6].

Примесные «атмосферы» дислокационных колоний также могут содержать избыточную концентрацию донорных центров (кислородные доноры, H^+ , Li^+ и др.) и формировать локальные n -области

с плавающим потенциалом в p -базе, выполняющие роль зарядовых насосов.

Необходимым условием контролируемого формирования локальных областей зарядовых насосов является пространственная дискретность фотонного воздействия с мощностью 45—50 Вт/см². Для проведения RTP-обработок использована установка быстрой термической обработки галогенными лампами. Мощность светового облучения достигала 45 Вт/см², скорость нарастания температуры в диапазоне от 0 до 1000 °С составляла 125 К/с [12].

Атермический режим ЛФО реализовывали, применяя металлическую фотомаску (съёмный шаблон), представляющую пластину из нержавеющей стали толщиной 6 мм. В пластине по всей площади имелись сквозные отверстия размером 1 × 1 мм², расстояние между отверстиями составляло 3 мм.

Фотомаску размещали на поверхности всей пластины и после окончания световой обработки удаляли с пластины так, чтобы температура нагрева пластины в результате обработки не превышала 45—55 °С по показаниям пирометра Term Pro–1200. Таким образом, фотошаблон выполнял также функцию термического экрана, не позволяющего чрезмерно нагреваться пластине солнечного элемента за время обработки.

Результаты и их обсуждение

В зависимости от длительности фотонного импульса от 5 до 30 с и удельной мощности ламп $P = 44$ Вт/см² увеличение предельной мощности в образцах исследуемых ФЭП составило от 3 до 35 % с максимумом в интервале времени ЛФО-обработки $t_u = 8 \div 13$ с. При этом максимальное возрастание тока короткого замыкания наблюдали у образцов с малой исходной эффективностью $\eta < 15$ %. У образцов с эффективностью $\eta \geq 17$ % и плотностью тока короткого замыкания $j_{sc} > 35$ мА/см² увеличение предельной мощности фиксировали на уровне 7—15 %.

При фотонной обработке всей поверхности различных образцов солнечных элементов (без использования фотошаблона) изменений тока короткого замыкания и мощности или не происходило вообще (при $t_u < 13$ с), или наблюдали уменьшение значений более чем на 50 % (при $t_u > 20$ с). Было замечено также, что образцы с малой площадью подвержены аналогичной деградации в режимах ЛФО. Эти результаты объясняются термическим перегревом структуры, так как температура поверхности образца превышала 1000 °С за время обработки $t_u > 20$ с [12].

На рис. 2 представлены типичные вольт-амперные характеристики (**ВАХ**) образцов солнечных элементов российского производства (г. Подольск). Экспериментальные ВАХ получены при освещении образца светом с освещенностью 80000 лк до (см. рис. 2, а) и после ЛФО на воз-

духе в течение 9 с при удельной мощности ламп $P = 44$ Вт/см² (см. рис. 2, б). В исходном состоянии до обработки образец характеризовался током короткого замыкания $I_{sc} = 414,4$ мА, напряжением холостого хода $U_{oc} = 0,6$ В, коэффициентом заполне-

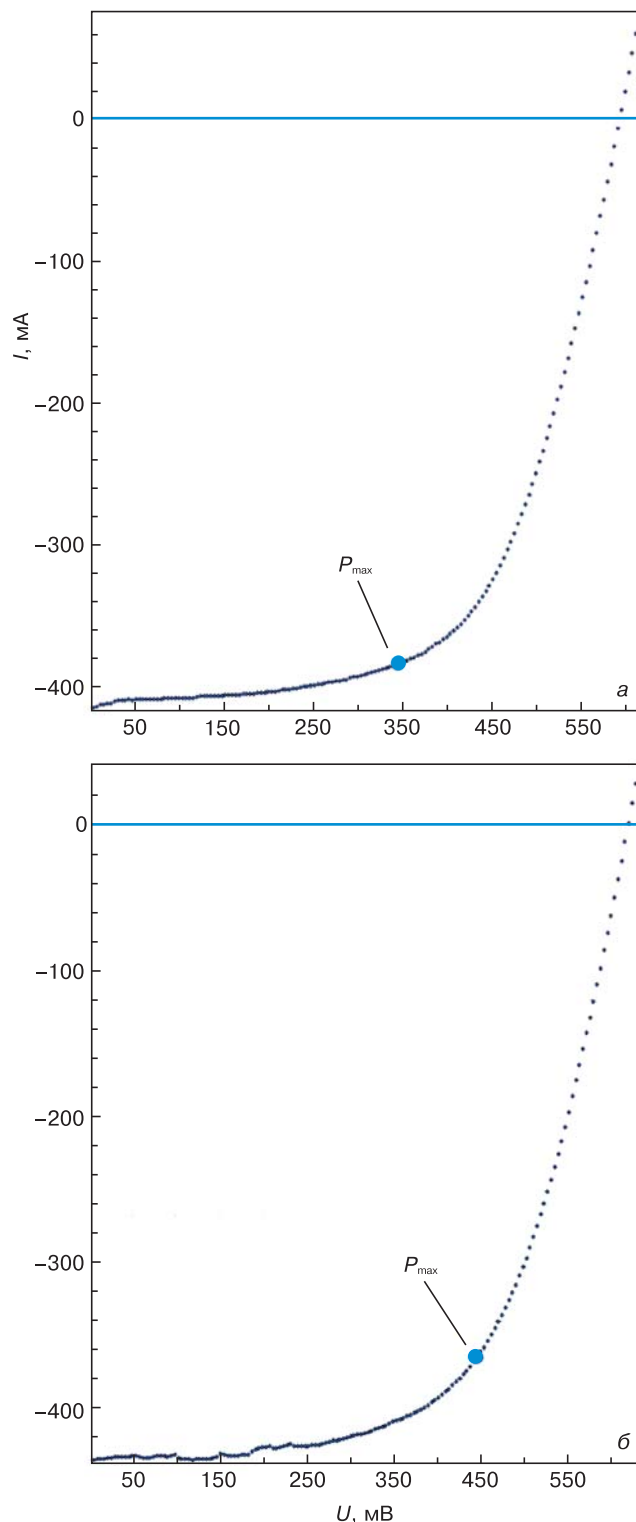


Рис. 2. Световые ВАХ ФЭП:
а — исходная структура; б — структура после ЛФО на воздухе в режиме $P = 44$ Вт/см², $t = 9$ с

Fig. 2. Light CV Curves of the Photocells:
(a) Initial, (б) after Local Photon Annealing in Air at $P = 44$ W/cm² for $t = 9$ s

ния $FF = 60,3\%$. Предельная мощность элемента составила $P_{\max} = 150$ мВт. После проведения ЛФО характеристики образца заметно увеличились: $I_{sc} = 435,6$ мА, $U_{oc} = 0,614$ В, $P_{\max} = 163$ мВт, $FF = 61\%$. Подобные экспериментальные результаты характерны практически для всех образцов этого производителя ФЭП. Они свидетельствуют об эффективности ЛФО-процесса, в результате которого в p -базовой области структуры ФЭП формируются комплексы донорного типа. Увеличение концентрации донорных центров после ЛФО должно приводить к модуляции проводимости p -базовой области солнечного элемента в сторону увеличения ее сопротивления. Оценка внутреннего сопротивления образца солнечного элемента в точке предельной мощности $P_{\max}$ (см. рис. 2) свидетельствует о том, что эта величина, действительно, возросла с 0,9 до 1,2 Ом после ЛФО. Этот экспериментальный факт может служить дополнительным подтверждением развитой модели зарядовой подкачки в ФЭП с дискретной структурой зарядовых насосов на основе донорных комплексов.

Отсутствие достоверной информации об истории термических процессов формирования структуры солнечного элемента [13] и технологии изготовления пластин конкретных производителей не позволяет делать бесспорные выводы о природе увеличения тока короткого замыкания у ФЭП, подверженных ЛФО. Очевидно, что с целью получения максимальных результатов для исследуемых образцов ФЭП, в зависимости от конкретных процессов их изготовления, необходимо также оптимизировать режимы ЛФО. Проведенные эксперименты по применению ЛФО, вероятно, могут свидетельствовать о повышении эффективности конверсии ФЭП за счет увеличения плотности локальных кластерных агломератов донорного типа, играющих роль зарядовых насосов в структуре солнечных элементов.

Заключение

Предложена схема реализации технологического процесса создания экспериментальной структуры СЭЗН. Экспериментальные исследования подтвердили факт увеличения тока короткого замыкания и максимальной мощности после проведения ЛФО образцов ФЭП различных производителей.

Снижение рекомбинационных потерь в структурах солнечных элементов, подверженных ЛФО, достигнуто за счет уменьшения времени разделения фотогенерированных носителей тока зарядовыми насосами, реализованными дефектно-примесной инженерией.

Применение обнаруженного эффекта увеличения тока короткого замыкания и максимальной мощности за счет ЛФО на ФЭП большой площади будет способствовать созданию элементной базы солнечной энергетики повышенной эффективности ($\eta > 20\%$) с гигаваттными объемами установленной мощности.

Библиографический список

1. Гусев, В. А. Фотопреобразователи на основе зарядовых насосов / В. А. Гусев // Вестн. СевНТУ. Сер. Информатика, электроника, связь – 2011. – Вып. 114. – С. 199–203.
2. Gusev, V. A. Solar cells with a charge pump: theoretical prospects and technological aspects of the application / V. A. Gusev, V. V. Starkov, A. V. Teterskii // Russian Microelectronics. – 2015 – V. 44, iss. 8. – P. 569–574. DOI: 10.1134/S1063739715080065
3. Гусев, В. А. Солнечные элементы с зарядовой подкачкой / В. А. Гусев, В. В. Старков // Материалы XII Междунар. научно-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – СПб., 2011. – Т. 2. – С. 157–158.
4. Гусев, В. А. Солнечные элементы с зарядовой подкачкой: теоретические перспективы и технологические аспекты применения / В. А. Гусев, В. В. Старков, А. В. Тетерский // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 2. – С. 49–54.
5. Гусев, В. А. Объемный делятельный слой в структуре высоковольтных полупроводниковых приборов / В. А. Гусев, Д. Г. Мурзин // Вестн. СевНТУ. Сер. Информатика, электроника, связь. – 2007. – Вып. 82. – С. 85–89.
6. Heruth, A. Avoiding boron-oxygen related degradation in highly boron doped Cz Silicon / A. Heruth, G. Schubert, M. Kaes, G. Hahn // Proc. 21st EU PVSEC. – 2006. – P. 530–537.
7. Breitenstein, D. EBIC investigation of a 3-dimensional network of inversion channels in solar cell on silicon ribbons / O. Breitenstein, M. Langenkamp, J. P. Rakotoniaina // Solid State Phenomena. – 2001. – V. 78–79. – P. 29–38. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.78-79.29
8. Buzynin, A. N. Non-equilibrium impurity redistribution in Si / A. N. Buzynin // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. – 2002. – V. 188. – P. 366–370. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00882-5
9. Buossisina, T. Observation of transition metals at shunt locations in multicrystalline silicon solar cells / T. Buonassisi, O. F. Vyvenko, A. A. Istratov, E. R. Weber, G. Hahn, D. Sontag, J. P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, J. Isenberg, R. Schindler // J. App. Phys. – 2004. – V. 95, N 36. – P. 1556–1558. DOI: 10.1063/1.1636252
10. Гостева, Е. А. Дефектно-примесная инженерия при формировании структуры солнечных элементов с зарядовыми насосами / Е. А. Гостева, В. А. Гусев, В. В. Старков, Н. Н. Герасименко // Материалы I Всероссийской науч. конф. «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечных элементов 3-го поколения». – Чебоксары, 2013. – Вып. 1. – С. 63–65. URL: http://amf21.ru/filestore/%D1%81%D0%B1%D0%BE%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA%20%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D1%84%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%BD%D1%86%D0%B8%D0%B8%20Chuv-Nano-Solar_2013.pdf
11. Гостева, Е. А. Оптимизированная приборная структура фотопреобразователя на основе зарядовых насосов, сформированных методами дефектно-примесной инженерии / Е. А. Гостева // 69 Дни науки студентов НИТУ «МИСиС». – М., 2014. – С. 601–602. URL: http://sciencedays.misis.ru/69_DNI_all.pdf
12. Кравченко, В. А. Диффузионное легирование кремния бором и фосфором в условиях быстрого термического отжига / В. А. Кравченко, В. В. Старков, Н. В. Абросимов, В. Н. Абросимова // Электрон. техника. Сер. Материалы. – 1989. – Вып. 4. – С. 20–23.
13. Нейшман, В. Б. О природе зародышей для образования термодоноров в кремнии / В. Б. Нейшман, Е. А. Пузенко, А. Н. Кабалдин, А. Н. Крайчинский, Н. Н. Красько // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 12. – С. 1423–1427.

Статья поступила в редакцию 17 декабря 2015 г.

Formation a charge pump in the structure of phototransformators

Vitaliy V. Starkov¹ — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (starka@iptm.ru); **Vladimir A. Gusev**¹ — Dr. Sci. (Eng.) (elt.sevntu@gmail.com); **Nataliya O. Kulakovskaya**¹ — Engineer (elt.sevntu@gmail.com); **Ekaterina A. Gosteva**² — Assistant (gos-3@mail.ru); **Yuri N. Parkhomenko**² — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS (parkh@rambler.ru)

¹ **Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS,**

6 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow District 142432, Russia

² **National University of Science and Technology «MISIS»,**
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

Abstract. Results of further investigation into original concept of charge pumps in the structure of photoelectric cells show that charge pumps are formed due to the formation of spatial defect–dopant complexes which produce a qualitative change in the transport mechanism of light generated charges at the base of the solar cell. For the first time a large scale charge pump manufacturing process has been offered. This process involves a non–thermal or «cold» photon annealing and uses standard photon annealing equipment. The photon annealing effect is achieved by using an original photomask (removable). The mask provides an annealing pattern with multiple light sources and heat insulation of the target wafer. This process is called local photon annealing (LPA). Due to its efficiency and simplicity the process does not require significant industrial investment. Experimental results show that it is possible to increase short circuit current and maximum power output of a solar cell with the use of the LPA technique. Experimental solar cell samples have been chosen from different manufacturers.

Keywords: semiconductor lasers, iron group ions, energy structure, intensity of transitions

References

1. Gusev V. A. Photoelectric converters based on charge pumps. *Vestn. SevNTU, Ser. Inform., Elektron., Svyaz*. 2011, no. 114, pp. 199–203. (In Russ.)
2. Gusev V. A., Starkov V. V., Teterskii A. V. Solar cells with a charge pump: theoretical prospects and technological aspects of the application. *Russian Microelectronics*. 2015, vol. 44, no. 8, pp. 1–6. DOI: 10.1134/S10637397150800065
3. Gusev V. A., Starkov V. V. Solar cells with charge swap. *Trudy XII Mezhdunar. nauchnoprakt. konf. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya, razrabotka i primeneniye vysokikh tekhnologii v promyshlennosti* = *Proceedings of the 12th International Scien-*

tific–Practical Conference on Fundamental and Applied Studies, Development and Application of Higher Technologies in Industry. St. Petersburg, 2011, vol. 2, pp. 157–158. (In Russ.)

4. Gusev V. A., Starkov V. V., Teterskii A. V. Solar cells with the charge pumping: theoretical perspectives and technological aspects of the application. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2013, no. 2, pp. 49–54. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2013-2-49-54

5. Gusev V. A. Volumetric division layer in the structure of high-voltage semiconductor devices. *Vestn. SevNTU, Ser. Inform., Elektron., Svyaz*. 2007, no. 82, pp. 85–89. (In Russ.)

6. Heruth A., Schubert G., Kaes M., Hahn G. Avoiding boron-oxygen related degradation in highly boron doped Cz Silicon. *Proc. 21st EU PVSEC*, 2006, pp. 530–537.

7. Breitenstein D., Langenkamp M., Rakotoniaina J. P. EBIC investigation of a 3–dimensional network of inversion channels in solar cell on silicon ribbons. *Solid State Phenomena*. 2001, vol. 78–79, pp. 29–38. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.78-79.29

8. Buzynin A. N. Non–equilibrium impurity redistribution in Si. *Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2002, vol. 188, pp. 366–370. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00882-5

9. Buonassisi T., Vyvenko O. F., Istratov A. A., Weber E. R., Hahn G., Sontag D., Rakotoniaina J. P., Breitenstein O., Isenberg J., Schindler R. Observation of transition metals at shunt locations in multicrystalline silicon solar cells. *J. App. Phys.* 2004, vol. 95, no. 36, pp. 1556–1558. DOI: 10.1063/1.1636252

10. Gosteva E. A., Gusev V. A., Starkov V. V., Gerasimenko N. N. Defect–impurity engineering in the formation of the structure of solar cells with charge pumps. *Materiali I Vserossiiskoi nauchnoi konferencii «Nanostrukturirovannye materialy i preobrazovatelnye ustroystva dlya solnechnykh elementov 3–go pokoleniya»*. Cheboksary, 2013. Iss. 1, pp. 63–65. (In Russ.)

11. Gosteva E. A. Optimized instrument structure of a photo-converter based on charge pumps, formed by methods of defect–impurity engineering. *Sbornik tezisov 69 Dni nauki studentov NITU «MISIS»*. Moscow, 2014. Pp. 601–602. URL: http://sciencedays.misis.ru/69_DNI_all.pdf

12. Kravchenko V. A., Starkov V. V., Abrosimov N. V., Abrosimova V. N. Diffusion alloying of silicon by boron and phosphorous in conditions of fast thermal annealing. *Elektron. Tekh., Ser. Mater.* 1989, no. 4, pp. 20–23. (In Russ.)

13. Neishman V. B., Puzenko E. A., Kabaldin A. N., Kraichinskii A. N., Krasko N. N. On the Nature of Embryos for the Formation of Thermodonors in Silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* = *Semiconductors*. 1999, vol. 33, no. 12, pp. 1423–1427. (In Russ.)

Received December 17, 2015

УДК 621.318:544.015.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДНО–НИКЕЛЕВОГО КАТОДА МАГНЕТРОНА

© 2015 г. И. Ю. Кучина¹, Н. И. Полушин¹, Е. С. Захарова¹,
И. П. Ли², В. С. Петров², В. И. Капустин^{2,3}, Н. Е. Леденцова^{2,4}

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

²ОАО «Плутон»,
ул. Нижняя Сыромятническая, д. 11, Москва, 105120, Россия

³Московский государственный университет
информационных технологий, радиотехники и электроники,
просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Россия

⁴Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики»,
ул. Мясницкая, д. 20, Москва, 101000, Россия

Приведено экспериментальное обоснование выбора температурно–временного режима, предназначенного для технологии термообработки реального магнетрона по режиму, конечным результатом которого является разложение исходного карбоната бария до оксида бария.

Экспериментально установлены температуры полиморфных переходов в карбонате бария, температура диссоциации карбоната бария в различных атмосферах (на воздухе, в аргоне, углекислом газе и вакууме) для физического моделирования процессов, происходящих в откачиваемых магнетронах.

Определен фазовый состав исследуемого образца карбоната бария при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа на дифрактометре до и после нагрева. Экспериментально исследовано на высокотемпературном дифрактометре влияние температуры и времени изотермической выдержки на фазовый состав образца.

Исследованы химические и физико–химические процессы, происходящие с образцами в процессе нагрева с использованием дериватографа.

Приведен расчет энтальпии полиморфных переходов и энергии активации диссоциации. Представлены количественные данные, которые характеризуют кинетику фазовых переходов при различных режимах термообработки и наглядно показывают температурные интервалы существования различных фаз. Показано, что увеличение времени температурных остановок замедляет процесс перехода BaCO_3 в BaO . Установлено, что при нагреве карбоната бария наблюдалось спекание порошка.

Ключевые слова: оксидные катоды, оксид бария, диссоциация карбоната бария, полиморфные переходы в BaCO_3 .

Введение

Развитие производства электровакуумных СВЧ–приборов для реализации гражданского и военного применения привело к необходимости исследований физико–химических процессов, происходящих при изготовлении эмиссионного слоя вещества катодных материалов, используемых в магнетроне [1, 2]. В производстве магнетронов финишным этапом технологии являются три последовательных режима термо– и термополевой обработки при непрерывной откачке внешним или внутренним (геттер) высоковакуумными насосами. В отпаянном магнетроне в режиме генерации возникает целый ряд нетермических механизмов десорбции.

Первый режим предназначен для термодесорбции с внутренней

поверхности анодного блока и всех деталей внутренней арматуры при нагревании до 550°C внешним нагревателем.

Второй режим термообработки (активирование оксидного катода) начинается при отключении внешнего нагревателя и предназначен для проведения микрометаллургического процесса. Он заключается не только в разложении исходного карбоната, но и в частичной термической диссоциации полученного оксида бария во внешнем электрическом поле для достижения необходимых эмиссионных свойств.

Оксид бария широко используют в качестве покрытия для катодов, эмиттирующего электроны. Реакция термического разложения карбоната бария проводится при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$ и сопровождается, по сравнению

Кучина Ирина Юрьевна¹ — младший научный сотрудник, инженер, e-mail: kuchinaira@ya.ru; **Полушин Николай Иванович**¹ — кандидат техн. наук, доцент. зав. НИЛ СТМ, e-mail: polushin@misis.ru; **Захарова Елена Сергеевна**¹ — инженер, e-mail: elenazakharova93@gmail.com; **Ли Илларион Павлович**² — кандидат техн. наук, начальник отдела разработки катодов, научный руководитель предприятия, e-mail: ork@pluton.msk.ru; **Петров Владимир Семенович**² — кандидат техн. наук, доцент, инженер–технолог, e-mail: vsempetrov@yandex.ru; **Капустин Владимир Иванович**^{2,3} — доктор физ.–мат. наук, профессор, главный специалист, e-mail: kapustin@mirea.ru; **Леденцова Наталья Евгеньевна**^{2,4} — ведущий инженер–технолог (2), аспирант департамента электронной инженерии (4), e-mail: NEKhritonova@mail.ru

с термодесорбцией первого режима, достаточно интенсивными потоками молекул углекислого газа: $\text{BaCO}_{3\text{ТВ}} = \text{BaO}_{\text{ТВ}} + \text{CO}_{2\text{газ}}$.

Третий режим — режим генерации СВЧ-энергии реализуется при помещении отпаянного магнетрона в магнитостатическую систему. При включении напряжения накала и высокого напряжения происходит запуск магнетрона. В режиме генерации температура корпуса составляет $\sim 150^\circ\text{C}$, температура катода — $800\text{—}900^\circ\text{C}$. В таких условиях термодесорбция является малозначительной, а не-термическая десорбция становится преобладающим фактором [3, 4].

Схема ступенчатого нагрева позволяет за счет выбора скорости нагревания и длительности изотермической выдержки решать одновременно две задачи: получить в объеме магнетрона давление остаточных газов внутри интервала значений $(1\text{—}10) \cdot 10^{-7}$ Па и обеспечить максимальный выход по массе реакции термической диссоциации для $\text{CO}_{2\text{газ}}$ и $\text{BaO}_{\text{ТВ}}$. Углекислый газ откачивается внешним высоковакуумным насосом.

Исходными компонентами оксидно-никелевого катода являются порошок никеля и порошок карбоната бария BaCO_3 . Формообразование катода происходит холодным прессованием смеси порошков с последующим спеканием в вакууме.

Получение современных катодов протекает в инертной атмосфере водорода или вакууме. В таких режимах проводится быстрое и полное удаление углекислого газа. В представленной ниже работе в качестве инертной атмосферы выбран аргон.

Парциальное давление углекислого газа влияет на температуру разложения карбоната бария и, следовательно, на режимы изготовления катода. Для изучения влияния CO_2 на процессы диссоциации BaCO_3 проведены исследования в атмосферах CO_2 и воздуха для определения целесообразности производства катодов в аргоне.

Цель работы — исследование кинетики и механизма термического разложения карбоната бария, определение оптимальной температуры обжига в вакууме и возможности получения оксидной фазы в среде аргона для дальнейшего использования при производстве катодных материалов, изучение влияния наличия CO_2 на степень термической диссоциации BaCO_3 в атмосферах (воздух, аргон, CO_2).

Образцы и методы исследования

Исследования проводили на порошке BaCO_3 марки ЧДА ГОСТ 4158–80. Процессы, происходящие при нагреве BaCO_3 в атмосфере аргона, CO_2 и на воздухе, изучали с помощью дериватографа MOM Q–1500D [5]. Исследуемый и эталонный порошковые образцы помещали в алундовые тигли. Скорость нагрева составляла $7,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Рентгенофазовый анализ образцов после дериватографии проводили на ди-

фрактометре ДРОН–3М с монохроматизированным CoK_α -излучением.

Энтальпию фазовых переходов вычисляли по формуле

$$\Delta H_{\text{эт}} = \frac{\Delta H_{\text{эт}} m_{\text{эт}} N_{\text{обр}}}{m_{\text{обр}} N_{\text{эт}}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{эт}}$ — энтальпия фазового перехода в эталоне, кДж/моль; $m_{\text{эт}}$, $m_{\text{обр}}$ — масса эталона и образца соответственно, г; $N_{\text{эт}}$, $N_{\text{обр}}$ — площади под пиком кривой дифференциального термического анализа эталона и образца соответственно.

Уравнение для расчета энергии активации по кривой дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) [6–8] имеет вид

$$\ln v_m = B - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

где v_m — скорость уменьшения массы исходного вещества (глубина кривой ДТГ), мг/мин; B — константа; E_a — энергия активации, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Из графика $\ln v_m$ — $1/T$ определяли значение энергии активации по формуле

$$E_a = 2,3Rk, \quad (3)$$

где k — тангенс угла наклона.

Для прямого исследования фазовых переходов использовали высокотемпературный дифрактометр Rigaku с монохроматизированным CuK_α -излучением. Съёмку проводили непосредственно в процессе ступенчатого нагрева в вакууме ($6,6 \cdot 10^{-3}$ Па). Образец помещали в алундовый тигель и устанавливали на молибденовый нагреватель.

Идентификацию фаз выполняли с помощью программы PHAN (база данных JCPDS), а количественный анализ — с использованием программы PHAN% (основанной на методе Ритвельда). Обе программы разработаны в НИТУ «МИСиС» [9, 10].

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования фазовых переходов и диссоциации карбоната бария на дериватографе в атмосфере аргона, CO_2 и на воздухе представлены на рис. 1. Исходная масса навески составляла 800 мг.

В результате проведенных экспериментов определены температурный интервал и энтальпия полиморфных превращений $\alpha \rightarrow \beta$ - и $\beta \rightarrow \gamma$ - BaCO_3 (табл. 1). Энтальпию фазовых переходов вычисляли по формуле (1). В качестве эталона для расчета энтальпии использовали порошок CaCO_3 , снятый в аналогичных условиях. Согласно справочным данным [11], энтальпия термического разложения карбоната кальция составляет $178,2$ кДж/моль.

Исследование в трех атмосферах показало, что переход $\alpha \rightarrow \beta$ в BaCO_3 имеет температурный макси-

Экспериментальные значения температурного интервала и энтальпии полиморфных превращений в BaCO_3 [Experimental Temperature Range and Enthalpy of Polymorphic Transformations in BaCO_3]

Атмосфера	Полиморфный переход	Экстремальные температуры на площади пика, °C	$N_{\text{обр}}, \text{с}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$
Аргон	$\alpha \rightarrow \beta$	779—804—832	—4000	16 ± 4
	$\beta \rightarrow \gamma$	923—967—981	—1050	4 ± 1
CO_2	$\alpha \rightarrow \beta$	768—806—832	—4545	18 ± 4
	$\beta \rightarrow \gamma$	960—972—984	—506	2 ± 1
Воздух	$\alpha \rightarrow \beta$	788—814—838	—4360	18 ± 4
	$\beta \rightarrow \gamma$	960—974—990	—700	3 ± 1

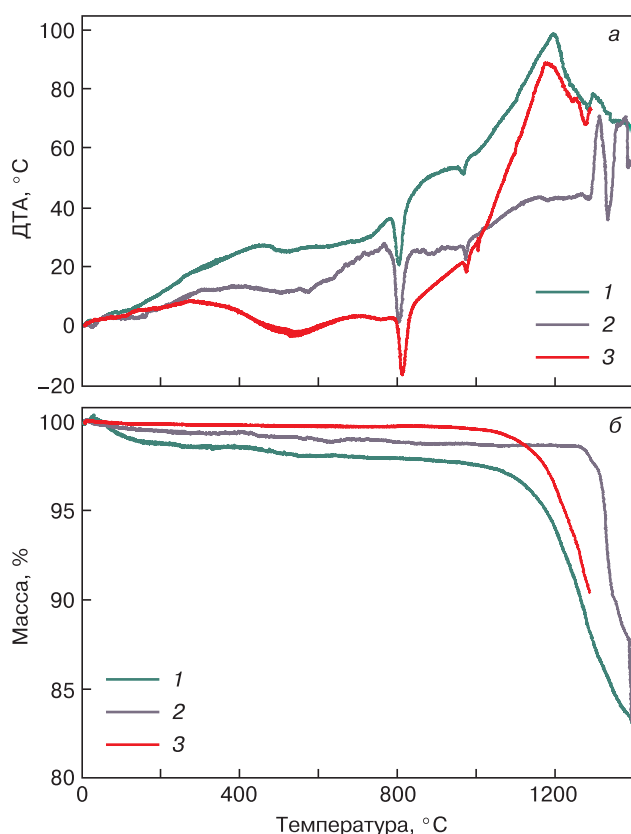


Рис. 1. Кривые ДТА (а) и ТГ (б):
1 — аргон; 2 — CO_2 ; 3 — воздух

Fig. 1. (a) Differential Thermal Analysis and (b) Thermogravimetry Curves:
(1) Argon, (2) CO_2 and (3) Air

мум при $(808 \pm 7)^\circ\text{C}$, $\beta \rightarrow \gamma$ в BaCO_3 — при температуре $(971 \pm 7)^\circ\text{C}$, что согласуется с литературными данными [12]. Необходимо заметить, что температура начала диссоциации BaCO_3 самая высокая в атмосфере CO_2 , в атмосфере аргона она ниже, чем в CO_2 , но несколько выше, чем на воздухе.

На дериватограммах, полученных в атмосфере аргона и на воздухе, можно заметить эндотермиче-

ский пик (см. рис. 1, а) при температуре несколько выше температуры фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ в BaCO_3 . Рентгенофазовый анализ показал, что в образце присутствует фаза $\alpha\text{-BaCO}_3$, а также наблюдается совершенствование кристаллической структуры.

По дериватограммам по формуле (3) были рассчитаны энергии активации диссоциации BaCO_3 для трех различных атмосфер (аргон, CO_2 , воздух). В исследованных атмосферах при температуре выше 1180°C (см. рис. 1, а) наблюдаются несколько эндотермических пиков. Первый из них на кривых ДТА характеризует начало процесса диссоциации BaCO_3 . Результаты представлены в табл. 2.

По данным расчетов, полученных другими авторами [13], значение энергии активации составляет: $225\text{—}283 \text{ кДж/моль}$. Если удаление газообразного продукта не является быстрым и полным, то повторная адсорбция CO_2 на BaO может привести к установлению равновесия внутри пор и каналов в слое продукта, что ведет к высоким значениям E_a .

По данным работы [14], диссоциация BaCO_3 происходит при 1400°C . В зависимости от давления CO_2 температура разложения BaCO_3 меняется от 550 до 900°C [15]. Возможно также протекание реакции рекарбонизации оксида бария.

Для интерпретации остальных эндотермических пиков проведены исследования методом рентгеновской дифрактометрии образцов, нагретых в дериватографе до температуры 1190 и 1290°C на воздухе, и затем охлажденных. По результатам съемок установлено, что в образцах присутствуют фазы BaCO_3 , BaO_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наличие фазы $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о формировании BaO . Также наблюдается спекание образующегося порошка и значительное увеличение объема, сопровождающееся разрывом тигля.

При нагреве в дериватографе до температуры 1290°C , по-видимому, начинается взаимодействие исследуемого образца с материалом тигля. После охлаждения образца установили, что он полностью провзаимодействовал с тиглем. Рентгенофазовый анализ внутренней части тигля показал наличие

Таблица 2

Значения энергии активации для трех атмосфер [Activation Energies for Three Atmospheres]

Атмосфера	Экспериментальные температуры начала диссоциации BaCO_3 , °C	Энергия активации, кДж/моль
Аргон	1196—1283—1296	153 ± 15
CO_2	1311—1335—1357	1111 ± 111
Воздух	1168—1275—1287	230 ± 23

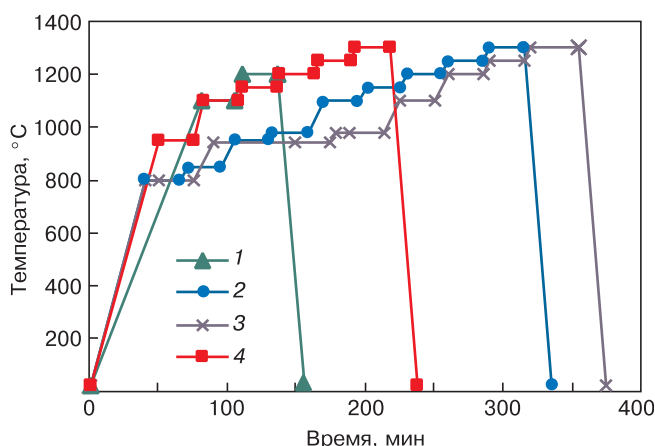


Рис. 2. Программа управления температурой экспериментов № 1–4 (1–4) для образцов BaCO_3

Fig. 2. Experimental Temperature Control for (1–4) BaCO_3 Specimens Nos. 1–4

единственной фазы — BaAl_2O_4 . Исследование взаимодействия BaO с Al_2O_3 очень важно при производстве оксидных катодов состава $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

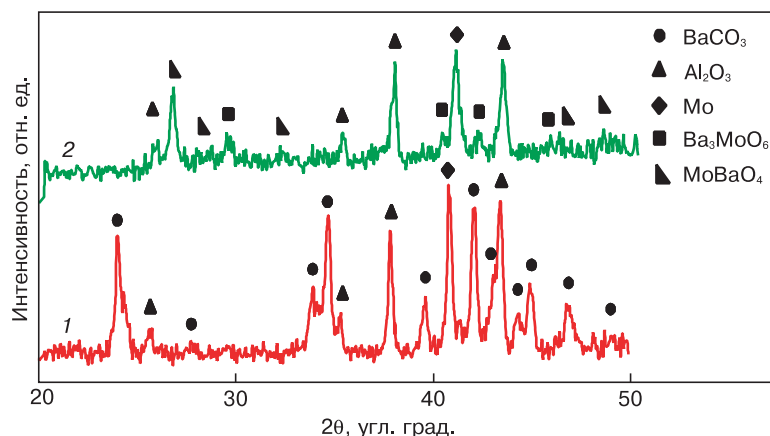


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы BaCO_3 полученные в высокотемпературном дифрактометре, и результаты РФА: 1 — исходный образец; 2 — образец после нагрева

Fig. 3. High-Temperature BaCO_3 X-Ray Diffraction Patterns and X-Ray Phase Analysis Data: (1) As-Grown Specimen and (2) As-Annealed Specimen

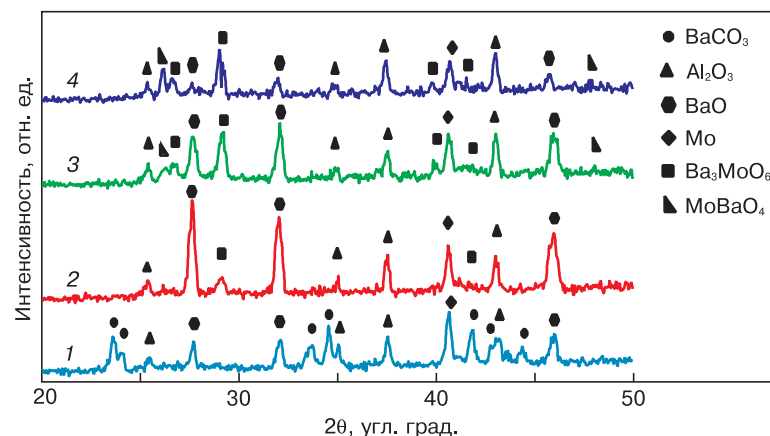


Рис. 4. РФА в процессе нагрева до температуры T , °C: 1 — 950; 2 — 1150; 3 — 1200; 4 — 1300

Fig. 4. X-Ray Phase Analysis During Heating to: (1) 950, (2) 1150, (3) 1200 and (4) 1300 °C

Исследование диссоциации BaCO_3 на высокотемпературном дифрактометре в вакууме. Для уточнения процессов, происходящих с карбонатом бария при нагреве в вакууме, проведена серия экспериментов, состоящая из четырех съемок на дифрактометре Rigaku с высокотемпературной приставкой. Температурно-временной режим экспериментов показан на рис. 2.

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы и результаты фазового анализа (РФА) образца до (кривая 1) и после (кривая 2) проведенного температурного эксперимента.

При температурах до 800–850 °C исходный фазовый состав не изменился (BaCO_3 — образец, Al_2O_3 — алундовый тигель, Mo — нагреватель). Фаза BaCO_3 сохранила исходную ромбическую структуру. При температуре выше 850–1000 °C начинается процесс декарбонизации с образованием фазы BaO (рис. 4, кривая 1). При температурах 1100–1200 °C BaCO_3 полностью разлагается, количество фазы BaO достигает своего максимума, образуется новая фаза Ba_3MoO_6 (см. рис. 4, кривые 2 и 3). При температуре 1200–1250 °C образуется новая фаза MoBaO_4 (см. рис. 4, кривые 3 и 4). При 1300 °C интенсивность пиков BaO уменьшается, а после охлаждения до 25 °C BaO практически исчезает. Таким образом, диссоциация BaCO_3 в вакууме начинается при 850–1000 °C. При нагреве с большим временем выдержки процесс перехода BaCO_3 в BaO замедляется (так, в эксперименте 1 карбонат бария полностью разложился при 1100 °C за 70 мин, эксперименте 2 — при 1150 °C за 200 мин, эксперименте 4 — при 1150 °C за 100 мин, эксперименте 3 — при 1200 °C за 270 мин) (см. рис. 3, кривая 2). Было обнаружено, что фазы Ba_3MoO_6 и MoBaO_4 образуются, несмотря на отсутствие прямого контакта порошка BaCO_3 с поверхностью нагревателя из Mo . Вероятно, эти фазы образуются из-за взаимодействия BaO с летучим оксидом MoO_3 (см. рис. 4). Исследование такого взаимодействия прямым методом высокотемпературного РФА является очень информативным, так как при производстве металлопористых оксидных катодов используют губчатый W , который обладает близкими свойствами с Mo .

Результаты количественного фазового анализа образца представлены на рис. 5. Количественные данные характеризуют кинетику фазовых переходов и наглядно показывают температурные интервалы существования различных фаз.

Определение процента выхода по массе продуктов реакции термической диссоциации карбоната бария осуществляли по данным дериватографического исследования

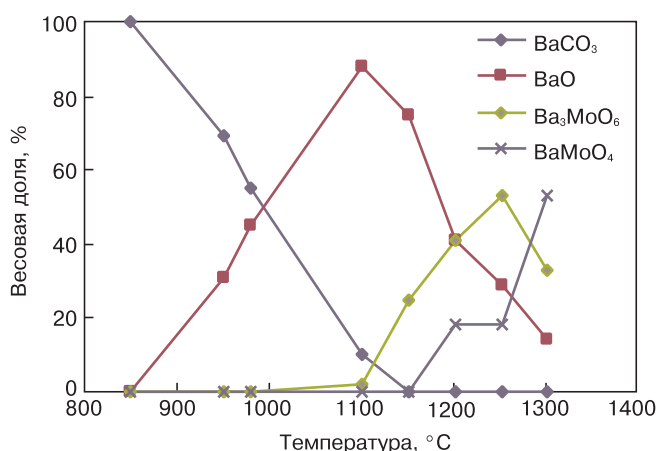


Рис. 5. Результаты полуколичественного РФА образцов BaCO₃
Fig. 5. Semi-Quantitative X-Ray Phase Analysis Data for the Specimens

в аргоне с помощью уравнения химической реакции по известной массе одного из участников реакции. Масса m исходного порошка карбоната бария при дериватографическом исследовании в аргоне составляла 0,82 г. Отсюда рассчитывали массы продуктов реакции: $m(\text{CO}_2) = 0,185$ г (22 вес. долей, %) и $m(\text{BaO}) = 0,643$ г (78 вес. долей, %).

В этом эксперименте при разложении BaCO₃ происходит убыль массы $m_{\text{уб}} = 0,18$ г (22 вес. долей, %) при температуре 1450 °C (см. рис. 1). Следовательно, вся убыль массы происходит за счет выделения углекислого газа. В работе [16] приведены данные о скорости испарения BaO. По мнению авторов работы [16], при температуре 1450 °C ее значение составляет $1,2 \cdot 10^{-3}$ кг/(м² · с). Однако в данном исследовании в соответствии с балансом масс подтвердить сублимацию BaO не удалось.

По данным рентгенодифрактометрического исследования в вакууме возможно также рассчитать степень разложения BaCO₃ при интересующей температуре.

**Сравнение значений весовых долей
для атмосфер аргона, и вакуума**
[Weight Fractions for Argon Atmosphere and Vacuum]

Температура, °C	Весовые доли, %					
	BaCO ₃		BaO		CO ₂	
	Вакуум	Аргон	Вакуум	Аргон	Вакуум	Аргон
800	100	99,9	0	0,1	—	0,0
850	100	99,7	0	0,2	—	0,1
940	100	99,0	0	0,8	—	0,2
950	69	98,9	31	0,9	—	0,2
980	54	98,5	45	1,2	—	0,3
1100	10	94,2	88	4,5	—	1,3

В вакууме разложение карбоната бария полностью происходит при температуре 1100 °C. При дальнейшем нагреве образца образуются молибдаты бария. Поэтому сравнение значений весовых долей BaCO₃, BaO, CO₂ для двух атмосфер (вакуум, аргон) целесообразнее проводить до этой температуры. Результаты исследования представлены в табл. 3.

Заключение

Экспериментально установлены температуры полиморфных превращений BaCO₃ для атмосферы аргона, CO₂, воздуха: α—β-переход — (808 ± 7) °C, β—γ-переход — (971 ± 7) °C. Показано, что полиморфные превращения в карбонате бария в трех атмосферах (CO₂, аргон, воздух) совпадают в пределах ошибки проведения эксперимента (±10 °C).

Установлено, что частичная диссоциация BaCO₃ (первая эндотермическая реакция) с образованием BaO в атмосфере CO₂ происходит при температуре (1335 ± 7) °C, в атмосфере аргона — (1283 ± 7) °C, на воздухе — (1275 ± 7) °C. При нагреве наблюдается спекание порошка. Стоит отметить, что при более высоких температурах идет вторая эндотермическая реакция, природу которой установить не удалось.

В вакууме из-за низкого парциального давления CO₂ не происходят полиморфные превращения BaCO₃, и он сохраняет исходную орторомбическую сингонию до полного разложения.

Обнаружено, что диссоциация BaCO₃ в вакууме начинается при 850—1000 °C. При нагреве с большим временем выдержки процесс перехода BaCO₃ в BaO замедляется.

Количество BaO в вакууме максимально при температуре 1100—1150 °C. Фаза Ba₃MoO₆ образуется при температуре 1100—1150 °C, фаза BaMoO₄ — при 1200—1250 °C.

Библиографический список

Таблица 3

1. Мельникова, И. П. Разработка технологических процессов изготовления катодных систем с улучшенными физико-техническими характеристиками для мощных электровакуумных приборов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Саратов, 2014. – 38 с.
2. Капустин, В. И. Скандатные катоды СВЧ-приборов: достижения и перспективы / В. И. Капустин, И. П. Ли // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2015. – № 2. – С. 124—136.
3. Дюбуа, Б. Ч. Современные эффективные катоды / Б. Ч. Дюбуа, А. П. Королёв // Электрон. техника. Сер. 1, СВЧ-техника. – 2011. – Вып. 1(508). – С. 5—24.
4. Марченко, В. Б. Современные катоды / В. Б. Марченко. – М.–Л.: Госэнергоиздат, 1958. – 34 с.
5. Полушин, Н. И. Сверхтвердые материалы. Рентгенографические, электронно-микроскопические и дериватографические методы исследования сверхтвердых материалов / Н. И. Полушин, И. Ю. Кучина, А. Л. Маслов. – М.: МИСиС, 2014. – 57 с.
6. Турукбаева, А. К. Определение энергии активации окислительной реакции (PЗЭ) методом дифференциально-термического анализа в программе DELPHI / А. К. Турукбаева // Сб. материалов V Междунар. науч.-практ. конф. «Научные исследования: от теории к практике». – Чебоксары, 2015. – С. 28—33.

7. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вязущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.
8. Пилюн, Г. О. Введение в теорию термического анализа / Г. О. Пилюн. – М.: Наука, 1964. – 233 с.
9. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгув. – М.: МИСиС, 2002. – 360 с.
10. Кучина, И. Ю. Исследование графитизации алмаза методом высокотемпературной дифрактометрии / И. Ю. Кучина, Н. И. Полушин, Н. Н. Степарева // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 7. – С. 24–26.

11. Герасимов, Я. И. Курс физической химии / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 624 с.
12. Леденцова, Н. Е. Электронная структура и технологии оксидно-никелевых катодных материалов / Н. Е. Леденцова. Дис. ... канд. техн. наук. – М., 2016. – 145 с.
13. Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
14. Ахметов, Т. Г. Химия и технология соединений бария / Т. Г. Ахметов. – М.: Химия, 1974. – 152 с.
15. Никонов, Б. П. Оксидный катод / Б. П. Никонов. – М.: Энергия, 1979. – 237 с.
16. Мойжес, Б. Я. Физические процессы в оксидном катоде / Б. Я. Мойжес. – М.: Наука, 1968. – 479 с.

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 4, pp. 285–290.

Experimental support of magnetron nickel oxide cathode fabrication process

Irina Yu. Kuchina¹ — Junior Researcher, Engineer (kuchinaira@ya.ru); **Nikolay I. Polushin**¹ — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (polushin@misiss.ru); **Elena S. Zakharova**¹ — Engineer (elenazakharova93@gmail.com); **Illarion P. Li**² — Cand. Sci. (Eng.), Scientific Supervisor of the Enterprise (ork@pluton.msk.ru); **Vladimir S. Petrov**² — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Engineer-Technologist (vsempetrov@yandex.ru); **Vladimir I. Kapustin**^{2,3} — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Specialist (kapustin@mirea.ru); **Natalya E. Ledentsova**^{2,4} — Leading Engineer-Technologist (2), Postgraduate Student (4) (NEKharitonova@mail.ru)

¹ **National University of Science and Technology «MISIS»,**
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

² **JSC «Pluton»,**
11 N. Syromiatnicheskaya Str., Moscow 105120, Russia

³ **Moscow Technological University (MIREA),**
78 Vernadsky Ave., Moscow 119454, Russia

⁴ **National Research University Higher School of Economics,**
20 Myasnitskaya Str., Moscow 101000, Russia

Abstract. This work is an experimental justification of the choice of temperature and time modes designed for the heat treatment of real magnetrons, the end result of which is the initial decomposition of barium carbonate to barium oxide. We have experimentally determined the temperatures of polymorphic transitions in barium carbonate and the temperature of barium carbonate dissociation in different atmospheres, i.e. air, argon, carbon dioxide and in vacuum, for physical modeling of processes occurring in pumped magnetrons. We have determined the phase composition of the test barium carbonate specimen at room temperature by X-ray phase analysis (XPA) on a diffractometer before and after heating and experimentally investigated the effect of temperature and time of isothermal exposure on the phase composition on a high temperature diffractometer. We have studies the chemical and physicochemical processes occurring in the samples during heating using a derivatograph. We have calculated the enthalpy of the polymorphic transitions and the activation energy of dissociation. We have presented quantitative data characterizing the kinetics of phase transitions for various heat treatment modes and demonstrated the temperature existence ranges of different phases. We have established that reducing the heating rate and increasing the time of heating interruptions slow down the process of BaCO₃ to BaO transition. We have established that sintering of the powder occurs during heating of barium carbonate.

Keywords: oxide cathodes, barium oxide, dissociation of barium carbonate, polymorphic transitions in BaCO₃

References

1. Melnikova I. P. *Razrabotka tehnologicheskikh processov izgotovleniya katodnih sistem s uluchshennimi fiziko-tehnicheskimi harakteristikami dlya moschnih elektrovakuumnih priborov*: avtoref. diss. ... d-ra tehn. nauk. [Development of technological processes of manufacture of the cathode system with improved physical and

technical characteristics of powerful vacuum devices: avtoref. diss. ... Dr. Tech. Sci.]. Saratov, 2014. 38 p. (In Russ.)

2. Kapustin V. I., Li I. P. Scandate cathode microwave devices: achievements and prospects. *Elektronika: nauka, tehnologiya, biznes*. 2015, no. 2. pp. 124–136. (In Russ.)

3. Djubua B. Ch., Korolev A. N. Modern effective cathodes (To the history of their creation in FSUE «RPC «Istok»). *Elektronnaya tekhnika. Ser. 1, SVCh-tehnika = Electronic engineering. Ser. 1. Microwave Engineering*. 2011, no. 1. pp. 5–24. (In Russ.)

4. Marchenko V. B. *Sovremenie katodi* [Modern cathodes]. Moscow; Leningrad: Gosenergoizdat, 1958. 34 p. (In Russ.)

5. Polushin N. I., Kuchina I. Yu., Maslov A. L. *Sverhtverdie materialy. Rentgenograficheskie, elektronno-mikroskopicheskie i derivatograficheskie metody issledovaniya sverhtverdykh materialov* [Superhard materials. X-ray diffraction, electron microscopic methods and derivative-graphic studies of superhard materials.]. Moscow: MISIS, 2014. 57 p. (In Russ.)

6. Turukbaeva A. K. Determination of the activation energy for the oxalate neodymium (RE) method differential analysis in the DELPHI program. *Sbornik materialov V Mejdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferencii Nauchnie issledovaniya: ot teorii k praktike*. Cheboksary, 2015, pp. 28–33. (In Russ.)

7. Gorshkov V. S., Timashev V. V., Savel'ev V. G. *Metody fiziko-himicheskogo analiza vyazhushchih veshchestv* [Methods of physicochemical analysis of binding agents]. Moscow: Vysshaya shkola, 1981. 335 p. (In Russ.)

8. Piloyan G. O. *Vvedenie v teoriyu termicheskogo analiza* [Introduction to the theory of thermal analysis]. Moscow: Nauka, 1964. 233 p. (In Russ.)

9. Gorelik S. S., Skakov Y. A., Rastorguev L. N. *Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: MISIS, 2002. 360 p. (In Russ.)

10. Kuchina I. Yu., Polushin N. I., Stepareva N. N. Research graphitization of diamond using high-temperature diffraction. *Izvestiya visshih uchebnykh zavedenii. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2013, vol. 56, no. 7, pp. 24–26. (In Russ.)

11. Gerasimov Ya. I., Dreving V. P., Eremine E. N., Kiselev A. V., Lebedev V. P., Panchenkov G. M., Shlygin A. I. *Kurs fizicheskoy himii* [Course in physical chemistry]. Moscow: Khimiya, 1973. Vol. 2, 624 p. (In Russ.)

12. Ledentsova N. E. *Elektronnaya struktura i tehnologii oksidno-nikelevykh katodnykh materialov*: diss. ... kand. tehn. nauk [Electronic structure and technology of oxide-nickel cathode materials: diss. ... cand. tech. sci.]. Moscow, 2016. 145 p. (In Russ.)

13. Braun M., Dollimore D., Galway A. *Reakcii tverdykh tel* [Reactions of Solids]. Moscow: Mir, 1983. 360 p. (In Russ.)

14. Ahmetov T. G. *Himiya i tekhnologiya soedinenij bariya* [Chemistry and technology of compounds of barium]. Moscow: Khimiya, 1974. 152 p. (In Russ.)

15. Nikonov B. P. *Oksidnyy katod* [Oxide cathode]. Moscow: Energiya, 1979. 237 p. (In Russ.)

16. Moizhes B. Ya. *Fizicheskie processy v oksidnom katode* [Physical processes in oxide cathode]. Moscow: Nauka, 1968. 479 p. (In Russ.)

Received November 13, 2015

УДК 621.315.592

РАДИАЦИОННО–ИНДУЦИРОВАННАЯ ДЕГРАДАЦИЯ КМОП–ОПЕРАЦИОННЫХ УСИЛИТЕЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МОЩНОСТИ ДОЗЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

© 2015 г. К. И. Таперо^{1,2}, А. С. Петров¹, В. Н. Улимов¹¹ФГУП «Научно–исследовательский институт приборов»,
промзона Тураево, стр. 8, Лыткарино, Московская обл., 140080, Россия²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Исследована деградация КМОП–операционных усилителей с биполярным и КМОП–входным каскадом при облучении с различными значениями мощности дозы и температуры. Показано, что такие микросхемы могут быть подвержены как повышенной чувствительности к низкоинтенсивному облучению, так и зависящим от времени эффектам. При исследованиях операционных усилителей, содержащих только КМОП–элементы, выявлены некоторые особенности, присущие радиационному отклику изделий биполярной технологии, например усиление деградации при увеличении температуры облучения. Это не типично для большинства изделий КМОП–технологии. На основе полученных результатов показано, что методы радиационных испытаний приборов и микросхем, содержащих как биполярные, так и КМОП– или МОП–элементы, должны объединять существующие подходы к испытаниям МОП– и биполярных приборов.

Установлено, что при измерении в процессе испытаний входного тока операционных усилителей с КМОП–входным каскадом необходимо учитывать влияние ионизационного тока, генерируемого при облучении. Этот ток может быть оценен как разность значений входного тока, измеренных в процессе облучения и сразу же после прерывания облучения.

Ключевые слова: операционные усилители, дозовые ионизационные эффекты, эффекты низкоинтенсивного облучения.

Введение

Облучение при низкой мощности дозы может вызвать отклик исследуемых приборов и интегральных схем, существенно отличный от полученного при высокой мощности дозы. Существуют два вида эффектов низкоинтенсивного облучения: истинные эффекты мощности дозы (**TDRE** — *true dose rate effects*) и зависящие от времени эффекты (**TDE** — *time-dependent effects*). Понятие TDE подразумевает, что степень деградации по окончании длительного низкоинтенсивного облучения приблизительно совпадает со степенью деградации при высокоинтенсивном облучении до того же уровня дозы с последующим отжигом при комнатной температуре, если при этом суммарное время высокоинтенсивного облучения и отжига совпадает с длительностью низкоинтенсивного облучения. Понятие TDRE подразумевает, что степень деградации по окончании длительного низкоинтенсивного облучения отличается от степени деградации при высокоинтенсивном облучении до того же уровня дозы с последующим отжигом при комнатной температуре, если при этом сум-

марное время высокоинтенсивного облучения и отжига совпадает с длительностью низкоинтенсивного облучения. Аналоговые биполярные приборы и микросхемы могут быть чувствительны к TDRE [1–8]. Это проявляется в повышенной чувствительности к воздействию низкоинтенсивного ионизирующего излучения (**ELDRS** — *enhanced low dose rate sensitivity*). В свою очередь, TDE присущи, как правило, МОП– и КМОП–приборам [1, 9–13].

Для моделирования TDE в МОП– и КМОП–приборах успешно применяют высокоинтенсивное облучение с последующим высокотемпературным отжигом (или отжигом при комнатной температуре). В случае биполярных приборов, подверженных ELDRS, радиационные испытания обычно проводят при мощности дозы $\leq 0,01$ рад(Si)/с. Также могут применять различные виды ускоренных испытаний, например облучение при высокой интенсивности и повышенной температуре (как правило, 100 °C).

Цель работы — исследование деградации аналоговых приборов, содержащих как биполярные, так и КМОП–элементы, и сравнение ее

с деградацией аналогичных приборов, содержащих только КМОП–элементы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований были выбраны КМОП–операционные усилители с входными напряжениями, соответствующими полному диапазону напряжения питания, с биполярным (TLV2451CP) и КМОП– (TLV2471CP) входным каскадами. Производитель — Texas Instruments. На рис. 1 [14] представлены упрощенные схемы входных каскадов исследованных операционных усилителей.

Результаты и их обсуждение

Операционные усилители TLV2451CP (биполярный входной каскад) облучали гамма–квантами ^{60}Co при комнатной температуре ($25 \pm 5^\circ\text{C}$) и мощности дозы 0,01, 7,8, 11,2 и 15,7 рад(Si)/с. При мощности дозы 7,8 рад(Si)/с эти приборы также облучали при температуре 70, 85 и 100°C . После облучения дозой 2 и 4 крад(Si) проводили отжиг при комнатной температуре. Кроме того, после облучения дозой 6 крад(Si) проводили отжиг при повышенной температуре 70°C в течение 168 ч.

В предыдущих исследованиях [15] было показано, что значение напряжения смещения нуля усилителей TLV2451CP превышает допустимый уровень при облучении дозой порядка 337 крад(Si). Тогда как для входного тока смещения это происходит при существенно меньших дозах — порядка 5 крад(Si). Следовательно, можно сделать вывод, что входной ток смещения следует рассматривать как наиболее критичный параметр, отображающий деградацию исследуемых операционных усилителей при облучении. По этой причине в дальнейших исследованиях данный параметр рассматривали как информативный.

На рис. 2 показаны дозовые зависимости изменения входного тока смещения ΔI_b , полученные при мощности дозы 7,8 рад(Si)/с и различных температурах при облучении. Из рис. 2 видно, что степень деградации исследованных операционных усилителей увеличивается с температурой облучения. Такое поведение присуще биполярным линейным микросхемам, чувствительным к эффекту ELDRS [1—3, 8, 16—22]. На рис. 2 также для сравнения показана дозовая зависимость ΔI_b для облучения при мощности дозы 0,01 рад(Si)/с и комнатной температуре. Видно, что облучение при 7,8 рад(Si)/с и 100°C дает уровень деградации, близкий к случаю облучения при 0,01 рад(Si)/с и комнатной температуре. Однако, в соответствии с техническим описанием, максимальная рабочая температура для данных приборов составляет 70°C . Выдержка их при температуре 100°C , превышающей максимальную допустимую температуру, может привести к отказу исследуемого прибо-

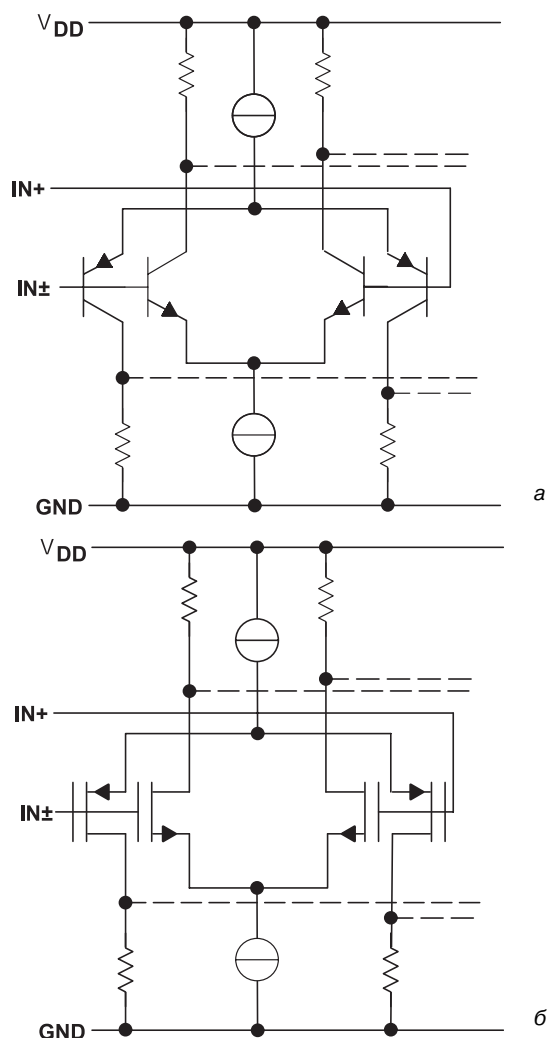


Рис. 1. Схемы биполярного (TLV2451CP) (а) и КМОП– (TLV2471CP) (б) входного каскадов исследованных операционных усилителей

Fig. 1. Schematics of (a) Bipolar (TLV2451CP) and (б) CMOS (TLV2471CP) Input Cascades of the Operational Amplifiers

ра, не связанному с радиационно–индуцированными процессами. В частности, в настоящей работе после выдержки при температуре 100°C наблюдали отказ по значению напряжения смещения нуля.

На рис. 3 представлены дозовые зависимости изменения входного тока смещения, полученные при разных значениях мощности дозы. Из рис. 3 видно, что степень деградации исследованных приборов возрастает при уменьшении мощности дозы, что также свойственно линейным биполярным микросхемам. В случае МОП–приборов такое поведение может наблюдаться, когда основной вклад в деградацию приборов при облучении дают процессы встраивания поверхностных состояний [1, 9, 11, 13, 15].

На рис. 4 представлено сравнение деградации приборов при облучении с мощностью дозы 0,01 рад(Si)/с при комнатной температуре с деградацией при облучении с мощностью дозы 11,2 рад(Si)/с и последующим отжигом при комнатной температуре. Отжиг проводили после облучения дозой 2 и 4 крад(Si). Суммарное время облучения

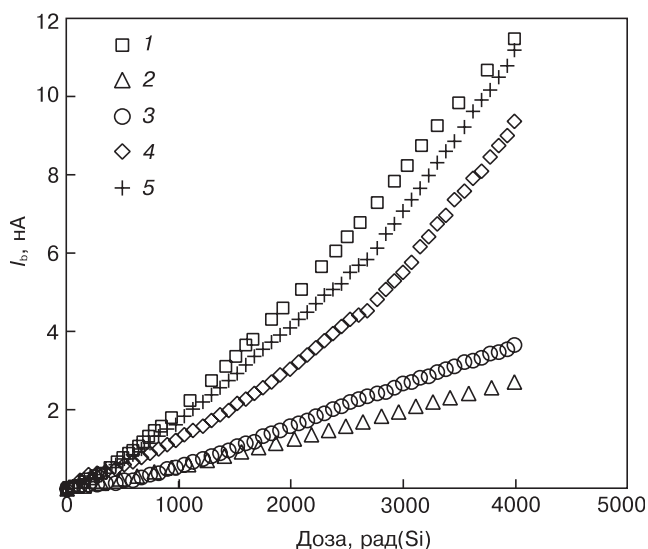


Рис. 2. Дозовые зависимости изменения входного тока смещения операционного усилителя TLV2451CP при мощности дозы 0,01 (1) и 7,8 (2—5) рад (Si)/с в зависимости от температуры облучения T , °C: 1, 2 — 25; 3 — 70; 4 — 85; 5 — 100

Fig. 2. Dose Functions of Input Bias Current of TLV2451CP Operational Amplifier at Doses of (1) 0.01 and (2—5) 7.8 rad(Si)/s for Different Irradiation Temperatures, °C: (1 and 2) 25; (3) 70; (4) 85; (5) 100

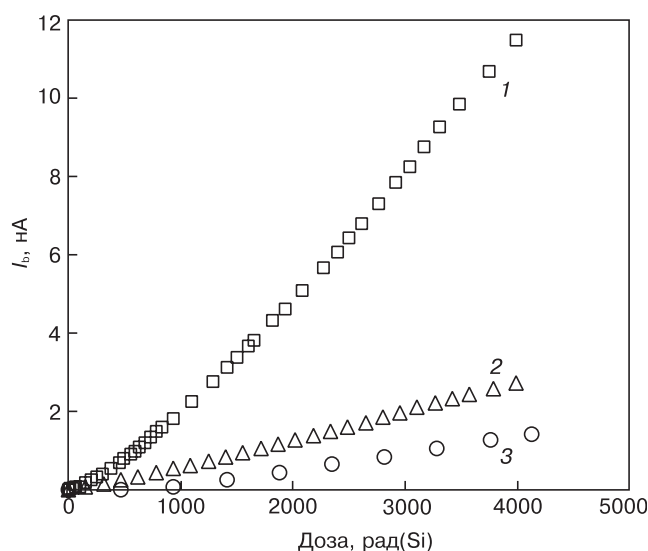


Рис. 3. Дозовые зависимости изменения входного тока смещения операционного усилителя TLV2451CP в зависимости от мощности дозы при облучении: 1 — 0, 01 рад (Si)/с; 2 — 7,8; 3 — 15,7

Fig. 3. Dose Functions of Input Bias Current of TLV2451CP Operational Amplifier for Irradiation Doses: (1) 0.01 rad (Si)/s; (2) 7.8; (3) 15.7

при 11,2 рад(Si)/с и последующего отжига было равно времени облучения при 0,01 рад(Si) до соответствующих уровней поглощенной дозы.

Представленные на рис. 4 результаты свидетельствуют о том, что TDE определенно вносят значительный вклад в повышенную деградацию исследуемых приборов, наблюдающуюся при низкоинтенсивном облучении. Повышенная чувствительность исследуемых приборов к низкоинтенсивному облучению не может определяться только TDE,

поскольку облучение при 0,01 рад(Si)/с приводит к более высокому уровню деградации, чем в случае облучения при высокой интенсивности с последующим отжигом при комнатной или повышенной температуре. Аналогичные результаты были получены при облучении операционных усилителей TLV2451CP при мощности дозы 15,7 рад(Si)/с до уровня поглощенной дозы 6 крад(Si) с последующим отжигом при 70 °C в течение 168 ч. Таким образом, можно заключить, что исследованные операционные усилители чувствительны как к TDE, так и к TDRE.

Операционные усилители TLV2471CP (КМОП-каскад на входе) облучали гамма-квантами ^{60}Co при комнатной температуре (25 ± 5 °C) и мощности дозы 0,01, 1,4, 9,7 и 62,7 рад(Si)/с. При мощности дозы 9,7 рад(Si)/с эти приборы также облучали при температуре 70, 85 и 100 °C. После облучения дозой 2 и 4 крад(Si) проводили отжиг при комнатной температуре. Отжиг при повышенной температуре для этих приборов не проводили.

На рис. 5, а представлены дозовые зависимости изменения входного тока смещения, полученные при разных значениях мощности дозы и комнатной температуре. Изменения входного тока смещения максимальны при облучении с наибольшей мощностью дозы — 62,7 рад(Si)/с (см. рис. 5, а). Такая картина обычно наблюдается, когда исследуемые приборы чувствительны к TDE. При этом основной вклад в деградацию дают процессы встраивания заряда в диэлектриках. На рис. 5, б представлены результаты, которые более присущи изделиям, подверженным эффекту ELDRS, наблюдаемому обычно в биполярных приборах. На рис. 5, б показаны дозовые зависимости изменения входного тока смещения, по-

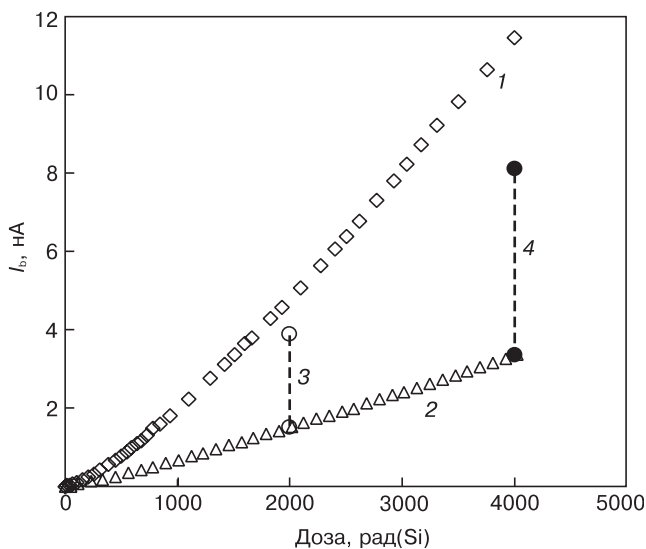


Рис. 4. Дозовые зависимости изменения входного тока смещения операционного усилителя TLV2451CP при разных значениях мощности дозы и отжиге при 25 °C: 1 — 0, 01 рад (Si)/с; 2 — 11,2; 3 — 2000; 4 — 4000

Fig. 4. Dose Functions of Input Bias Current of TLV2451CP Operational Amplifier for Different Dose Power and Annealing at 25°C: (1) 0.01 rad (Si)/s; (2) 11.2; (3) 2000; (4) 4000

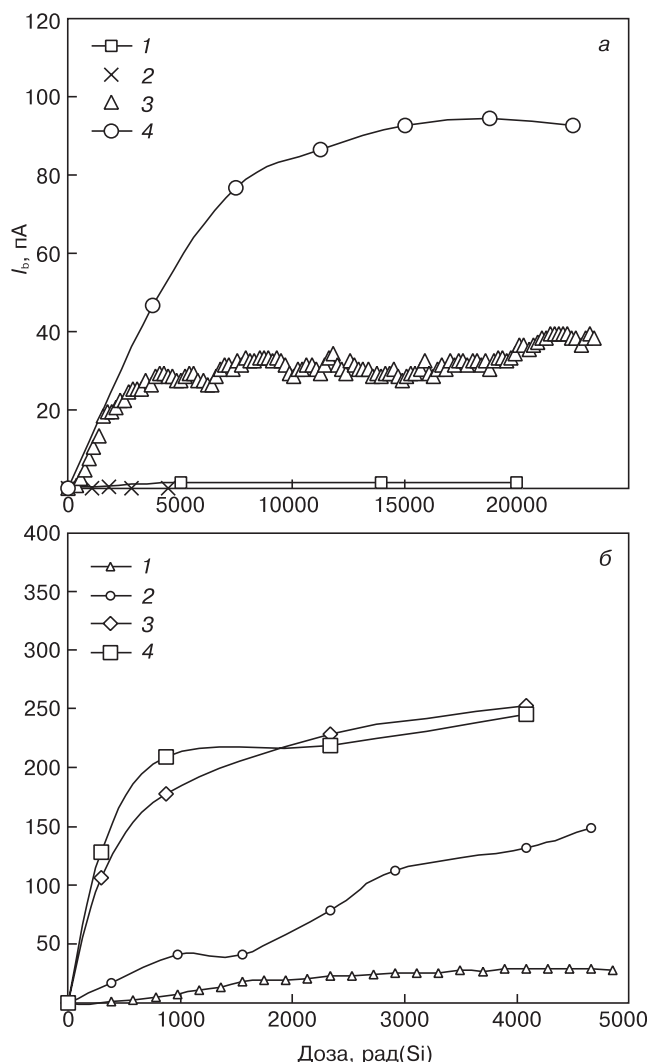


Рис. 5. Дозовые зависимости изменения входного тока смещения операционного усилителя TLV2471CP в зависимости от мощности дозы при облучении (а) и температуры облучения (б):
а: 1 — 0,01 рад (Si)/с; 2 — 1,4; 3 — 9,7; 4 — 62,7;
б: 1 — 25 °C; 2 — 70; 3 — 85; 4 — 100

Fig. 5. Dose Functions of Input Bias Current of TLV2471CP Operational Amplifier for Different (a) Irradiation Dose Power and (b) Irradiation Temperature:
а: (1) 0.01 rad (Si)/s; (2) 1.4; (3) 9.7; (4) — 62.7;
б: (1) 25; (2) 70; (3) 85; (4) 100 °C

лученные при мощности дозы 9,7 рад(Si)/с и различных температурах при облучении. Из рис. 5, б видно, что деградация исследуемых приборов возрастает с температурой облучения.

Отжиг при комнатной температуре, проведенный для TLV2471CP после накопленной дозы в 2 и 4 крад(Si), показал, что дополнительной деградации во время отжига не происходит, в отличие от результатов, полученных для TLV2451CP (см. рис. 4). Значения входного тока очень быстро релаксируют до начальных значений, измеренных до облучения. Возможно, это обусловлено низким уровнем деградации TLV2471CP при облучении с мощностью дозы 9,7 рад(Si)/с до уровня не более 4 крад(Si).

Для правильной оценки и интерпретации результатов, полученных при облучении операцион-

ных усилителей TLV2471CP, необходимо учитывать, что входные токи данных приборов определяются токами затвора входных МОП-транзисторов (см. рис. 1, б). Следовательно, необходимо исключить из общего измеренного при облучении тока величину генерированного гамма-излучением ионизационного тока (Результаты на рис. 5 представлены уже с учетом исключения вклада ионизационных токов.) На рис. 6 показаны результаты оценки ионизационного тока для различных условий облучения. Представленные значения получены как разность значений входного тока смещения, измеренных в процессе облучения и сразу же после прерывания облучения. Из рис. 6 видно, что ионизационный ток возрастает с увеличением мощности дозы и температуры облучения и практически не меняется во всем исследованном диапазоне доз.

Представленные выше результаты свидетельствуют о том, что исследованные приборы чувствительны как к ELDRS, так и к TDE. Следовательно, при проведении радиационных испытаний с учетом эффектов низкоинтенсивного облучения необходимо объединить существующие подходы к испытаниям МОП- и биполярных приборов. Например, можно использовать широко распространенный подход к моделированию TDE (последовательные операции облучения и отжига), дополнив их процедурами, применяемыми при испытаниях биполярных приборов. В частности, можно использовать облучение при максимальных рабочих температурах и мощности дозы 1—10 рад(Si)/с или облучение при комнатной температуре и мощности дозы не более 0,01 рад(Si)/с. После этого провести отжиг в течение 168 ч при 100 °C (или при максимальной рабочей температуре). Облучение при повышенной температуре

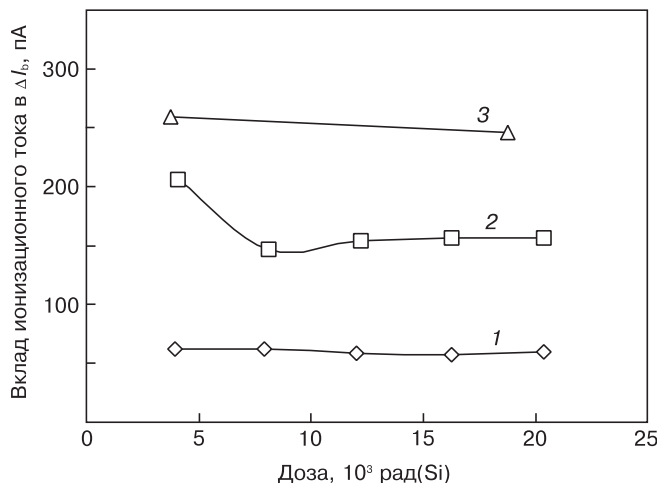


Рис. 6. Вклад ионизационного тока во входной ток смещения операционного усилителя TLV2471CP в зависимости от дозы облучения:
1 — 9,7 рад (Si)/с, 25 °C; 2 — 9,7 рад (Si)/с, 100 °C;
3 — 62,7 рад (Si)/с, 25 °C

Fig. 6. Effect of Radiation Current on Input Bias Current of TLV2471CP Operational Amplifier for Different Irradiation Doses:
(1) 9.7 rad (Si)/s, 25 °C; (2) 9.7 rad (Si)/s, 100 °C; (3) 62.7 rad (Si)/s, 25 °C

выглядит предпочтительней, поскольку оно менее трудозатратное, особенно в случаях, когда требуется достижение высоких уровней дозы. Однако предлагаемые методы требуют дополнительной проверки на других типах аналогичных изделий.

Следует отметить, что механизм деградации входного тока смещения операционных усилителей с биполярным входным каскадом отличается от механизма для случая КМОП–входного каскада. В первом случае рост входного тока смещения определяется увеличением базового тока входных биполярных транзисторов, что обычно приписывается радиационно–индуцированному встраиванию поверхностных состояний. В случае КМОП–входного каскада входные токи определяются токами затвора входных МОП–транзисторов, и рост этих токов уже нельзя объяснить процессом встраивания поверхностных состояний. В этом случае в качестве одной из возможных причин деградации может рассматриваться возникновение радиационно–индуцированного тока утечки [9, 21–24]. Однако данное предположение требует дальнейшего исследования.

Заключение

Установлено, что исследуемые приборы чувствительны как к ELDRS, так и к TDE. Более того, некоторые особенности, присущие TDRE (например, усиление деградации при увеличении температуры облучения), обнаружены при исследованиях операционных усилителей TLV2471CP, содержащих только КМОП–элементы. Следовательно, методы испытаний таких изделий с учетом эффектов низкоинтенсивного облучения могут быть получены путем комбинирования процедур испытаний для изделий КМОП– и биполярной технологии. Очевидно, что это требует дополнительных исследований.

Показано, что механизм деградации входного тока смещения операционных усилителей с биполярным входным каскадом отличается от механизма деградации для случая КМОП–входного каскада. Кроме того, при радиационных испытаниях операционных усилителей с КМОП–входным каскадом необходимо учитывать образование ионизационного тока при облучении. Этот ток может быть определен как разность значений входного тока смещения, измеренных в процессе облучения и сразу же после прерывания облучения.

Библиографический список

1. Pease, R. L. ELDRS in bipolar linear circuits: a review / R. L. Pease, R. D. Schrimpf, D. M. Fleetwood // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2009. – V. 56, N 4. – P. 1894–1908.
2. Shaneyfelt, M. R. Thermal-stress effects and enhanced low dose rate sensitivity in linear bipolar ICs / M. R. Shaneyfelt, J. R. Schwank, J. R. Witzak, D. M. Fleetwood, R. L. Pease, P. S. Winokur, L. C. Riewe, G. L. Hash // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2000. – V. 47, N 6. – P. 2539–2545.
3. Schrimpf, R. D. Physics and hardness assurance for bipolar technologies / R. D. Schrimpf // 2001 IEEE NSREC Short Course Notes. – 2001. – P. IV-1–IV-67.

4. McClure, S. Dependence of total dose response of bipolar linear microcircuits on applied dose rate / S. McClure, R. L. Pease, W. Will, G. Perry // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1994. – V. 41, N 6. – P. 2544–2549.
5. Johnston, A. H. Total dose effects in conventional bipolar transistors and linear integrated circuits / A. H. Johnston, G. M. Swift, B. G. Rax // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1994. – V. 41, N 6. – P. 2427–2436.
6. Beaucour, J. T. Total dose effects on negative voltage regulator / J. T. Beaucour, T. Carriere, A. Gach, D. Laxague // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1994. – V. 41, N 6. – P. 2420–2426.
7. Chen, X. J. Modeling the dose rate response and the effects of hydrogen in bipolar technologies / X. J. Chen, H. J. Barnaby, P. Adell, R. L. Pease, B. Vermeire, K. E. Holbert // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2009. – V. 56, N 6. – P. 3196–3202.
8. Tapero, K. I. Comparison of irradiation at low dose rate and irradiation at elevated temperature to reveal ELDRS in bipolar linear circuits / K. I. Tapero, A. S. Petrov, P. A. Chubunov, V. N. Ulimov, V. S. Anashin // 15th Europ. Conf. on Radiation and its Effects on Components and Systems (RADECS). – 2015. – P. 1–5. DOI: 10.1109/RADECS.2015.7365593
9. Schwank, J. R. Total dose effects in MOS devices / J. R. Schwank // IEEE NSREC Short Course Notes. – 2002. – P. III-1–III-123.
10. Fleetwood, D. M. Using laboratory X-ray and Co-60 irradiations to predict CMOS device response in strategic and space environments / D. M. Fleetwood, P. S. Winokur, J. R. Schwank // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1988. – V. 35, N 6. – P. 1497–1505.
11. Schwank, J. R. Physical mechanisms contributing to device rebound / J. R. Schwank, P. S. Winokur, P. J. McWhorter, F. W. Sexton, P. V. Dressendorfer, D. C. Turpin // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1984. – V. 31, N 6. – P. 1434–1438.
12. Lelis, A. J. Reversibility of trapped hole annealing / A. J. Lelis, H. E. Boesch, T. R. Oldham, F. B. McLean // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1988. – V. 35, N 6. – P. 1186–1191.
13. Lelis, A. J. Response of interface traps during high-temperature anneals / A. J. Lelis, T. R. Oldham, W. M. DeLancey // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1991. – V. 38, N 6. – P. 1590–1597.
14. Hahn, A. Application of rail-to-rail operational amplifiers / A. Hahn // Application report SLOA039A. – 1999. URL: <http://www.ti.com/lit/an/sloa039a/sloa039a.pdf>
15. Petrov, A. S. Influence of temperature and dose rate on the degradation of BiCMOS operational amplifiers during total ionizing dose testing / A. S. Petrov, K. I. Tapero, V. N. Ulimov // Microelectronics Reliability. – 2014. – V. 54. – P. 1745–1748.
16. Witzak, S. C. Accelerated tests for simulating low dose rate gain degradation of lateral and substrate pnp bipolar junction transistors / S. C. Witzak, R. D. Schrimpf, K. F. Galloway, D. M. Fleetwood, R. L. Pease, J. M. Puhl, D. M. Schmidt, W. E. Combs, J. S. Suehle // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1996. – V. 43, N 6. – P. 3151–3160.
17. Witzak, S. C. Hardness assurance testing of bipolar junction transistors at elevated irradiation temperatures / S. C. Witzak, R. D. Schrimpf, D. M. Fleetwood, K. F. Galloway, R. C. Lacoe, D. C. Mayer, J. M. Puhl, R. L. Pease, J. S. Suehle // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1997. – V. 44, N 6. – P. 1989–2000.
18. Романенко, А. А. Влияние ионизирующего излучения низкой интенсивности на биполярные изделия электронной техники / А. А. Романенко // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. – 2002. – Вып. 4. – С. 121–132.
19. Петров, А. С. Применение испытательного стенда контроля стойкости электронной компонентной базы для испытаний биполярных операционных усилителей / А. С. Петров, М. С. Петров, К. И. Таперо, В. Н. Улимов, О. В. Мещуров, А. А. Романенко, В. С. Анашин, П. А. Чубунов // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. – 2013. – Вып. 1. – С. 14–17.
20. Таперо, К. И. Особенности радиационных испытаний аналоговых биполярных микросхем с учетом эффекта ELDRS / К. И. Таперо, А. С. Петров, В. Н. Улимов, А. М. Членов // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. – 2013. – Вып. 4. – С. 5–10.
21. Таперо, К. И. Радиационные эффекты в кремниевых интегральных схемах космического применения / К. И. Таперо, В. Н. Улимов, А. М. Членов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 304 с.
22. Таперо, К. И. Основы радиационной стойкости изделий электронной техники: радиационные эффекты в изделиях

электронной техники / К. И. Таперо, С. И. Диденко. – М.: Изд. дом МИСиС, 2013. – 349 с.

23. Scarpa, A. Ionizing radiation induced leakage current on ultra-thin gate oxides / A. Scarpa, A. Paccagnella, F. Montera, G. Ghibaud, G. Pananakakis, G. Ghidini, P. G. Fuochi // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 1997. – V. 44, N 6. – P. 1818–1825.

Nucl. Sci. – 1997. – V. 44, N 6. – P. 1818–1825.

24. Ceschia, M. Radiation induced leakage current and stress induced leakage current in ultra-thin gate oxides / M. Ceschia, A. Paccagnella, A. Cester, A. Scarpa, G. Ghidini // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 1998. – V. 45, N 6. – P. 2375–2382.

Статья поступила в редакцию 1 декабря 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 4, pp. 291–296.

Radiation induced degradation of CMOS operational amplifiers at different dose rates and temperatures

Konstatntin I. Tapero^{1,2} — Cand. Sci. (Phys.–Math.) (1), Associate Professor (2) (tapero@bk.ru); A. S. Petrov² — Senior Engineer; Viktor N. Ulimov² — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director.

¹ Research Institute of Scientific Instruments,
8 Turayev, Lytkarino, Moscow region 140080, Russia

² National University of Science and Technology «MISIS»,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

Abstract. The degradation of CMOS operational amplifiers with bipolar and CMOS input stages under irradiation at different dose rates and temperatures has been investigated. We show that such circuits can be susceptible to enhanced low dose rate and temporal degradation. Moreover, some features inherent to radiation response of bipolar devices have been revealed in operational amplifiers which contained CMOS elements only, for example, an increase in degradation with the temperature applied during irradiation. This is not typical for most CMOS devices. Our results suggest that the test procedures for devices and integrated circuits containing bipolar and CMOS elements should combine existing test approaches developed for the radiation testing of bipolar and CMOS devices. We have also shown that ionizing current generated by irradiation can affect the input current of operational amplifiers with CMOS input stages as measured during testing. This current can be estimated as the difference between input currents measured during irradiation and immediately after an interruption of irradiation.

Keywords: operational amplifiers, total ionizing dose effects, low dose rate effects

References

1. Pease R. L., Schrimpf R. D., Fleetwood D. M. ELDRS in bipolar linear circuits: a review. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2009, vol. 56, no. 4, pp. 1894–1908.
2. Shaneyfelt M. R., Schwank J. R., Witczak J. R., Fleetwood D. M., Pease R. L., Winokur P. S., Riewe L. C., Hash G. L. Thermal-stress effects and enhanced low dose rate sensitivity in linear bipolar ICs. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2000, vol. 47, no. 6, pp. 2539–2545.
3. Schrimpf R. D. Physics and hardness assurance for bipolar technologies. 2001 *IEEE NSREC Short Course Notes*. 2001, pp. IV–1–IV–67.
4. McClure S., Pease R. L., Will W., Perry G. Dependence of total dose response of bipolar linear microcircuits on applied dose rate. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1994, vol. 41, no. 6, pp. 2544–2549.
5. Johnston A. H., Swift G. M., Rax B. G. Total dose effects in conventional bipolar transistors and linear integrated circuits. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1994, vol. 41, no. 6, pp. 2427–2436.
6. Beaucour J. T., Carriere T., Gach A., Laxague D. Total dose effects on negative voltage regulator. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1994, vol. 41, no. 6, pp. 2420–2426.
7. Chen X. J., Barnaby H. J., Adell P., Pease R. L., Vermeire B., Holbert K. E. Modeling the dose rate response and the effects of hydrogen in bipolar technologies. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2009, vol. 56, no. 6, pp. 3196–3202.
8. Tapero K. I., Petrov A. S., Chubunov P. A., Ulimov V. N., Anashin V. S. Comparison of irradiation at low dose rate and irradiation at elevated temperature to reveal ELDRS in bipolar linear circuits. 15th *European Conference on Radiation and Its Effects on Components and Systems (RADECS)*. 2015, pp. 1–5. DOI: 10.1109/RADECS.2015.7365593
9. Schwank J. R. Total dose effects in MOS Devices. 2002 *IEEE NSREC Short Course Notes*. 2002, pp. III–1–III–123.
10. Fleetwood D. M., Winokur P. S., Schwank J. R. Using laboratory X-ray and Co-60 irradiations to predict CMOS device response in strategic and space environments. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1988, vol. 35, no. 6, pp. 1497–1505.

11. Schwank J. R., Winokur P. S., McWhorter P. J., Sexton F. W., Dressendorfer P. V., Turpin D. C. Physical mechanisms contributing to device rebound. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1984, vol. 31, no. 6, pp. 1434–1438.
12. Lelis A. J., Boesch H. E., Oldham T. R., McLean F. B. Reversibility of trapped hole annealing. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1988, vol. 35, no. 6, pp. 1186–1191.
13. Lelis A. J., Oldham T. R., DeLancey W. M. Response of interface traps during high-temperature anneals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1991, vol. 38, no. 6, pp. 1590–1597.
14. Hahn A. Application of rail-to-rail operational amplifiers. *Application report SLOA039A*. 1999. URL: <http://www.ti.com/lit/an/sloa039a/sloa039a.pdf>.
15. Petrov A. S., Tapero K. I., Ulimov V. N. Influence of temperature and dose rate on the degradation of BiCMOS operational amplifiers during total ionizing dose testing. *Microelectronics Reliability*. 2014, vol. 54, pp. 1745–1748.
16. Witczak S. C., Schrimpf R. D., Galloway K. F., Fleetwood D. M., Pease R. L., Puhl J. M., Schmidt D. M., Combs W. E., Suehle J. S. Accelerated tests for simulating low dose rate gain degradation of lateral and substrate pnp bipolar junction transistors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1996, vol. 43, no. 6, pp. 3151–3160.
17. Witczak S. C., Schrimpf R. D., Fleetwood D. M., Galloway K. F., Lacoe R. C., Mayer D. C., Puhl J. M., Pease R. L., Suehle J. S. Hardness assurance testing of bipolar junction transistors at elevated irradiation temperatures. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1997, vol. 44, no. 6, pp. 1989–2000.
18. Romanenko A. A. Effect of low dose rate ionizing irradiation on bipolar devices and integrated circuits. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnogo vozdeistviya na radioelektronnyy apparaturu = Questions of atomic science and technique. Series: Physics of radiation effects on radio-electronic equipment*. 2002, no. 4, pp. 121–132. (In Russ.)
19. Petrov A. S., Petrov M. S., Tapero K. I., Ulimov V. N., Meshchurov O. V., Romanenko A. A., Anashin V. S., Chubunov P. A. Application of the test stand of control the radiation hardness of electronic components for tests of bipolar operational amplifiers. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnogo vozdeistviya na radioelektronnyy apparaturu = Questions of atomic science and technique. Series: Physics of radiation effects on radio-electronic equipment*. 2013, no. 1, pp. 14–17. (In Russ.)
20. Tapero K. I., Petrov A. S., Ulimov V. N., Chlenov A. M. Features of radiation tests of analogue bipolar integrated circuits considering ELDRS. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnogo vozdeistviya na radioelektronnyy apparaturu = Questions of atomic science and technique. Series: Physics of radiation effects on radio-electronic equipment*. 2013, no. 4, pp. 5–10. (In Russ.)
21. Tapero K. I., Ulimov V. N., Chlenov A. M. *Radiatsionnye efekty v kremnievyykh integral'nykh skhemakh kosmicheskogo primeneniya* [Radiation effects in silicon integrated circuits intended for space application]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. 304 p. (In Russ.)
22. Tapero K. I., Didenko S. I. *Osnovy radiatsionnoi stoikosti izdelii elektronnoy tekhniki: radiatsionnye efekty v izdeliyakh elektronnoy tekhniki* [Basics of radiation hardness of electron devices and integrated circuits: radiation effects in electron devices and integrated circuits]. Moscow: Izd. dom MISiS, 2013. 349 p. (In Russ.)
23. Scarpa A., Paccagnella A., Montera F., Ghibaud G., Pananakakis G., Ghidini G., Fuochi P. G. Ionizing radiation induced leakage current on ultra-thin gate oxides. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1997, vol. 44, no. 6, pp. 1818–1825.
24. Ceschia M., Paccagnella A., Cester A., Scarpa A., Ghidini G. Radiation induced leakage current and stress induced leakage current in ultra-thin gate oxides. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1998, vol. 45, no. 6, pp. 2375–2382.

Received December 1, 2015

100 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ НИКОЛАЯ СТЕПАНОВИЧА ЛИДОРЕНКО (1916–2009)

15 апреля 2016 г. исполняется 100 лет со дня рождения крупного ученого в области прямого преобразования энергии, конструктора систем автономного энергообеспечения, организатора науки и производства — Николая Степановича Лидоренко.

Николай Степанович родился в г. Курске. Он начал свою трудовую деятельность в 15 лет учеником электромонтера и на протяжении почти 78 лет продолжал работать на благо своей страны. После окончания Новочеркасского политехнического института (1934—1940 гг.) он 10 лет (1940—1950 гг.) проработал на судостроительном заводе № 199 в Комсомольске-на-Амуре, где прошел путь от молодого специалиста до главного инженера, занимаясь производством источников электропитания для подводных лодок. В мае 1945 г. вместе с другими специалистами он был командирован сначала в Австрию, затем в Маньчжурию для вывоза трофейного оборудования. После защиты кандидатской диссертации Николай Степанович был направлен в Москву, где он возглавил Научно-исследовательский элементарно-электроугольный институт (НИЭЭИ) со штатом в 213 сотрудников. Вся дальнейшая профессиональная деятельность Николая Степановича была неразрывно связана с предприятием «Квант» (тогда — НИЭЭИ, позднее ВНИИТ, НПО «Квант» со штатом в 25 тысяч человек). На протяжении 36 лет (с 1950 по 1986 гг.) он возглавлял это предприятие в должности директора. Затем до ухода из жизни Николай Степанович был первым заместителем по научной работе — научным руководителем и генеральным конструктором по источникам тока специального назначения Министерства электротехнической промышленности, советником по науке при дирекции предприятия и советником РАН.

Под руководством и при непосредственном участии Н. С. Лидоренко в Институте были начаты работы по термо- и фотоэлектричеству, электрохи-



мическим генераторам, молекулярной электронике и многим другим. Сам Николай Степанович является автором двух фундаментальных открытий, 219 изобретений и более чем 200 научных статей и монографий. Важно отметить, что в институте разрабатывались комплексные системы из преобразователей энергии нескольких типов, а также отдельные части и компоненты этих систем. Благодаря инициативе Н. С. Лидоренко по присоединению к Институту опытного завода была существенно расширена экспериментальная база. А создание многочисленных филиалов (8 отделений и базовых лабораторий, 3 опытных заводов, 2 СКБ и 2 институтов, вошедших в 1976 году в НПО) позволило обеспечить отработку и внедрение в производство передовых научных решений.

Научная и производственная деятельность возглавляемого Н. С. Лидоренко предприятия была направлена на решение актуальных проблем. Так, Николай Степанович был в когорте главных конструкторов «королевского» призыва, обеспечивших запуск в космос первого искусственного спутника Земли, первого космонавта, первой автоматической передвижной лаборатории Луноход-1 и многих других аппаратов. Действительно, сигнал, переданный из космоса первым спутником и вызвавший на Земле колоссальный резонанс, стал возможным благодаря серебряно-цинковым батареям повышенной емкости, созданным под руководством Николая Степановича. Опыт разработки и эксплуатации энергосистем



первых спутников выявил необходимость создания новых энергосистем, обладающих большим временным ресурсом. Разработанные перспективные источники энергии — солнечные элементы (СЭ), и их успешное применение в составе солнечных батарей (СБ) на третьем искусственном спутнике Земли (запуск 15 мая 1958 г., почти одновременно с американским спутником «Авангард» с первой солнечной панелью разработки США) открыли эру использования энергии Солнца для энергообеспечения космических аппаратов, позволили обеспечить отечественные космические аппараты надежным, эффективным источником энергии. По результатам этих работ в декабре 1958 г. Николаю Степановичу была присвоена степень доктора технических наук без защиты.

Следует отметить, что значительные научные, конструкторские и технологические достижения созданного и возглавляемого Н. С. Лидоренко коллектива (А. П. Ландсман, Л. Ф. Пенькова, Г. С. Далецкий и другие), позволили значительно усовершенствовать элементы конструкции СБ: несущий каркас-подложку, систему коммутации, сам кремниевый СЭ и технологию его изготовления, обеспечив прирост свойств при увеличении производительности, необходимой для удовлетворения возрастающих потребностей по энерговооруженности все большего числа космических аппаратов. Так, в 1958—1959 гг. выпуск серийных СЭ составлял 2,5—3,0 м² СБ/мес, средняя удельная мощность СБ — 55—60 Вт/м² (при 25 °С и внеатмосферном солнце АМ0). В 1965 г. эти параметры составляли уже 25—30 м² СБ/мес и 70—75 Вт/м² соответственно, в 1977 г. — 87—90 Вт/м², а в 2004 г. — 180—200 Вт/м².

Первые в мире арсенид-галлиевые СБ (площадью 1 м²) были разработаны и изготовлены во ВНИИТ из однокаскадных СЭ. Они использовались на автоматической межпланетной станции «Венера-4» (запуск 12 июня 1967 г.). Применение именно арсенид-галлиевых СЭ в СБ «Венеры-4» было обусловлено необходимостью работы при высоких температурах ~120 °С, превышающих порог работы кремниевых элементов, для заряда блока химических батарей спускаемого аппарата непосредственно перед его спуском на поверхность планеты. Аналогичные требования к аппаратам побуждали использовать арсенид-галлиевые СЭ в составе СБ первых автоматических передвижных лабораторий «Луноход-1» и «Луноход-2» (запуск 10 ноября 1970 г. и 8 января 1973 г. соответственно). Также СБ из арсенида галлия успешно эксплуатировалась на орбитальной станции «Мир», где она была подвержена, помимо факторов космического пространства, длительному воздействию собственной атмосферы станции и воздействию двигателей стыкующихся кораблей (суммарная средняя деградация составила не более 3,5 %/год).

Параллельно с космической тематикой предприятию во главе с Н. С. Лидоренко необходимо было решать оборонные задачи — разработку и внедрение в производство энергосистем для торпед, подводных лодок, стартовых комплексов и боезарядов и многих других объектов военного или двойного назначения. Вместе с тем Николай Степанович всегда ратовал за внедрение «чистой» энергии и энергетики для массового гражданского применения. Под его руководством велись разработки новых энергоустановок для транспорта (электромобили на электрохимических генераторах, на солнечных батареях), жилых домов (отечественный прообраз системы «умный дом» с автономными энергоустановками из накопителей и солнечных генераторов), медицины (мембранный оксигенатор для насыщения крови кислородом; термостаты для хранения и перевозки крови и плазмы, органов для трансплантации; лазерные анализаторы биологических жидкостей; специальные пирометры для ожоговых больных; система термостабилизации мавзолея В. И. Ленина) и т. д.

Николай Степанович был избран членом-корреспондентом АН СССР (1966 г.) и академиком РАЕН, Академии электротехнических наук, почетным членом Международной славянской академии, Академии теоретических проблем, почетным академиком Российской академии космонавтики им. К. Э. Циолковского, удостоен Ленинской (1960 г.) и двух Государственных премий СССР, звания Герой Социалистического Труда (1971 г.), звания «Заслуженный деятель науки и техники РФ». Н. С. Лидоренко награжден тремя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени, орденом Октябрьской Революции, медалями «За победу над Японией», «За доблестный труд в Великой Отечественной войне» и др.

Николай Степанович всегда большое внимание уделял обмену научными и техническими знаниями. Имея звание профессора, он являлся основателем и на протяжении многих лет заведующим кафедрой молекулярной электроники МФТИ, работал в составе Ученого совета Института электрохимии АН СССР, многократно участвовал в международных конференциях.



На горе Кошка, Крым 1959 год.

Слева направо, в первом ряду: Н. С. Лидоренко, М. В. Келдыш, С. П. Королев, М. С. Рязанский

Список статей, опубликованных в 2015 г.

Н. И. Плюснин

Металлические нанопленки на монокристаллическом кремнии: рост, свойства и применение 2 81—84

Л. А. Сейдман

Формирование трехмерных структур в подложках карбида кремния плазмохимическим травлением 3 157—171

А. В. Наумов

Инвестиционные циклы рынка поликремния 3 172—178

Д. Д. Карамов, Д. А. Киселев, М. Д. Малинкович, В. М. Корнилов, А. Н. Лачинов, Р. М. Гадиев

Поверхностное дипольное упорядочение субмикронных пленок полидифениленфталата 4 233—239

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

С. П. Кобелева

О природе термоакцепторов в облученном электронами выскоомном кремнии 1 58—61

М. А. Гоник

Направленная кристаллизация мульткристаллического кремния в условиях ослабленной конвекции расплава и газообмена 2 95—102

А. А. Бетекбаев, Б. Н. Мукашев, Л. Пеллисер, Ф. Лай, Г. Фортин, Л. Бунас, Д. М. Скаков, А. А. Павлов

Оптимизация уровня легирования кремния «солнечного» качества для повышения пригодного объема слитков и КПД солнечных элементов 2 103—109

В. Н. Лозовский, Л. С. Лунин, Б. М. Середин

Особенности легирования кремния методом термомиграции 3 179—188

И. И. Марончук, И. Е. Марончук, Д. Д. Санникович, И. Б. Широков

Разработка методики очистки металлургического кремния о кремния марки «солнечный» 3 189—194

О. М. Алимов, К. Е. Аношин, А. В. Наумов

Особенности выращивания низкодислокационных кристаллов германия большого диаметра методом Чохральского 4 240—245

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

А. С. Курочка, А. А. Сергиенко, С. П. Курочка

Исследование ионно-электронной эмиссии в процессе реактивного ионно-лучевого травления диэлектрических тонкопленочных гетероструктур 3 195—200

Д. А. Агарков, М. А. Борик, С. И. Бредихин, В. Т. Бублик, Л. Д. Исакова, А. В. Кулебякин, И. Е. Курицына, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милов, В. А. Мызина, С. В. Серяков, Н. Ю. Табачкова

Влияние легирующей примеси оксида иттрия на структуру и свойства кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) 4 246—254

М. Д. Малинкович, А. С. Быков, И. В. Кубасов, Д. А. Киселев, С. В. Ксенич, Р. Н. Жуков, А. А. Темиров, Н. Г. Тимушкин, Ю. Н. Пархоменко

Формирование бидоменной структуры в пластинах ниобата лития, предназначенных для бета-вольтаических генераторов переменного тока 4 255—260

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. В. Мокляк

Исследования магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий в эпитаксиальной пленке железоиттриевого граната методом конверсионной электронной Мёссбауэровской спектроскопии 1 62—68

В. Г. Андреев, С. Б. Меньшова, В. Г. Костишин, Д. Н. Читанов, А. Ю. Кирина, С. Б. Бибииков, М. В. Прокофьев, В. М. Прохоров

О роли влияния легирующих добавок на структуру и свойства магний-цинковых ферритов 2 110—117

Н. А. Юданов, А. Т. Морченко, Л. В. Панина, В. Г. Костишин, С. А. Евстигнеева

Влияние отжига на недиагональный магнитоимпеданс в аморфных проводниках 3 201—204

В. Г. Андреев, С. Б. Меньшова, В. Г. Костишин, Д. Н. Читанов, А. Н. Климов, А. Ю. Кирина, Р. М. Вергазов, С. Б. Бибииков, М. В. Прокофьев

Влияние базового состава и микроструктуры никель-цинковых ферритов на уровень поглощения электромагнитного излучения 4 261—266

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

А. И. Простомолотов, Н. А. Вerezуб, А. Э. Волошин

Анализ причин неоднородности теллура в кристалле антимонида галлия, выращенном в космическом эксперименте 2 118—126

А. Ф. Коваленко, А. А. Воробьев

Метод определения неразрушающих режимов лазерного отжига диэлектрических и полупроводниковых пластин 2 127—132

В. В. Благовещенский, И. Г. Панин, Д. С. Андрианов, С. Н. Суслина

Образование дислокационного скопления источником Франка—Рида 2 133—136

К. К. Абгарян, Ю. Г. Евтушенко, И. В. Мутигуллин, С. И. Уваров

Молекулярно-динамическое моделирование начальных этапов процесса нитридации поверхности Si(111) в атмосфере NH_3 4 267—272

И. С. Курчатова, Д. М. Кустов

Исследование материалов для ИК-лазеров на основе полупроводников Al^{IV} , легированных ионами Fe^{2+} 4 273—278

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

**К. Л. Енишерлова, В. Г. Горячев, Т. Ф. Русак,
С. А. Капилин**

Исследование влияния пассивирующих слоев
на емкостные характеристики
гетероструктур AlGaIn/GaN 2 137—138

**Н. Б. Гладышева, В. В. Груздов, М. Е. Гусев,
Ю. В. Колковский, Ю. А. Концевой, Е. Ф. Певцов**

Контроль «желтой» фотолюминесценции
гетероструктур AlGaIn/GaN 2 146—148

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Н. Т. Павловская, П. Г. Литовченко, Ю. О. Угрин,
Ю. В. Павловский, И. П. Островский, К. Рогацкий**

Магнетосопротивление облученных протонами
нитевидных кристаллов Si_{0,97}Ge_{0,03} 1 69—74

**С. М. Зорин, Б. Г. Гончаренко, В. В. Козлов,
А. Н. Романов, В. Д. Салов**

Свойства дифенил–2,2',4,4'–тетраамина
и тонкопленочная мишень пироэлектрического
электронно–оптического преобразователя
на его основе 3 205—211

**В. Г. Костишин, С. Д. Калошкин, А. Ю. Адамцов,
Н. Д. Урсуляк, А. Г. Налогин,**

Г. В. Дровенкова, М. Н. Хабачев, Е. К. Горский
Исследование фазового и примесного состава лент
катодных сплавов Pd–Ba и Pt–Ba 3 212—220

**К. Л. Енишерлова, Т. Ф. Русак, В. И. Корнеев,
А. Н. Зазулина**

Влияние качества подложек SiC на структурное
совершенство и некоторые электрические параметры
пленок AlGaIn/GaN 3 221—228

**В. В. Старков, В. А. Гусев, Н. О. Кулаковская,
Е. А. Гостева, Ю. Н. Пархоменко**

Формирование зарядовых насосов в структуре
фотопреобразователей 4 279—284

**И. Ю. Кучина, Н. И. Полушин, Е. С. Захарова,
И. П. Ли, В. С. Петров, В. И. Капустин, Н. Е. Леденцова**

Экспериментальное сопровождение технологии
производства оксидно–никелевого катода
магнетрона 4 285—290

К. И. Таперо, А. С. Петров, В. Н. Улимов

Радиационно–индуцированная деградация
КМОП–операционных усилителей
в зависимости от мощности дозы и температуры
при облучении 4 291—296

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНО–ПРАКТИЧЕСКИЙ СЕМИНАР «МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ НАНОСТРУКТУР»

**А. А. Арендаренко, В. А. Орешкин,
Ю. Н. Свешников, И. Н. Цыпленков**

Тенденции развития эпитаксиальной технологии
нитридных соединений 1 5—15

Ю. В. Федоров, С. В. Михайлович

Нитридные HEMT против арсенидных:
последняя битва? 1 16—22

**М. Г. Ганченкова, И. А. Супрядкина, К. К. Абгарян,
Д. И. Бажанов, И. В. Мутигуллин, В. А. Бородин**

Влияние выбора параметров первопринципных расчетов
на предсказания энергетики точечных дефектов
в кремнии 1 23—30

А. И. Простомолотов, Н. А. Вerezуб, Х. Х. Ильясов

Дистанционное и сопряженное моделирование
тепломассопереноса и дефектообразование
в технологических процессах 1 31—36

К. К. Абгарян, О. В. Володина, С. И. Уваров

Математическое моделирование процессов
формирования кластеров точечных дефектов
в кремнии на базе молекулярно–динамического
подхода 1 37—42

**Д. Н. Красиков, А. В. Книжник,
А. В. Гавриков, Б. В. Потапкин**

Исследование путей оптимизации материалов
для солнечных батарей второго поколения
методом многоуровневого моделирования 1 43—47

К. К. Абгарян, Д. И. Бажанов, И. В. Мутигуллин

Теоретическое исследование электронных
и геометрических характеристик
тонких пленок AlN 1 48—51

В. А. Харченко

Проблемы надежности
электронных компонентов 1 52—57

Анатолий Васильевич Двуреченский

(к 70–летию со дня рождения) 1 75

Кузнецов Геннадий Дмитриевич

(к 75–летию со дня рождения) 2 149

К 80–летию со дня рождения **Л. М. Летюка**

(1935—2007 гг.) 2 150

К 100–летию со дня рождения **В. В. Крапухина**

(1915—2009 гг.) 2 151

100 лет со дня рождения

Николая Степановича Лидоренко

(1916—2009) 4 297—298

Оформление References 3 228