

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 21
3'18

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



Учредитель:

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

*Известия высших учебных заведений.
Материалы электронной техники.
2018. Т. 21, № 3(83).*

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 15.03.2019.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 9763. Бумага офсетная.
Печ. л. 8,25. 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 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)
Дворученский 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)
Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)
Маняхин 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)
Новоторцев В. М., акад. РАН (ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, 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)
Шварцбург А. Б., д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)
Щербачев К. Д., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Университет Бристоля, 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. 21

3'18



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2018, vol. 21, no. 3**

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

Address of correspondence:

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

The journal

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

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

Editor-in-Chief

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

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,
*Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*
- A. L. Aseev**, Academician of the Russian Academy of
Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics,
SB RAS, Novosibirsk, Russia*
- 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*
- 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*
- Z. A. Mansurov**, Dr. Sci. (Chim.), Prof., *Al Farabi Kazakh
National University, Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan*
- 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*
- V. M. Novotortsev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kurnakov Institute of General and
Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*
- G. K. Safaraliev**, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Republic of Dagestan, Russia*
- K. D. Shcherbachev**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- A. B. Shvartsburg**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Joint Institute
for High Temperatures Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- N. A. Sobolev**, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*
- 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 Journal is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation
in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».*

СОДЕРЖАНИЕ

А. В. Пашкевич, А. К. Федотов, Ю. В. Касюк, Л. А. Близнюк, Ю. А. Федотова, Н. А. Басов, А. С. Федотов, И. А. Свито, Е. Н. Подденежный Структура и электрические свойства легированных железом керамик на основе оксида цинка	133
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ	
Н. С. Козлова, Е. В. Забелина, М. Б. Быкова, А. П. Козлова Особенности проявления поверхностных электрохимических процессов в сегнетоэлектрических кристаллах с низкотемпературными фазовыми переходами	146
Е. А. Агаркова, М. А. Борик, В. Т. Бублик, Т. В. Волкова, А. В. Кулебякин, И. Е. Курицина, Н. А. Ларина, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милович, В. А. Мызина, П. А. Рябочкина, Н. Ю. Табачкова Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3$	156
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	
С. В. Щербаков, А. Г. Налогин, В. Г. Костишин, А. А. Алексеев, Е. А. Белоконь, И. М. Исаев Влияние замещения алюминием на поле эффективной магнитной анизотропии и степень магнитной текстуры анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов бария и стронция для подложек микрополосковых приборов СВЧ–электроники	166
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	
К. К. Абгарян, И. С. Колбин Расчет теплопереноса в наноразмерных гетероструктурах	175
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
К. Л. Енишерлова, Б. К. Медведев, Э. М. Темпер, В. И. Корнеев Влияние технологических факторов на характеристики омических контактов мощных AlGaIn/GaN/SiC–HEMT	182
Владимир Михайлович Новоторцев (1946–2018).	194

CONTENTS

A. V. Pashkevich, A. K. Fedotov, Yu. V. Kasyuk, L. A. Bliznyuk, J. A. Fedotova, N. A. Basov, A. S. Fedotov, I. A. Svito, E. N. Poddenezhny Structure and electric properties of zink oxide–based ceramics doped with iron	133–145
---	---------

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

N. S. Kozlova, E. V. Zabelina, M. B. Bykova, A. P. Kozlova Features of manifestation of surface electrochemical processes in ferroelectric crystals with low–temperature phase transitions	146–155
---	---------

E. A. Agarkova, M. A. Borik, V. T. Bublik, T. V. Volkova, A. V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, N. A. Larina, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, P. A. Ryabochkina, N. Yu. Tabachkova Influence of phase composition and local crystal structure on the transport properties of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ solid solutions	156–165
---	---------

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

S. V. Shcherbakov, A. G. Nalogin, V. G. Kostishin, A. A. Alekseev, E. A. Belokon, I. M. Isaev Influence of aluminum substitution on the field of effective magnetic anisotropy and the degree of magnetic texture of anisotropic polycrystalline hexagonal ferrites of barium and strontium for substrates of microstrip devices of microwave electronics	166–174
---	---------

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

K. K. Abgarian, I. S. Kolbin Calculation of heat transfer in nanoscale heterostructures	175–181
---	---------

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

K. L. Enisherlova, B. K. Medvedev, E. M. Temper, V. I. Korneev Influence of technological factors on the characteristics of ohmic contacts of powerful AlGaIn/GaN/SiC HEMT	182–193
---	---------

Vladimir M. Novotortsev (1946–2018).....	194
---	------------

УДК 537.311.322

Структура и электрические свойства легированных железом керамик на основе оксида цинка

© 2018 г. А. В. Пашкевич^{1,3}, А. К. Федотов^{1,3,§}, Ю. В. Касюк¹, Л. А. Близнюк²,
Ю. А. Федотова¹, Н. А. Басов², А. С. Федотов³, И. А. Свито³, Е. Н. Подденежный⁴

¹ *НИИ ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, д. 11, 220030 Минск, Беларусь,*

² *НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь*

³ *Белорусский государственный университет,
просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь*

⁴ *Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого,
просп. Октября 48, 246746 Гомель, Беларусь*

Аннотация. В настоящее время особое внимание уделяется поиску экономичных технологий производства, а также исследованию структуры и свойств новых керамических композиционных материалов на основе оксида цинка. Такие керамики имеют ряд преимуществ по сравнению с материалами, полученными по более дорогим технологиям, поскольку дают возможность изготавливать изделия различных форм и размеров, в том числе с варьированием их морфологии и структурно-фазового состояния. Это позволяет контролировать их функциональные свойства путем изменения размеров частиц в исходной шихте; температур, длительности и атмосферы синтеза и термообработок, а также типа легирующих агентов в керамиках. Исследована структура и электрические свойства керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ ($0 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 4$), синтезированных на воздухе методом одно- и двухэтапного синтеза. Для легирования ZnO использовали порошки соединений FeO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 или смесь ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$). На основе экспериментальных результатов, полученных методами рентгеновского дифракционного анализа, гамма-резонансной спектроскопии и рамановской спектроскопии установлено, что при фиксируемых средних концентрациях железа 1—3 % (ат.) в керамических образцах формируется не менее трех фаз: твердый раствор $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ со структурой вюрцита, феррит ZnFe_2O_4 со структурой шпинели, а также остаточные оксиды железа Fe_xO_y , использованные в качестве легирующих агентов. Методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионного рентгеновского анализа показано, что в исследованных керамиках размеры зерен вюрцитной фазы уменьшаются от нескольких десятков микрометров при использовании одноэтапного синтеза до субмикронного уровня для случая двухэтапного синтеза. Обнаружено, что введение железа в ZnO приводит к сжатию кристаллической решетки вюрцитной фазы, тем более сильному, чем выше доля кислорода в легирующих оксидах железа Fe_xO_y . Изучение температурных зависимостей удельного электросопротивления показало, что в вюрцитной фазе $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ формируются глубокие донорные центры с энергией активации порядка 0,37 эВ. Температурные зависимости электросопротивления электронов в нелегированном ZnO в диапазоне температур 6—300 К и в легированной керамике $(\text{FeO})_{10}(\text{ZnO})_{90}$, полученной методом одноэтапного синтеза, при температурах ниже 50 К характеризуются переменной энергией активации. Это указывает на сильное разупорядочение их структуры.

Ключевые слова: оксид цинка, керамики, легирование железом, фазовая структура, электрические свойства

Пашкевич Алексей Владимирович^{1,3} — младший научный сотрудник, магистрант, e-mail: alexei.paschckevich@yandex.by; Федотов Александр Кириллович^{1,3,§} — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, профессор, e-mail: fedotov@bsu.by; Касюк Юлия Владимировна¹ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: julia-nechaj@yandex.by; Близнюк Людмила Александровна² — зав. лабораторией, e-mail: lyuda@physics.by; Федотова Юлия Александровна¹ — доктор физ.-мат. наук, заместитель директора, e-mail: julia@hep.by; Басов Никита Александрович² — научный сотрудник, e-mail: audmob@gmail.com; Федотов Александр Сергеевич³ — ассистент, e-mail: fedotov.alexandro@gmail.com; Свито Иван Антонович³ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: ivansvito184@gmail.com; Подденежный Евгений Николаевич⁴ — доктор хим. наук, главный научный сотрудник, e-mail: podd-evgen@yandex.ru

§ Автор для переписки

Введение

В настоящее время особое внимание уделяется поиску экономичных технологий производства, а также исследованию структуры и свойств новых керамических композиционных материалов на основе оксида цинка [1]. Такие керамики имеют ряд преимуществ по сравнению с материалами, полученными по более дорогим технологиям, поскольку дают возможность изготавливать изделия различных форм и размеров, в том числе с варьированием их морфологии и структурно-фазового состояния. Это позволяет контролировать их функциональные свойства путем изменения размеров частиц в исходной шихте; температур, длительности и атмосферы синтеза и термообработок, а также типа легирующих агентов в керамиках [2—4].

На основе оксида цинка можно создавать как традиционные устройства (например, варисторы [2]), так и совершенно новые их виды. Например, легируя ZnO магнитными примесями, можно реализовать интересные материалы с новыми электронными, оптическими и магнитными свойствами [5—12], в том числе управляемые магнитным полем [13, 14].

Композиционные керамики на основе оксида цинка позволяют создавать термоэлектрические преобразователи [15]), однако, для этого требуется повысить их электропроводность и снизить теплопроводность, что можно достигнуть, например, легированием.

Легирование керамических композиционных материалов на основе ZnO переходными элементами вызывает особенный исследовательский интерес [5—12]. Свойства этих материалов зависят не только от концентрации инкорпорированных примесей, но и от того, распределены они равномерно в кристаллической решетке матрицы (вюрцита) или формируют в ней магнитные кластеры (с определенной фазовой и магнитной структурой) субмикронных и нанометровых размеров. Подобные гибридные наноконпозиционные структуры можно использовать в различных устройствах, например для создания газочувствительных адсорбционных сенсоров [16—20].

В литературе известно множество исследований влияния легирования переходными и иными элементами на структуру и свойства монокристаллов, поликристаллических пленок, а также наноструктурированных порошков, нанопроволок или тетраподов [5—12, 21—23]. Композиции же на основе ZnO, полученные по керамическим

технологиям, изучены далеко не полностью (за исключением варисторных и оптических керамик [2, 7]). Так, недостаточно подробно исследовано влияние добавления в керамические композиции на основе ZnO разного рода магнитных примесей (в том числе, железа) и изменения режимов синтеза на химический состав керамик, структурное и магнитное состояние образуемых фаз. Кроме того, недостаточно данных о влиянии типа формируемых собственных дефектов и комплексов на их основе на электро-транспорт и другие свойства керамик. Железо часто внедряется в оксид цинка в процессе роста и является одной из наиболее распространенных примесей группы d-переходных металлов в этом материале [21, 24—26]. Согласно расчетам [27], в идеальном ZnO ион железа в зарядовом состоянии Fe^{2+} должен быть относительно мелким донором. Однако присутствие в реальных образцах случайных акцепторов (например, азота в случае синтеза на воздухе) трансформирует Fe^{2+} в Fe^{3+} , приводя к образованию глубоких донорных уровней [27].

Цель работы — изучение влияния режимов синтеза и типа легирующего агента (оксидов железа Fe_xO_y) на фазовый состав и электрические свойства композиций на основе ZnO.

Образцы и методы исследования

Для получения образцов на основе ZnO применяли обычную керамическую технологию спекания порошков в открытой атмосфере [2, 7]. В качестве исходных компонентов для приготовления шихты использовали порошки ZnO, FeO, $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 и смеси ($\alpha-Fe_2O_3 + FeO$) квалификации ОСЧ (табл. 1). В изученных образцах керамик при расчете массы компонентов шихты использовали формулу соеди-

Таблица 1

Режимы синтеза исследованных образцов
[Specimen synthesis methods]

Номер образца	Образец*	Режим синтеза	Предварительное / окончательное спекание	
			Температура, °C	Время, ч
1	ZnO	Спекание	1100	2
2	$(ZnO)_{90}(FeO)_{10}-1$	Одноэтапный синтез	1200	2
3	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3)_{10}-1$			
4	$(ZnO)_{90}(Fe_3O_4)_{10}-1$			
5	$(ZnO)_{90}(FeO)_{10}-2$	Двухэтапный синтез	900/1200	2/2
6	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3)_{10}-2$			
7	$(ZnO)_{90}(Fe_3O_4)_{10}-2$			
8	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3 + FeO)_{10}-2$	Двухэтапный синтез		4/48

* Цифры «1» и «2» в маркировке образцов обозначают одно- и двухэтапный синтез соответственно.

нения $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, для которой масса порошков оксидов железа в исследуемых образцах соответствовала 10 % (вес.).

Смешивание порошков проводили в аттриторе из нержавеющей стали с твердосплавными шарами в присутствии увлажнителя (спирта). Дисперсность частиц исходных оксидов после помола в течение 12 ч составляла 10—50 мкм. При приготовлении шихты исходные оксиды высушивали при температуре 500—900 °С до достижения постоянной массы и в шихту добавлялось 3 % (вес.) связки из клея ПВА. После одноосного прессования при давлении 200 МПа смесь превращалась в таблетки диаметром 10—18 мм и высотой до 2—5 мм. В случае одноэтапного синтеза спрессованные таблетки спекали на воздухе при 1200 °С в течение 2 ч. При двухэтапном синтезе сначала проводили предварительное спекание таблеток в течение 2 ч при $T = 900$ °С, после чего их снова перемалывали в порошок, смешивали со связкой, прессовали и отжигали в открытой атмосфере при 1200 °С в течение 2 ч. Как видно из табл. 1, режим синтеза образца керамики 8 отличался от обычного. После окончания синтеза или отжига образцы охлаждали вместе с печью со скоростью 200—300 К/ч.

Структуру и фазовый состав керамик исследовали при комнатной температуре методами рентгеновского дифракционного анализа (**РДА**) на автоматизированной установке ДРОН-3 М с использованием CuK_α -излучения, и сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) в режиме вторичных электронов на приборах LEO 1455VP Oxford Instruments и Tescan Vega 3LMU. При использовании РДА шаг сканирования по углу 2θ составлял не более 0,03°, а время экспозиции — не менее 5 с. Обработку рентгенограмм осуществляли с помощью программы FullProf, основанной на методе Ритвелда анализа профилей [28].

Концентрации химических элементов в композициях измеряли с помощью электронно-зондовых рентгеноспектральных микроанализаторов для энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (**ЭДРА**) в составе СЭМ.

Пористость образцов изучали на микроскопе Olympus GX41 (Япония) с использованием программного обеспечения AutoScan 005.

Ядерную гамма-резонансную (**ЯГР**) спектроскопию осуществляли в диапазоне температур 20—300 К на мессбауэровском спектрометре MS4 (SEE Co (США). ЯГР-спектрометрию проводили на порошковых образцах на изотопе ^{57}Fe в просвечивающей геометрии с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (20 мКи). Спектры аппроксимировали с помощью программы MOSMOD, базирующейся на методе Ранкура [29].

Спектроскопию комбинационного рассеяния (**СКР**) выполняли на конфокальном спектроме-

тре Nanofinder High-End LOTIS TII (Беларусь—Япония). Для возбуждения сигнала использовали твердотельный лазер (длина волны — 532 нм, мощность — 20 мВт). Излучение лазера фокусировали на поверхности образца объективом 50 $\times$ (числовая апертура от 0,8). Мощность падающего на образец лазерного излучения ослабляли до 2 мВт во избежание его теплового повреждения. Обратно рассеянный свет диспергировался дифракционной решеткой 600 мм $^{-1}$, что позволяло получать спектральное разрешение не хуже 3 см $^{-1}$. Спектральную калибровку осуществляли по линиям газоразрядной лампы, что обеспечивало точность не хуже 3 см $^{-1}$. Время накопления сигнала составляло 30 с. В качестве фотоприемника использовали охлаждаемую кремниевую CCD-матрицу.

Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ керамик измеряли на вырезанных из синтезированных таблеток прямоугольных образцах шириной и толщиной 2—3 мм и длиной 7—10 мм, на которые наносили серебряные токовые и потенциальные контакты. Измерения $\rho(T)$ проводили на установке High Field Measurement System компании Cryogenic Ltd (Лондон) в интервале температур 6—300 К. Исследуемый образец монтировали в специальном зонде, который содержал систему термометров и нагревателей. Зонд с распаянным образцом помещали в криостат рефрижератора замкнутого цикла со сверхпроводящим соленоидом и подключали к автоматизированной измерительной системе.

Ток через образец задавался источником-измерителем Sub-Femtoamp Remote SourceMeter Keithley 6430, который позволял измерять электрическое сопротивление образцов в диапазоне 100 мкОм — 20 ГОм с точностью не хуже 0,1 %. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, калиброванными с точностью 0,0005 К и имеющими воспроизводимость 0,001 К, что позволяло стабилизировать и измерять температуру с точностью не хуже 0,005 К с помощью контроллера-измерителя LakeShore 331. Относительная погрешность измерения удельного электрического сопротивления не превышала 5 % и определялась, главным образом, неточностью измерения геометрических размеров образцов, а также размерами потенциальных электрических контактов.

Результаты и их обсуждение

Структура и фазовый состав композиционных керамик. В табл. 2 представлены тип и весовое содержание легирующих оксидов Fe_xO_y , а также основные структурные характеристики изученных керамик: пористость, определенные методом ЭДРА средние концентрация железа по образцу и δ -железа в твердом растворе основной (вюрцитной) фазы $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$,

Основные структурные параметры исследованных образцов
 [Main structural parameters of the specimens]

№	Образец	Пористость, %	Средняя концентрация Fe в ZnO, % (ат.)	Концентрация Fe(δ) в $Zn_{1-\delta}Fe_8O$, % (ат.)	Параметры решетки, нм	
					вюрцитной фазы	ферритной фазы
1	ZnO	14,6	0	0	$a = 0,32498$ $c = 0,52020$	—
2	$(ZnO)_{90}(FeO)_{10}-1$	17,0	1,2	0,77	$a = 0,32595$ $c = 0,52073$	—
3	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3)_{10}-1$	15,5	2,3	0,82	$a = 0,32381$ $c = 0,51822$	—
4	$(ZnO)_{90}(Fe_3O_4)_{10}-1$	18,7	2,87	0,69	$a = 0,32372$ $c = 0,51805$	—
5	$(ZnO)_{90}(FeO)_{10}-2$	18,3	1,0	0,81	$a = 0,32418$ $c = 0,51900$	0,83892
6	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3)_{10}-2$	17,1	2,81	0,66	$a = 0,32367$ $c = 0,51809$	0,84074
7	$(ZnO)_{90}(Fe_3O_4)_{10}-2$	16,5	2,98	0,79	$a = 0,32377$ $c = 0,51835$	0,84322
8	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3 + FeO)_{10}-2$	17,0	5,04	0,87	$a = 0,32346$ $c = 0,51758$	0,84077

а также концентрации железа и параметры решетки у формирующихся в процессе синтеза феррита и остаточных легирующих агентов.

На рис. 1 приведены типичные примеры СЭМ-изображений поверхности сколов керамических образцов, изготовленных методом одно- и двухэтапного синтеза. Из рис. 1 видно, что после одноэтапного синтеза размер гранул в керамиках имеет разброс

от единиц до нескольких десятков микрометров (см. рис. 1, а, в, г, ж). В результате двухэтапного синтеза размер большинства зерен уменьшился до субмикронного диапазона (см. рис. 1, б, г, е, з), хотя, как видно из рис. 1, б и е, отдельные крупные зерна после второго этапа все же сохраняются. Изучение методом РДА показало сохранение вюрцитной структуры в твердых растворах $Zn_{1-\delta}Fe_8O$ незави-

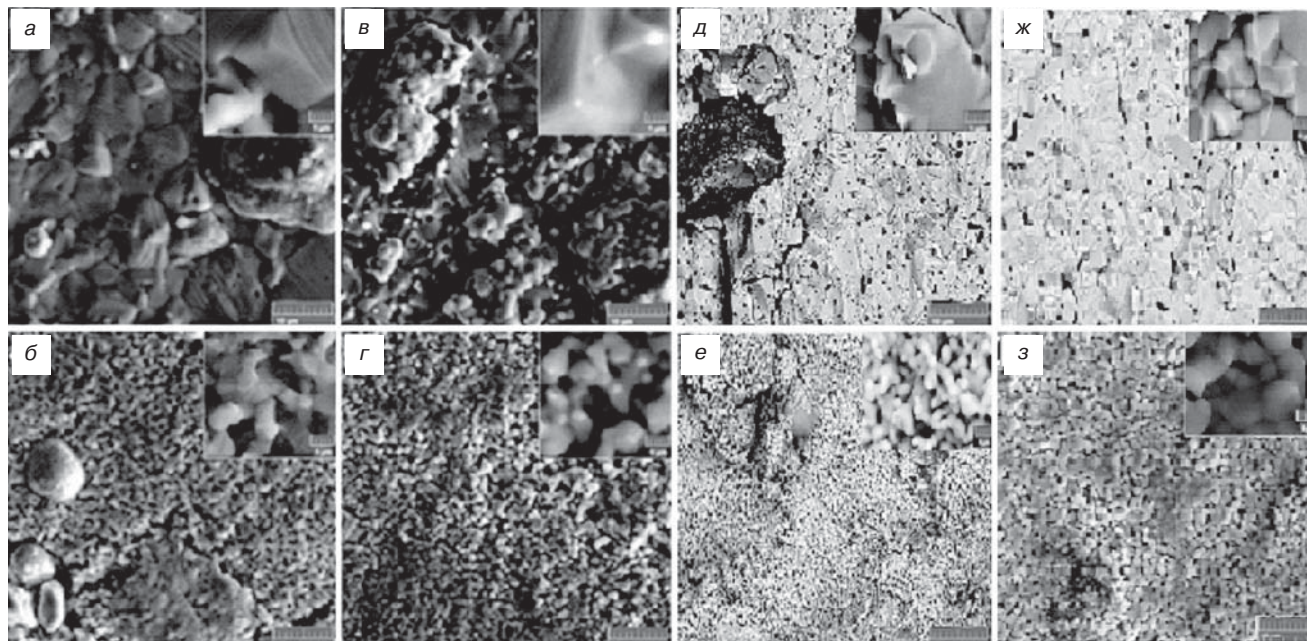


Рис. 1. Типичные СЭМ-изображения зеренной структуры на поверхности скола керамик $(Fe_xO_y)_{10}(ZnO)_{90}$, полученных при одно- (а, в, д, ж) и двухэтапном (б, г, е, з) синтезе с использованием в качестве легирующих агентов FeO (а, б), $\alpha-Fe_2O_3$ (в, г), Fe_3O_4 (д, е) и FeO + Fe_2O_3 (ж, з).

Вставка — СЭМ-изображения отдельных участков образцов с большим увеличением

Fig. 1. Typical SEM images of the grain structure at the cleavage surfaces of $(Fe_xO_y)_{10}(ZnO)_{90}$ ceramics synthesized using (а, в, д, ж) single-stage synthesis method and (б, г, е, з) two-stage synthesis method with the doping impurities being (а and б) FeO, (в and г) $\alpha-Fe_2O_3$, (д and е) Fe_3O_4 and (ж and з) FeO + Fe_2O_3 . Inset: large magnification SEM images of separate specimen areas

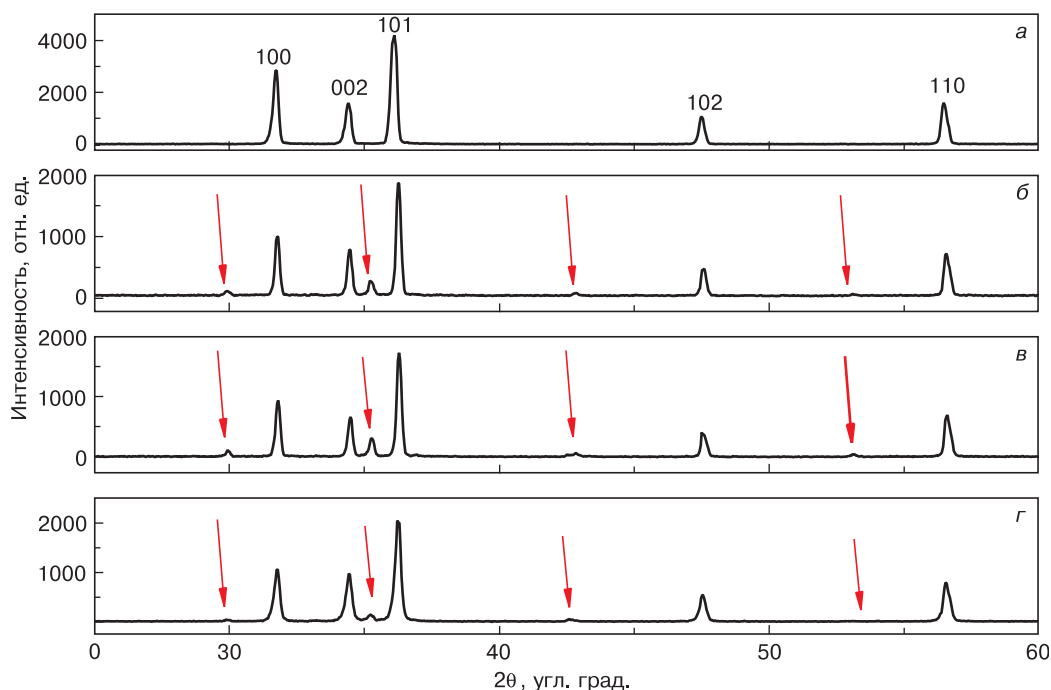


Рис. 2. Пример типичных РДА-спектров в нелегированном ZnO и композиционных керамиках $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, полученных методом двухэтапного синтеза с использованием разных легирующих агентов Fe_xO_y : ZnO (а), $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-2$ (б), $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}-2$ (в) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}-2$ (г). На рис. 2, а указаны индексы Миллера для вюрцитной решетки оксида цинка. На рис. 2 б, в, г стрелками показаны наблюдавшиеся дополнительные линии, соответствующие ферритной фазе ZnFe_2O_4 или остаточным оксидам Fe_xO_y

Fig. 2. Typical XRD spectra for undoped ZnO and $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ composite ceramics synthesized in two stages using different Fe_xO_y doping impurities: (a) ZnO, (б) $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-2$, (в) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}-2$ and (г) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}-2$. Figure 2 a shows Miller's indices for the zinc oxide wurtzite lattice. Arrows in Fig. 2, б, c and d show the additional peaks observed in the spectra corresponding to the ZnFe_2O_4 ferrite phase or Fe_xO_y residual oxides

симо от типа легирующего агента Fe_xO_y . Согласно приведенным в табл. 2 данным ЭДРА, содержание железа в вюрцитной фазе твердого раствора у большинства исследованных керамик лежало в диапазоне $0,66 < \delta < 0,81$ % (ат.). Исключение составил образец керамики 8, для которого синтез осуществляли при более высоких значениях температур и времени спекания.

Согласно данным РДА, для легированных керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, кроме спектральных линий твердого раствора $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ со структурой вюрцита, обнаружено наличие нескольких дополнительных пиков, которые отмечены стрелками на рис. 2. Полученные из аппроксимации спектров РДА параметры решетки фаз приведены в табл. 2. Обнаруженное уменьшение параметров решетки a и c вюрцитной фазы за счет легирования ZnO, по-видимому, связано с частичным замещением ионов Zn в этой фазе ионами железа. Также следует отметить, что соотношение между параметрами ячейки a/c практически сохраняется для всех исследованных легирующих агентов, т. е. сама ячейка не искажается.

Процедура фиттинга рентгенограмм позволяет приписать дополнительные пики, обозначенные стрелками на рис. 2, фазе феррита ZnFe_2O_4 и соответствующим остаточным оксидам железа Fe_xO_y .

Наличие в структуре композитных керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ дополнительных фаз (кроме при-

надлежащих твердым растворам $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ со структурой вюрцита) было также зафиксировано методами ЭДРА, ЯГР и рамановской спектроскопии. Как показал ЭДРА, помимо зерен твердых растворов $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ с $\delta < 1$ % (ат.) (темные участки на рис. 3), присутствуют достаточно крупные области (разме-

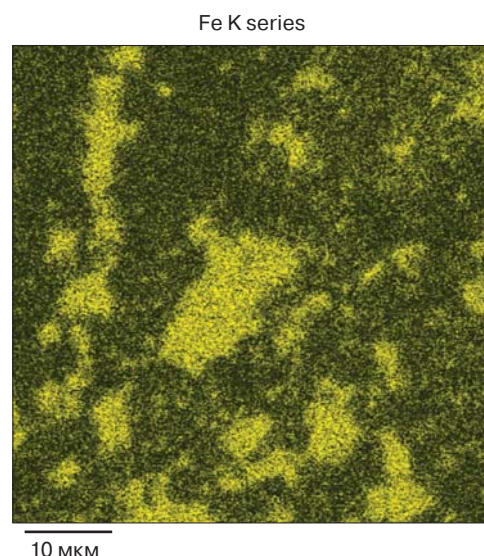


Рис. 3. Пример распределения железа по данным ЭДРА в композиционной керамике $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-2$ (образец 5 из табл. 1)

Fig. 3. Example of EDXA iron distribution in $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-2$ composite ceramic (Table 1, Specimen 5)

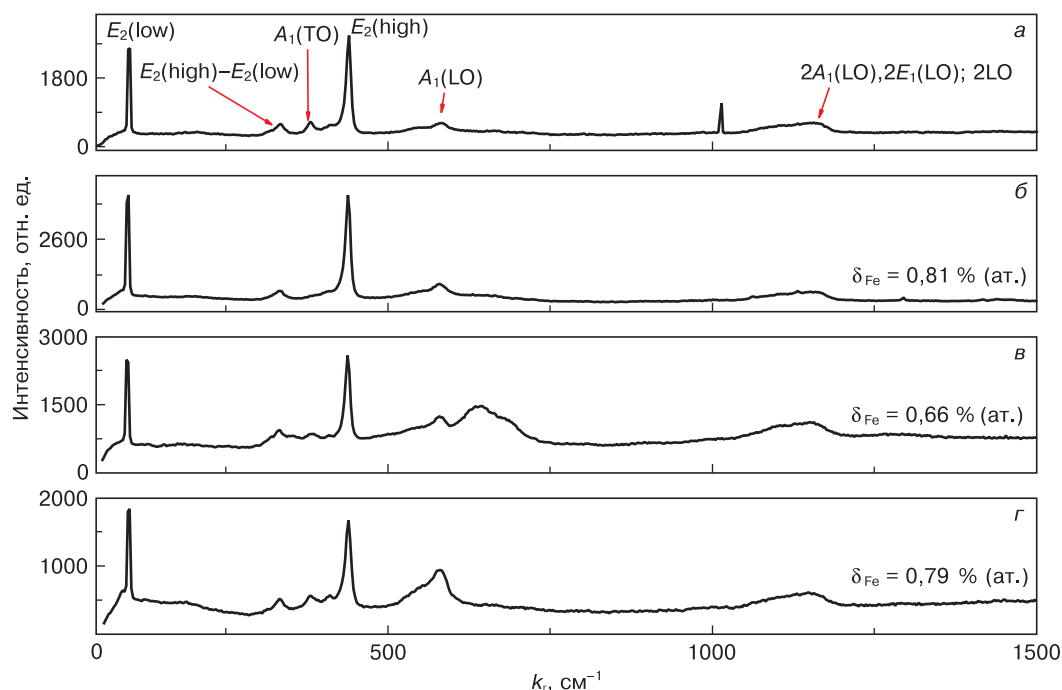


Рис. 4. Примеры СКР вюрцитной фазы в нелегированном ZnO (а) и легированных композиционных керамиках $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-2}$ (б), $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$ (в) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$ (г)

Fig. 4. Examples of Raman spectra for the wurtzite phase in (a) indoped ZnO and (б) $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-2}$, (в) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$ and (г) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$ doped composite ceramics

рами 5—30 мкм и даже более), содержащие железо с концентрацией 2—3 % (ат.) (светлые участки на рис. 3). Согласно данным табл. 1, присутствие таких обогащенных железом областей со структурой феррита ZnFe_2O_4 и (или) остаточными оксидами Fe_xO_y увеличивает среднее содержание железа в образцах керамики $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ до 1—3 % (ат.).

Результаты СКР изученных образцов также свидетельствуют о наличии в них, кроме вюрцитной

фазы (рис. 4), дополнительных железосодержащих фаз (рис. 5). Сопоставление положений линий СКР на рис. 5 с литературными данными [23] указывает на присутствие двух кубических фаз, одна из которых идентифицируется как цинковый феррит ZnFe_2O_4 , а остальные могут быть отнесены к остаткам исходных легирующих агентов Fe_xO_y .

Данные ЯГР-спектроскопии подтверждают результаты РДА, ЭДРА и СКР о наличии дополнитель-

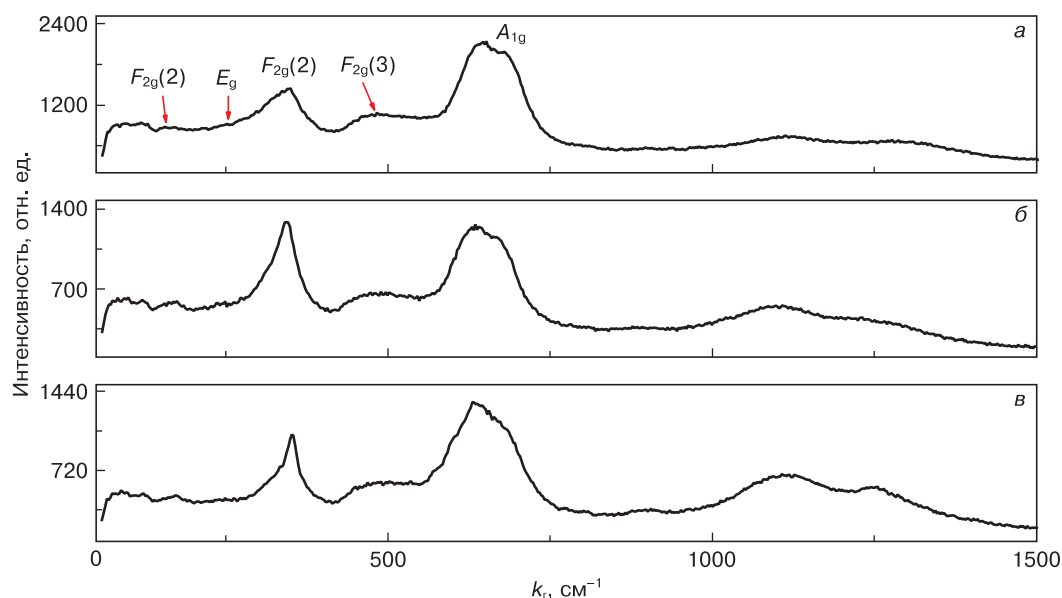


Рис. 5. Примеры СКР на фазовых включениях в композиционных керамиках $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-2}$ (а), $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$ (б) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$ (в)

Fig. 5. Examples of Raman spectra for phase inclusions in (a) $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-2}$, (б) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$ and (в) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$ composite ceramics

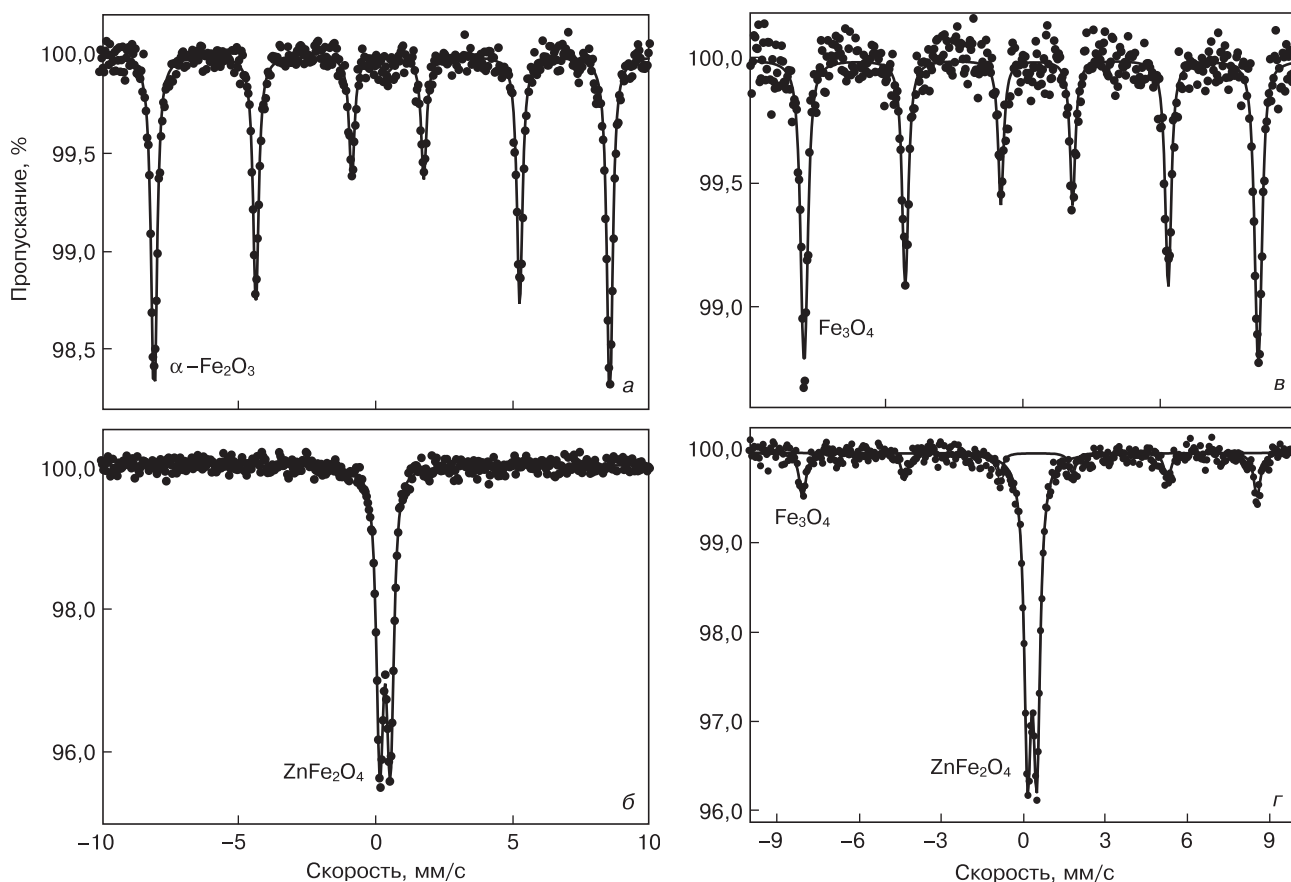


Рис. 6. ЯГР-спектры исходных порошков $(\text{ZnO})_{90}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ (а) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}$ (в), а также соответствующих композиционных керамик $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$ (б) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$ (г), полученных методом двухэтапного синтеза

Fig. 6. Mössbauer spectra of (a) $(\text{ZnO})_{90}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ and (в) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}$ initial powders and (б) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$ and (г) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$ respective composite ceramics synthesized in two stages

ных фаз, содержащих повышенную концентрацию железа в исследованных керамиках. Для анализа фазовых превращений, происходящих в процессе синтеза изученных композиционных керамик, ЯГР-спектры измеряли как для исходных порошковых смесей перед компактированием, так и для синтезированных керамик с разными легирующими агентами, полученных в результате одноэтапного и двухэтапного синтеза (рис. 6).

Как видно из рис. 6, а и б, спектры ЯГР исходных порошковых смесей $(\text{ZnO})_{90}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ (а) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}$ (б) дают магнитно-расщепленные секстеты [31]. Порошковая смесь $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}$ также показала наличие магнитно-расщепленного секстета. После проведения процедуры синтеза ЯГР-спектры всех керамических образцов существенно изменились и преимущественно содержали немагнитный дублет (см. рис. 6, б и г), относящийся к ферриту цинка ZnFe_2O_4 [30], обнаруженного также в составе этих керамик методом ЭДРА (см. рис. 3).

Электрические свойства композиционных керамик. Ниже приведены электрические свойства керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ в зависимости от методик синтеза (одно- или двухэтапного) и вида легирующего агента Fe_xO_y . Результаты измерения при комнатной температуре удельного электросопротивления ρ_{300}

изученных образцов представлены в табл. 3. На рис. 7 приведены температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ нелегированных (кривая 1) и легированных (кривые 2—8) образцов керамик.

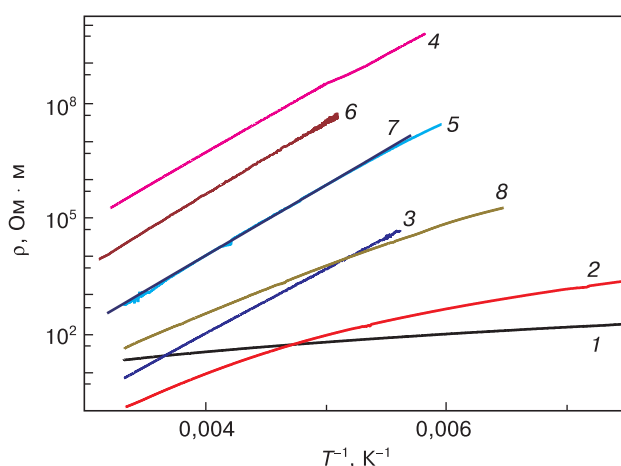


Рис. 7. Температурные зависимости удельного электросопротивления для образцов нелегированных (1) и легированных (2—8) керамик $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}$. Номера кривых соответствуют образцам в табл. 3

Fig. 7. Temperature dependences of electrical resistivity for (1) undoped and (2—8) doped $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}$ ceramic specimens. Curve numbering corresponds to specimen numbering in Table 3

Таблица 3

Основные электрические параметры исследованных образцов
 [Main electrical parameters of the specimens]

№	Образец	Средняя концентрация Fe в $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, % (ат.)	Концентрация Fe(δ) в $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$, % (ат.)	ρ при 300 К, Ом · м	ΔE_σ при 300 К, эВ
1	ZnO	0	0	$3,67 \cdot 10^1$	0,05—0,07
2	$(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-1}$	1,2	0,77	$7,51 \cdot 10^0$	0,36
3	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-1}$	2,3	0,82	$1,32 \cdot 10^0$	0,27
4	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-1}$	2,87	0,69	$2,86 \cdot 10^5$	0,34
5	$(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-2}$	1,0	0,81	$7,89 \cdot 10^2$	0,36
6	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$	2,81	0,66	$3,18 \cdot 10^3$	0,37
7	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$	2,98	0,79	$6,12 \cdot 10^2$	0,37
8	$(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$	5,04	0,87	$4,37 \cdot 10^1$	0,24

Как видно из рис. 7, у подавляющего числа исследованных образцов легирование железом оксида цинка приводит к росту его удельного электросопротивления ρ_{300} в области комнатных температур. Исключение составляет образец $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-1}$, полученный путем одноэтапного синтеза, у которого, как отмечалось выше, удельное электросопротивление при $T > 200$ К оказалось ниже, чем у нелегированных образцов ZnO, что, как следует из рис. 7, скорее всего, обусловлено его крайней неоднородностью.

В целом, как видно из рис. 7, по характеру зависимостей $\rho(T)$ все исследованные образцы $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ можно разделить на две группы.

Одна группа (кривые 3—7) в диапазоне температур 150—300 К в аррениусовых координатах имеет линеаризованный вид зависимостей ($\text{Lg } \rho$) от обратной температуры ($1/T$). К этим образцам относятся все керамики, полученные методом двухэтапного синтеза, а также керамики после одностадийного синтеза, в которых для легирования применяли оксиды Fe_2O_3 , Fe_3O_4 или смесь $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$. В области линеаризации зависимостей $\text{Lg } \rho$ — $(1/T)$ указанные образцы характеризуются близкими энергиями активации проводимости $\Delta E_\sigma \approx 0,37$ эВ, которую определяли из наклонов линейных участков кривых $\text{Ln } \rho(1/T)$ на рис. 7.

Вторая группа кривых на рис. 7 (образцы 1, 2 и 8) относится к нелегированным керамикам оксида цинка (образец 1) и к образцом $(\text{FeO})_{10}(\text{ZnO})_{90}$, полученному путем одноэтапного (образец 2) и двухэтапного (образец 8) синтеза, которые, как отмечалось выше, при $T > 150$ К были более низкоомными. Как видно из рис. 7, образцы 1, 2 и 8 ниже 300 К имеют «скользящую» (уменьшающуюся при охлаждении) энергию активации проводимости, которая в области 6—50 К лежит в диапазоне 0,005—0,05 эВ.

Обсудим полученные результаты изучения структуры и электрических свойств исследованных керамики. Как следует из табл. 3, для диапазона температур 150—300 К температурные зависимости

электросопротивления в легированных железом керамиках 3—8 подчиняются закону

$$\rho(T) = \rho_{03} \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

с энергий активации проводимости $\Delta E_\sigma \sim 0,37$ эВ. Это значение E_σ существенно превышает известные из литературы значения $0,25 \pm 0,02$ эВ для поликристаллических пленок ZnO с содержанием железа 0,2 % (вес.), которые в работе [26] приписывают энергии ионизации ионов железа Fe^{3+} .

Отметим, что в ряде работ приводились значения энергий ионизации или активации проводимости $\sim 0,15$ — $0,4$ эВ для нелегированного оксида цинка, которые приписывали наличию примесной зоны и (или) «хвостов» локализованных состояний [32], а также собственным дефектам донорного типа [33—35] (например, вакансиям цинка, образующимся вследствие спекания керамик на воздухе). С другой стороны, обнаруженный глубокий уровень можно связать с образованием комплексов Fe—O в процессе синтеза керамик и их термообработок. Это должно приводить к увеличению концентрации кислородных вакансий, которые формируются вследствие ухода кислорода из узлов решетки оксида цинка к ионам железа. Однако, учитывая уровень легирования исследованных образцов (в вюрцитной фазе он превышал 10^{20} м^{-3}), обнаруженные глубокие центры донорного типа можно было бы также приписать наличию некоторого количества двухзарядных ионов железа [36]. Авторы работы [36] связывали глубокий донор с результатом взаимодействия растворенных ионов железа Fe^{2+} с собственными дефектами (например, при внедрении этих ионов в подрешетку цинка) в кристаллической решетке вюрцита, что, однако, противоречит нашим результатам по ЯГР-спектроскопии.

Как отмечалось выше, зависимости $\rho(T)$ в аррениусовом масштабе в нелегированных и одном из легированных образцов (см. рис. 7, кривые 1 и 2)

характеризуются так называемой «скользящей» энергией активации, которая уменьшается при понижении температуры. Это обычно приписывается или прыжкам электронов по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка (так называемый VRH-режим), или наличию «хвостов» локализованных состояний, а также крупномасштабного потенциального рельефа (КМПР) из-за неоднородного распределения примесей и дефектов. В случае прыжкового электропереноса проводимость такого рода описывается известным соотношением Мотта [32, 37]

$$\rho(T) = \rho_{01} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right], \quad (2)$$

где в объемных полупроводниках для моттовского механизма $\alpha = 0,25$, а для прыжков по Шкловскому—Эфросу $\alpha = 0,5$. Величины ρ_{01} и T_0 в соотношении (2) являются характеристическими параметрами соответствующего VRH-режима прыжковой проводимости.

На соответствие кривых $\rho(T)$ тому или иному виду закона (2) обычно указывает их представление в так называемых моттовских координатах $\ln \rho - (1/T)^\alpha$. Как видно из рис. 8, б, при температурах ниже 15 К такое построение приводит к линейаризации кривых $\rho(T)$ в более широком интервале низких температур в соответствии с законом Шкловского—Эфроса [37]. Это указывает на возможное формирование кулоновской щели в окрестности уровня Ферми для VRH-проводимости по локализованным состояниям. Аналогичное поведение для поликристаллических пленок оксида цинка отмечено в работе [38]. Отметим, что линейаризация кривых $\rho(T)$ в координатах Мотта для легированного образца 2 вообще отсутствует.

Как видно из кривой 1 на рис. 8, а, при нагреве нелегированного образца керамики до температур $20 \text{ К} < T < 40 \text{ К}$ наблюдается переход $\rho(T)$ от закона Шкловского—Эфроса к закону Мотта с $\alpha = 0,25$ в формуле (2) [32]. При температурах выше 50 К для нелегированного ZnO и сильно неоднородных легированных образцов, полученных методом одноэтапного синтеза (рис. 8, а, кривая 2), наблюдается переход кривых $\rho(T)$ к зависимости типа

$$\rho(T) = \rho_{02} \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (3)$$

где энергия активации проводимости $\Delta E \approx (E_p - E_F)$ не равна энергии ионизации примесей и зависит от температуры. Здесь E_F — положение уровня Ферми; E_p — уровень протекания. Такие зависимости обычно приписывают неоднородности образцов [39, 40] и часто наблюдают у поликристаллических пленок нелегированного оксида цинка [34, 35].

Как отмечалось выше, описанный уравнением (3) ход зависимости $\rho(T)$ вида связывают с образо-

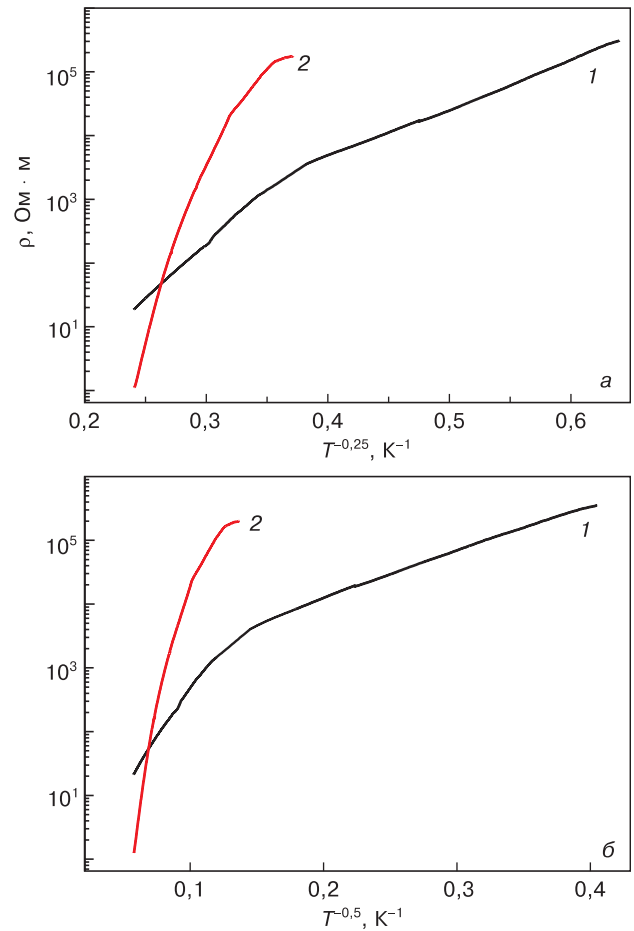


Рис. 8. Температурные зависимости удельного электросопротивления нелегированной (1) и легированной (2) неоднородной керамики в координатах Мотта для $\alpha = 0,25$ (а) и $\alpha = 0,5$ (б) в соотношении (2). Номера кривых соответствуют образцам в табл. 3

Fig. 8. Temperature dependences of electrical resistivity for (1) undoped and (2) doped inhomogeneous ceramics in Mott's coordinates for (a) $\alpha = 0.25$ and (b) $\alpha = 0.5$ in Eq. (2)

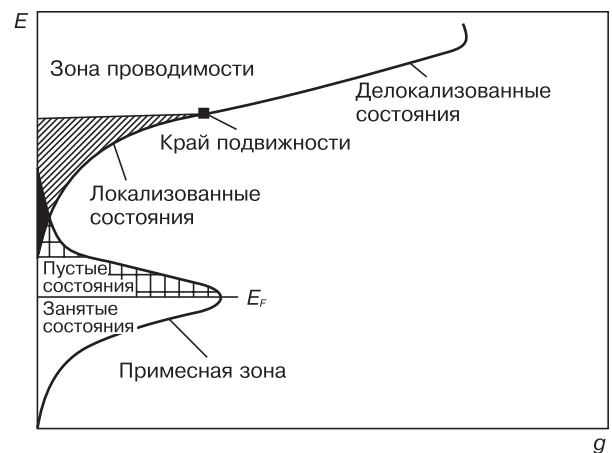


Рис. 9. Схематическое изображение зависимости плотности состояний легированного ZnO n -типа проводимости от энергии электронов в случае высоких концентраций собственных дефектов, формирующих примесную зону и «хвосты» локализованных состояний вблизи дна зоны проводимости

Fig. 9. Diagram of the density of states for n conductivity doped ZnO as a function of electron energy for high intrinsic defect concentrations forming the impurity band and the tails of localized states near conduction band bottom

ванием «хвостов» локализованных состояний у дна зоны проводимости, а также формированием КМПП. Поэтому, следуя работам [12, 41], наблюдаемые ниже 150 К зависимости $\rho(T)$ легированного оксида цинка с n -типом проводимости можно описать на основе зонной энергетической схемы, представленной на рис. 9. Согласно этой схеме, в изученном интервале температур ход $\rho(T)$ неоднородного образца при нагреве можно описать последовательным переходом от проводимости Шкловского—Эфроса, а затем Мотта типа (2) путем прыжков по локализованным состояниям «дефектной зоны» к перколяционной проводимости типа (3) вследствие формирования КМПП собственными дефектами и примесями.

Отметим, что сочетание прыжковой проводимости, однако приписанной закону Мотта типа (2) ниже 40 К, с обычной зонной проводимостью типа (1) выше 50 К наблюдали в монокристаллах собственного ZnO [35] с мелкими собственными дефектами, например межузельным цинком и (или) кислородными вакансиями, которые дают мелкие донорные уровни с энергией ионизации порядка 0,05 эВ.

Заключение

Доказано влияние структуры, типа легирующих агентов и температуры на электрические свойства керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ ($0 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 4$), полученных методом одноэтапного и двухэтапного синтеза на воздухе. В качестве легирующих агентов использовали оксиды железа FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 или смесь $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$. Микрорентгеноспектральный анализ, рентгеновский дифракционный анализ и рамановская спектроскопия показали, что при фиксируемых средних концентрациях железа порядка 1—3 % (ат.) в керамических композициях $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ формируется не менее трех фаз: вюрцитная $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ с содержанием железа $\delta \leq 0,81$ % (ат.), феррит ZnFe_2O_4 со структурой шпинели, а также остаточные оксиды железа Fe_xO_y . Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что в исследованных керамиках размеры зерен вюрцитной фазы уменьшаются от нескольких десятков микрометров при использовании одноэтапного синтеза до субмикронного уровня для случая двухэтапного синтеза. Использование двухэтапного синтеза приводит также к увеличению гомогенности распределения зерен по размеру и составу. Обнаружено, что при введении железа в кристаллическую решетку ZnO формируются глубокие донорные центры с энергией активации порядка 0,37 эВ, предположительно, вследствие взаимодействия ионов железа с собственными дефектами оксида цинка. Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ в нелегированном оксиде цинка в диапазоне температур 6—300 К характеризуются переменной энергией активации, что указывает на

их сильно разупорядоченную структуру и возможное формирование крупномасштабного потенциального рельефа. В последнем случае в изученных образцах керамик с ростом температуры наблюдается переход от прыжковой проводимости с переменной энергией активации типа Шкловского—Эфроса и Мотта (6—30 К) к перколяционной (50—100 К) и зонной проводимости (выше 200 К).

Библиографический список

1. Iyon A. I., Glot A. B., Lavrov R. I., Lu Z.-Ya. Grain resistivity in zinc oxide and tin dioxide varistor ceramics // *J. Alloy Compd.* 2014. V. 616. P. 372—377. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.178
2. Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system // *Phys. B: Cond. Matter.* 2009. V. 404, Iss. 8—11. P. 1316—1320. DOI: 10.1016/j.physb.2008.12.017
3. Winarski D. J. Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method: Thesis of Master of Science (Physics). Bowling Green State University, 2015. P. 87. http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=bgsu1434124579
4. Копач В. Р., Клепикова Е. С., Ключко Н. П., Хрипунов Г. С., Корсун В. Е., Любов В. Н., Кириченко М. В., Копач А. В. Структура и свойства электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и нанокмппозитов ZnO/Ag на их основе // *ФТП.* 2017. Т. 51, № 3. С. 348—357. DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44206.8303
5. Захвалинский В. С., Захвалинская М. Н., Laiho R., Huhtinen H., Пилюк Е. А., Некрасова Ю. С., Борисенко Л. В. Получение и магнитные свойства ZnO : Li, Fe // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер.: Математика. Физика.* 2016. Т. 42, № 6. С. 94—98.
6. Джафарова В. Н., Оруджев Г. С., Гусейнова С. С., Стемпицкий В. Р., Баранова М. С. Магнитные свойства вакансий и внедренного хрома в кристалле ZnO // *ФТП.* 2018. Т. 52, № 8. С. 916—920. DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46219.8678
7. Горохова Е. И., Родный П. А., Черненко К. А., Ананьева Г. В., Еронько С. Б., Орещенко Е. А., Ходюк И. В., Локшин Е. П., Куншина Г. Б., Громов О. Г., Лотт К. П. Структурные, оптические и скинтилляционные характеристики ZnO-керамик // *Оптический журнал.* 2011. Т. 78, № 11. С. 85—95. DOI: 10.17586/1023-5086-2018-85-11-90-100
8. Харченко А. А., Бумай Ю. Б., Гумаров А. И., Лукашевич М. Г., Нурдин В. И., Хайбуллин Р. И., Оджаяев В. Б. Электрические и магнитные характеристики оксида цинка, имплантированного ионами кобальта // *Вестник БГУ. Сер. 1: Физика. Математика. Информатика.* 2014. № 1, С. 20—25. URL: <http://elilib.bsu.by/handle/123456789/113648>
9. Parra-Palomino A., Singhal R., Perales Perez O., Dussan-Devia S., Tomar M. S. Low-temperature chemical solution synthesis and characterization of nanocrystalline Fe-doped ZnO // *NSTI-Nanotech.* 2007. V. 4. P. 297—300. URL: <https://briefs.techconnect.org/wp-content/volumes/Nanotech2007v4/pdf/1013.pdf>
10. Kazeminezhad I., Saadatmand S., Yousefi R. Effect of transition metal elements on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Bull. // Bull. Mater. Sci.* 2016. V. 39, N 3. P. 719—724. DOI: 10.1007/s12034-016-1206-y
11. Jagannatha Reddy A., Kokila M. K., Nagabhushana H., Sharma S. C., Rao J. L., Shivakumara C., Nagabhushana B. M., Chakradhar R. P. S. Structural, EPR, photo and thermoluminescence properties of ZnO:Fe nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics.* 2012. V. 133, Iss. 2—3. P. 876—883. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.111
12. Silambarasan M., Saravanan S., Soga T. Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO // *International Journal of ChemTech Research.* 2015. V. 7, N 3. P. 1644—1650.
13. Makino T., Segawa Y., Tsukazaki A., Saito H., Takeyama S., Akasaka S., Nakahara K., Kawasaki M. Magneto-photoluminescence of charged excitons from $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunctions // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87, Iss. 8. P. 085312—1—7. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.085312
14. Shao Q., Liao F., Ruotolo A. Magnetic-polaron-induced enhancement of surface Raman scattering // *Scientific Reports.* 2016. V. 6. Article number: 19025 (pp. 7). DOI: 10.1038/srep19025

15. Goldsmith H. J. Introduction to the thermoelectricity. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2016. 242 p. DOI: 10.1007/978-3-642-00716-3
16. Roychowdhury A., Mishra A. K., Pati S. P., Das D. Synthesis and characterization of multifunctional Fe_3O_4 -ZnO nanocomposites // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1447, Iss. 1. P. 283—284. DOI: 10.1063/1.4709990
17. Zou P., Hong X., Chu X., Li Y., Liu Y. Multifunctional Fe_3O_4 /ZnO nanocomposites with magnetic and optical properties // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10, N 3. P. 1992—1997. DOI: 10.1166/jnn.2010.2098
18. Hasanpour A., Niyafar M., Asan M., Amighian J. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 and ZnO nanocomposites by the sol-gel method // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 334. P. 41—44. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.01.016
19. Roychowdhury A., Pati S. P., Mishra A. K., Kumar S., Das D. Magnetically addressable fluorescent Fe_3O_4 /ZnO nanocomposites: structural, optical and magnetization studies // J. Phys. Chem. Solids. 2013. V. 74, Iss. 6. P. 811—818. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.01.012
20. Карпова С. С., Мошников В. А., Мякин С. В., Коловангина Е. С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO , Fe_2O_3 и ZnFe_2O_4 // ФТП. 2013. Т. 47, № 3. С. 369—372.
21. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Rep. Prog. Phys. 2009. V. 72, N 12. P. 1—29. DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501
22. Janotti A., Van de Walle C. G. Native point defects in ZnO // Phys. Rev. B. 2007. V. 76, N 16. P. 1—22. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.165202
23. Wu X. L., Siu G. G., Fu C. L., Ong H. C. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78, N 16. P. 2285—2287. DOI: 10.1063/1.1361288
24. Hausmann A. The cubic field parameter of $6\text{S}_{5/2}$ ions in zinc oxide crystals // Solid State Commun. 1968. V. 6, Iss. 7. P. 457—459. DOI: 10.1016/0038-1098(68)90054-9
25. Walsh (Jr.) W. M., Rupp (Jr.) L. W. Paramagnetic resonance of trivalent Fe^{3+} in zinc oxide // Phys. Rev. 1962. V. 126, Iss. 3. P. 952—955. DOI: 10.1103/PhysRev.126.952
26. Jiang Y., Giles N. C., Halliburton L. E. Persistent photoinduced changes in charge states of transition-metal donors in hydrothermally grown ZnO crystals // J. Appl. Phys. 2007. V. 101, Iss. 9. P. 093706—1—8. DOI: 10.1063/1.2723872
27. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. L. ZnO - nanostructures, defects, and devices // Materials Today. 2007. V. 10, Iss. 5. P. 40—48. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70078-0
28. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // Physica B: Condensed Matter. 1993. V. 192, Iss. 1–2. P. 55—69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I
29. Rancourt D. G. Accurate site population from Mössbauer spectroscopy // Nucl. Instr. Meth. B. 1989. V. 44, Iss. 2. P. 199—210. DOI: 10.1016/0168-583X(89)90428-X
30. Stewart S. J., Figueroa S. J. A., Sturla M. B., Scorzelli R. B., Garcia F., Requejo F. G. Magnetic ZnFe_2O_4 nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy // Physica B: Condensed Matter. 2007. V. 389, Iss. 1. P. 155—158. DOI: 10.1016/j.physb.2006.07.045
31. Bødker F., Mørup S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles // Europhys. Lett. 2000. V. 52, N 2. P. 217—223. DOI: 10.1209/epl/i2000-00426-2
32. Shklovskii B. I., Efros A. L. Electronic properties of doped semiconductors. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 388 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4
33. Kohan A. F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C. G. First-principles study of native point defects in ZnO // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, Iss. 22. P. 15019—15027. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15019
34. Chiu S. P., Lin Y. H., Lin J. J. Electrical conduction mechanisms in natively doped ZnO nanowires // Nanotechnology. 2009. V. 20, N 1. P. 015203—1—8. DOI: 10.1088/0957-4484/20/1/015203
35. Lien C. C., Wu C. Y., Li Z. Q., Lin J. J. Electrical conduction processes in ZnO in a wide temperature range 20–500 K // J. Appl. Phys. 2011. V. 110, Iss. 6. P. 063706—1—7. DOI: 10.1063/1.3638120
36. Quemener V., Vines L., Monakhov E. V., Svensson B. G. Iron related donor-like defect in zinc oxide // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102, Iss. 23. P. 232102—1—3. DOI: 10.1063/1.4809941
37. Mott N. F., Davis E. A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press; New York: Oxford University Press, 1979. 590 p.
38. Von Wenckstern H., Schmidt H., Grundmann M., Allen M. W., Miller P., Reeves R. J., Durbin S. M. Defects in hydrothermally grown bulk ZnO // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91, Iss. 2. P. 022913—1—3. DOI: 10.1063/1.2757097
39. Shik A. Ya. Hall effect and electron mobility in inhomogeneous semiconductors // JETP Lett. 1974. V. 20, N 1. P. 5—7. URL: www.jetpletters.ac.ru/ps/1783/index.shtml
40. Kasiyan V. A., Nedeoglo D. D., Simashkevich A. V., Timchenko I. N. Electron mobility in heavily doped strongly compensated ZnSe crystals // Phys. Status Solidi B. 1986. V. 136, Iss. 1. P. 341—347. DOI: 10.1002/pssb.2221360138
41. Каган В. Д. Захват электронов на примесь в полупроводниках, определяемый пространственной диффузией // ФТТ. 2005. Т. 47, № 3. С. 433—436.

Благодарности. Авторы благодарят за финансовую поддержку Государственную программу научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (Беларусь).

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 133–145.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-133-145

Structure and electric properties of zink oxide–based ceramics doped with iron

A. V. Pashkevich^{1,3}, A. K. Fedotov^{1,3,§}, Yu. V. Kasyuk¹, L. A. Bliznyuk², J. A. Fedotova¹,
N. A. Basov², A. S. Fedotov³, I. A. Svito³, E. N. Poddenezhny⁴

¹ *Research Scientific Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
11 Bobruiskaya Str., Minsk 220030, Belarus*

² *National Practical Center of National Academy of Science of for Material Science,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus*

³ *Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave, 220030 Minsk, Belarus*

⁴ *P. O. Sukhoi Gomel State Technical University, 48 Oktyabrya Ave, Gomel 246746, Belarus*

Abstract. The structure and electrical properties of $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ ceramics ($0 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 4$) synthesized in air by one- and two-stage method were studied. To dope ZnO, powders of FeO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe_3O_4 or a mixture ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) were used. On the basis of X-ray diffraction analysis, gamma-resonance spectroscopy and Raman spectroscopy, it was established that at fixed average iron concentrations of 1–3 at.% in ceramic samples, at least three phases are formed: solid solution $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ with wurtzite structure and residual iron oxides Fe_xO_y , used as doping agents. Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis have shown that, in the studied ceramics, the grain sizes of the wurtzite phase decreased from several tens of micrometers using one-step synthesis to the submicron level for the case of two-step synthesis. It was found that the incorporation of iron into ZnO leads to a contraction of the crystal lattice in the wurtzite phase and the stronger, the higher the proportion of oxygen in the doping iron oxides Fe_xO_y . The study of the temperature dependences of the electrical resistivity have shown that deep donor centers with an activation energy of about 0.35 eV are formed in the wurtzite phase $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$. The temperature dependences of the electrical resistivity in the undoped ZnO in the temperature range of 6–300 K and in the doped ceramics $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, obtained by the one-step synthesis method, at temperatures below 50 K, are characterized by a variable activation energy, which indicates a strong disordering of their structure.

Keywords: zink oxide, ceramics, iron doping, phase structure, electric properties

References

- Ivon A. I., Glot A. B., Lavrov R. I., Lu Z.-Ya. Grain resistivity in zinc oxide and tin dioxide varistor ceramics. *J. Alloys and Compounds*, 2014, vol. 616, pp. 372–377. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.178
- Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B*, 2009, vol. 404, pp. 1316–1320. DOI: 10.1016/j.physb.2008.12.017
- Winarski D. J. Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method: Thesis of Master of Science (Physics). Graduate College of Bowling Green, 2015. 87 p. URL: http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=bgsu1434124579
- Kopach V. R., Klepikova K. S., Klochko N. P., Khrypunov G. S., Korsun V. E., Lyubov V. M., Kirichenko M. V., Kopach A. V. Structure and properties of nanostructured ZnO arrays and ZnO/Ag nanocomposites fabricated by pulsed electrodeposition. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 3, pp. 335–343. DOI: 10.1134/S1063782617030125
- Zakhvalinskii V. S., Zakhvalinskaya M. N., Laiho R., Huhtinen H., Pilyuk E. A., Nekrasova Yu. S., Borisenko L. V. Preparation and magnetic properties of ZnO: Li, Fe. *Bulletin of Belgorod State University*, 2016, vol. 6, no. 42, pp. 94–98. (In Russ.)
- Jahafarova V. N., Orudzhev G. S., Guseinova S. S., Stempitskii V. R., Baranova M. S. Magnetic properties of vacancies and doped chromium in a ZnO crystal. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 8, pp. 1047–1050. DOI: 10.1134/S1063782618080055
- Gorokhova E. I., Rodnyi P. A., Chernenko K. A., Anan'eva G. V., Eron'ko S. B., Oreshchenko E. A., Khodyuk I. V., Lokshin E. P., Kunshina G. B., Gromov O. G., Lott K. P. Structural, optical, and scintillation characteristics of ZnO ceramics. *J. Opt. Technol.*, 2011, vol. 78, no. 11, pp. 753–760.
- Kharchenko A. A., Bumai Yu. B., Gumarov A. I., Lukashovich M. G., Nuzhdin V. I., Khaibullin R. I., Odzhaev V. B. Electric and Magnetic characteristics of Zink Oxide implanted with Co ions. *Bulletin of Belarusian State University: Ser. 1: Physics. Mathematics. Informatics*, 2014, no. 1, pp. 20–25. (In Russ.). URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/113648>
- Parra-Palomino A., Singhal R., Perales Perez O., Dussan-Devia S., Tomar M. S. Low-Temperature Chemical Solution Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Fe-doped ZnO. *NSTI-Nanotech*, 2007, vol. 4, pp. 297–300. URL: <https://briefs.techconnect.org/wp-content/volumes/Nanotech2007v4/pdf/1013.pdf>
- Kazeminezhad I., Saadatmand S., Yousefi R. Effect of transition metal elements on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 719–724. DOI:10.1007/s12034-016-1206-y
- Jagannatha Reddy A., Kokila M. K., Nagabhushana H., Sharma S. C., Rao J. L., Shivakumara C., Nagabhushana B. M., Chakradhar R. P. S. Structural, EPR, photo and thermoluminescence properties of ZnO : Fe nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 133, no. 2–3, pp. 876–883. DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.01.111

Information about authors:

Alexey V. Pashkevich^{1,3}: Junior Researcher, Master Student (alexei.paschkevich@yandex.by); **Alexander K. Fedotov**^{1,3,§}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Professor (fedotov@bsu.by); **Yuliya V. Kasyuk**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (julia-nechaj@yandex.by); **Liudmila A. Bliznyuk**²: Head of Laboratory (lyuda@physics.by); **Julia A. Fedotova**¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Deputy of Director (julia@hep.by); **Nikita A. Basov**²: Researcher (audmob@gmail.com); **Alexander S. Fedotov**³: Assistant Professor (fedotov.alexandro@gmail.com); **Ivan A. Svito**³: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (ivansvito184@gmail.com); **Evgheni N. Poddenezhny**⁴: Dr. Sci. (Chem.), Chief Researcher, Professor (podd-evgen@yandex.ru)

§ Corresponding author

12. Silambarasan M., Saravanan S., Soga T. Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO. *Int. J. ChemTech Res.*, 2015, vol. 7, no. 3, pp. 1644—1650.
13. Makino T., Segawa Y., Tsukazaki A., Saito H., Takeyama S., Akasaka S., Nakahara K., Kawasaki M. Magneto-photoluminescence of charged excitons from $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunctions. *Phys. Rev. B*, 2013, vol. 87, no. 8, pp. 085312–1–7. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.085312
14. Shao Q., Liao F., Ruotolo A. Magnetic-polaron-induced enhancement of surface Raman scattering. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. no. 19025 (pp. 7). DOI: 10.1038/srep19025
15. Goldsmith H.J. Introduction to the Thermoelectricity. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2016, 233 p. DOI:10.1007/978-3-642-00716-3
16. Roychowdhury A., Mishra A. K., Pati S. P., Das D. Synthesis and characterization of multifunctional Fe_3O_4 —ZnO nanocomposites. *AIP Conf. Proc.*, 2012, vol. 1447, no. 1, pp. 283—284. DOI: 10.1063/1.4709990
17. Zou P., Hong X., Chu X., Li Y., Liu Y. Multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites with magnetic and optical properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 1992—1997. DOI: 10.1166/jnn.2010.2098
18. Hasanpour A., Niyafar M., Asan M., Amighian J. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 and ZnO nanocomposites by the sol-gel method. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2013, vol. 334, pp. 41—44. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.01.016
19. Roychowdhury A., Pati S. P., Mishra A. K., Kumar S., Das D. Magnetically addressable fluorescent $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites: structural, optical and magnetization studies. *J. Phys. Chem. Solids*, 2013, vol. 74, no. 6, pp. 811—818. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.01.012
20. Karpova S. S., Moshnikov V. A., Myakin S. V., Kolovan-gina E. S. Surface functional composition and sensor properties of ZnO, Fe_2O_3 and ZnFe_2O_4 . *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 3, pp. 392—395. DOI: 10.1134/S1063782613030123
21. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.*, 2009, vol. 72, no. 12, pp. 1—29. DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501
22. Janotti A., Van de Walle C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 76, no. 16, pp. 1—22. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.165202
23. Wu X. L., Siu G. G., Fu C. L., Ong H. C. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 78, no. 16, pp. 2285—2287. DOI: 10.1063/1.1361288
24. Hausmann A. The cubic field parameter of $^6\text{S}_{5/2}$ ions in zinc oxide crystals. *Solid State Commun.*, 1968, vol. 6, no. 7, pp. 457—459. DOI: 10.1016/0038-1098(68)90054-9
25. Walsh (Jr.) W. M., Rupp (Jr.) L. W. Paramagnetic resonance of trivalent Fe^{3+} in zinc oxide. *Phys. Rev.*, 1962, vol. 126, no. 3, pp. 952—955. DOI: 10.1103/PhysRev.126.952
26. Jiang Y., Giles N. C., Halliburton L. E. Persistent photoinduced changes in charge states of transition-metal donors in hydrothermally grown ZnO crystals. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, no. 9, pp. 093706–1–8. DOI: 10.1063/1.2723872
27. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. L. ZnO — nanostructures, defects, and devices *Materials Today*, 2007, vol. 10, no. 5, pp. 40—48. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70078-0
28. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, vol. 192, no. 1–2, pp. 55—69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-1
29. Rancourt D. G. Accurate site population from Mössbauer spectroscopy. *Nucl. Instr. Meth. B*, 1989, vol. 44, no. 2, pp. 199—210. DOI: 10.1016/0168-583X(89)90428-X
30. Stewart S. J., Figueroa S. J. A., Sturla M. B., Scorzelli R. B., García F., Requejo F. G. Magnetic ZnFe_2O_4 nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, vol. 389, no. 1, pp. 155—158. DOI: 10.1016/j.physb.2006.07.045
31. Bødker F., Mørup S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles. *Europhys. Lett.*, 2000, vol. 52, no. 2, pp. 217—223. DOI: 10.1209/epl/i2000-00426-2
32. Shklovskii B. I., Efros A. L. *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984, 388 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4
33. Kohan A. F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C. G. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 22, pp. 15019—15027. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15019
34. Chiu S. P., Lin Y. H., Lin J. J. Electrical conduction mechanisms in natively doped ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, no. 1, pp. 015203–1—8. DOI: 10.1088/0957-4484/20/1/015203
35. Lien C. C., Wu C. Y., Li Z. Q., Lin J. J. Electrical conduction processes in ZnO in a wide temperature range 20–500 K. *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, no. 6, pp. 063706–1–7. DOI: 10.1063/1.3638120
36. Quemener V., Vines L., Monakhov E. V., Svensson B. G. Iron related donor-like defect in zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, no. 23, pp. 232102–1–3. DOI: 10.1063/1.4809941
37. Mott N. F., Davis E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press; New York: Oxford University Press, 1979, 590 p.
38. Von Wenckstern H., Schmidt H., Grundmann M., Allen M. W., Miller P., Reeves R. J., Durbin S. M. Defects in hydrothermally grown bulk ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, no. 2, pp. 022913–1–3. DOI: 10.1063/1.2757097
39. Shik A. Ya. Hall effect and electron mobility in inhomogeneous semiconductors. *JETP Lett.*, 1974, vol. 20, no. 1, pp. 5—7. URL: www.jetpletters.ac.ru/ps/1783/index.shtml
40. Kasiyan V. A., Nedeoglo D. D., Simashkevich A. V., Timchenko I. N. Electron mobility in heavily doped strongly compensated ZnSe crystals. *Phys. Status Solidi B*, 1986, vol. 136, no. 1, pp. 341—347. DOI: 10.1002/pssb.2221360138
41. Kagan V. D. Electron capture by charged impurities in semiconductors under conditions of spatial diffusion. *Phys. Solid State*, 2005, vol. 47, no. 3, pp. 446—450. DOI: 10.1134/1.1884703

Acknowledgement. The authors thank the State Program of scientific research «Physical Materials Science, New Materials and Technologies» (Belarus) for the financial support.

Received February 16, 2019

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 3. С. 146—155.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-146-155

УДК 621.315.61:537.226

Особенности проявления поверхностных электрохимических процессов в сегнетоэлектрических кристаллах с низкотемпературными фазовыми переходами

© 2018 г. Н. С. Козлова[§], Е. В. Забелина, М. Б. Быкова, А. П. Козлова

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский проспект, д. 4, Москва, 119049, Россия*

Аннотация. Исследован процесс протекания токов короткого замыкания в кристаллах с низкотемпературными фазовыми переходами: сегнетовой соли $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и триглицинсульфата $(\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Испытания проведены на образцах полярных срезов без предварительной поляризации с симметричными индиевыми токопроводящими покрытиями. На всех образцах при комнатной температуре выявлено наличие токов короткого замыкания, которые сохраняются достаточно долго, и явление спада тока со временем. Получены температурные зависимости токов короткого замыкания в диапазоне температур 16—45 °С для сегнетовой соли и 16—110 °С для триглицинсульфата. Токи короткого замыкания наблюдаются в исследованных кристаллах как в сегнетофазе, так и в парафазе. Показано, что при нагреве в сегнетофазе суммарный ток короткого замыкания определяется конкурирующими процессами: пиротокми и токами электрохимического разложения. В парафазе токи короткого замыкания являются токами электрохимического саморазложения. Показано, что протекание токов короткого замыкания через образцы полярных срезов кристаллов сегнетовой соли и триглицинсульфата обусловлено наличием собственной ЭДС, возникшей в результате электрохимического саморазложения противоположных поверхностей полярных срезов образцов при контакте с токопроводящими покрытиями вследствие анизотропии этих сторон. Предложена модель электрохимического саморазложения в таких кристаллах.

Ключевые слова: полярные классы, сегнетоэлектрики, триглицинсульфат, сегнетова соль, низкотемпературный сегнетоэлектрический фазовый переход, пирозлектрический эффект, токи короткого замыкания

Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы нашли широкое применение в разных областях наукоемкого производства благодаря наличию пьезо- и пирозэффектов, нелинейных оптических свойств. Кристаллы, использующиеся для таких целей, должны обладать стабильностью свойств и характеристик

на протяжении всего времени работы прибора. Стабильность работы кристаллов определяется их неравновесным состоянием, которое может возникать вследствие свойств самого кристалла, его предистории, а также под воздействием внешних факторов: электрические поля, высокие температуры, излучение накачки и т. п. Однако установлено [1—6], что некоторые процессы, определяющие изменения кристаллов, могут проявляться и при отсутствии внешних воздействий. Например, в случае нанесения токопроводящих покрытий на поверхности полярных срезов могут наблюдаться токи короткого замыкания (ТКЗ , $I_{\text{к.з}}$). В полярных материалах ТКЗ наблюдали в ряде работ [3—6]. Так, на полярном срезе кристалла KLiSO_4 , относящегося к полярному

Козлова Нина Семеновна[§] — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kozlova_nina@mail.ru; **Забелина Евгения Викторовна** — канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер, e-mail: zabelina.ev@misis.ru; **Быкова Марина Борисовна** — ведущий инженер, e-mail: xxxmarinaxxx08@mail.ru); **Козлова Анна Петровна** — ведущий инженер, e-mail: kozlova.ap@misis.ru

[§] Автор для переписки

классу с пространственной группой симметрии $P6_3$, не подвергнутого предварительной поляризации, с нанесенными серебряными токопроводящими покрытиями, возникла ЭДС величиной от нескольких десятых до нескольких вольт, которая порождала ТКЗ [3]. Исследования ТКЗ кристаллов $KLiSO_4$ выявили немонотонную температурную зависимость, характеризующуюся острыми пиками и скачками в районе температуры фазового превращения данного кристалла. В других материалах, обладающих симметрией полярных классов, без предварительного внешнего воздействия также были зафиксированы ТКЗ порядка 10^{-13} А [4—6].

Известно [7], что в твердых диэлектриках возможно стимулировать ТКЗ, для чего образцы подвергают предварительным стимулирующим воздействиям: термо-, фото-, электро- и пьезостимуляциям, а затем наносят на их поверхность симметричные (одинаковые) токопроводящие покрытия. На этом основан метод исследований свойств высокоомных диэлектриков — токовая релаксационная термоактивационная спектроскопия. Образец кристалла с нанесенными на его противоположные поверхности симметричными токопроводящими покрытиями может рассматриваться как гальваническая или электрохимическая ячейка типа $M/M_1/Э/M_1/M$, где M — материал прижимных электродов; M_1 — материал токопроводящих покрытий; $Э$ — твердый электролит. В случае такой электрохимической ячейки с твердым электролитом ТКЗ могут возникать только вследствие предварительных стимулирующих воздействий [7]. Без предварительных стимуляций образцов диэлектрических материалов ТКЗ могут наблюдаться в случае нанесения на их поверхности ассиметричных токопроводящих покрытий [8]. В этом случае ТКЗ возникают в силу различия электрохимических процессов (окислительных или восстановительных) при контакте поверхности диэлектрика с разными материалами токопроводящих покрытий.

В работах [3—6] ТКЗ наблюдали на образцах без предварительной поляризации с симметричными электродами, что не соответствует ни одной из стандартных моделей, представленных выше [7, 8]. Природу таких явлений авторы работ [3—6] объяснили следующим образом:

1. *Фоновые токи.* В работе [3] появление ТКЗ объясняли в основном неоднородностью образца и неравномерностью распределения пространственного заряда на поверхностях кристалла, в результате чего возникла электродвижущая сила (ЭДС) и, как следствие наблюдался ТКЗ, который авторы работы приняли за фоновый.

2. *Пиротоки.* Возникновение ТКЗ наблюдали в температурных областях до фазовых переходов (ФП), т. е. в сегнетофазе. Следовательно, суммарный электрический отклик образцов может быть

вызван суммарно пирозлектрической составляющей (I_{π}) и токами иного происхождения. В сегнетоэлектрических кристаллах, относящихся к типу «порядок—беспорядок» (в частности, в сегнетой соли и триглицинсульфата (ТГС)), остаточные пиротоки сохраняются и в парафазе за счет наличия в ней остаточных доменов [9].

3. *Токи иного происхождения.* К токам иного происхождения в частности, могут быть отнесены токи, обусловленные структурой вещества и химических связей [9, 10]. Возникновение токов в сегнетоэлектрических кристаллах со сложным составом, содержащих в своем составе связанную, кристаллизационную воду или характеризующихся наличием водородных связей, например, таких как ТГС и сегнетова соль, при изменении внешних условий, в частности с ростом температуры, наблюдается изменение состояния водородных связей, что приводит к изменению электрофизических параметров кристаллов [10].

4. *Действие иных сил* [11].

Таким образом, наблюдавшиеся токи могут быть вызваны различными, в том числе конкурирующими, процессами. Однако предложенные объяснения не являются исчерпывающими. Установление всех процессов, приводящих к возникновению ТКЗ, определение их природы и порядка в сегнетоэлектрических кристаллах может быть принципиально важно в силу выраженности отдельных эффектов [12—18].

В работах [1, 2] впервые в кристаллах иодата лития α - $LiIO_3$ — полярного кристалла гексагональный модификации, с точечной группой симметрии 6, были зафиксированы ТКЗ $\sim 10^{-12}$ — 10^{-8} А и собственная ЭДС, которая создает слабое электрическое поле ~ 10 мВ, порождающая эти токи. Проведены тщательные и подробные исследования наблюдавшихся процессов с целью выявления их причин. На поверхности образцов, не подвергнутых никаким предварительным стимуляциям, наносили симметричные токопроводящие покрытия. После замыкания цепи наблюдали явление спада тока со временем до стационарного значения по закону [19]

$$I = I_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^{-\alpha}, \quad (1)$$

где α — характеристический коэффициент; I_0 — начальный ток, фиксируемый при включении сети; I — установившийся ток, вышедший на стационарное значение через время t .

Была установлена ориентационная зависимость ТКЗ: ток не наблюдался в образцах, вырезанных параллельно полярной оси (оси шестого порядка), и был ярко выражен в образцах, вырезанных перпендикулярно к полярной оси. Для всех материалов токопроводящих покрытий, использованных в работе, наблюдали ТКЗ. Установившееся стационар-

ное значение ТКЗ не зависело от толщины образца. В то время как и значение и направление протекания ТКЗ зависели от материала токопроводящего покрытия. Это свидетельствует о том, что наблюдающиеся ТКЗ обусловлены приэлектродными процессами.

Далее исследовали температурные зависимости ТКЗ. Было установлено, что они имеют немонотонный характер с ярко выраженными пиками, положение которых не зависит от материала токопроводящих покрытий. При этом материал токопроводящих покрытий оказывает существенно влияние на направление протекания и значения ТКЗ. Исследование состояния поверхностей до, в процессе и после температурных испытаний ТКЗ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявило разное фазовое состояние поверхностей. Было показано, что на обеих поверхностях протекают одни и те же процессы, но с разными скоростями. Анизотропия α -LiIO₃, приводящая к анизотропии скоростей химических реакций, и является причиной ТКЗ. Было показано, что в этих кристаллах ТКЗ имеют электрохимическую природу и объясняются электрохимическим разложением кристалла, т. е. это токи электрохимического саморазложения $I_{ТЭС}$. Токи электрохимического саморазложения могут вносить существенный вклад в фиксирующиеся ТКЗ. Этот эффект был обнаружен при комнатной температуре $T_{ком}$ и в других кристаллах полярных и полярно-нейтральных классов на образцах, вырезанных перпендикулярно к полярным осям: $(CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH)_3 \cdot H_2SO_4$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$, KH_2PO_4 , $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (сегнетова соль), $LiNbO_3$, $LiTaO_3$. Однако подробные исследования таких процессов на этих кристаллах авторы не проводили, а данные в литературе не были найдены. В кристаллах, не относящихся к полярным классам ($CaCO_3$, KCl), ТКЗ не наблюдали [1, 2].

Таким образом, впервые установлено явление электрохимического саморазложения полярных срезов диэлектрических кристаллов, обусловленное разной электрохимической активностью противоположных поверхностей образцов, перпендикулярных

к полярной оси [1, 2, 20]. Этот эффект имеет фундаментальное значение в области физики диэлектриков и электрохимии твердых электролитов, для исследования фазовых переходов в материалах [21, 22], а также важен для практического применения. Вызванные приэлектродными процессами ТКЗ следует принимать во внимание, так как они могут вносить ощутимый вклад в суммарный электрический отклик.

Это явление исследовано достаточно подробно для нового функционального материала лантан-галлиевого танталата $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$ (точечная группа симметрии 32), полярные срезы которого используют для изготовления высокотемпературных датчиков на прямом пьезоэффекте [23–25].

Особый интерес вызывает подробное изучение таких процессов в кристаллах с наличием сегнето- и парафазы, в том числе в области структурного фазового перехода. Для подобных исследований были выбраны хорошо изученные сегнетоэлектрики с низкотемпературными фазовыми переходами: кристаллы сегнетовой соли $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ и триглицин сульфата $(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (ТГС), характеристики которых известны и представлены в табл. 1 [26, 27].

Сегнетова соль и ТГС характеризуются сегнетоэлектрическими фазовыми переходами II рода. Кристалл ТГС находится в сегнетофазе при температурах ниже 49 °С, сегнетофаза сегнетовой соли ограничена температурным интервалом от –18 до +24 °С. В сегнетофазе оба кристалла являются униполярными сегнетоэлектриками.

Цель работы — изучение ТКЗ и их температурных зависимостей в кристаллах сегнетовой соли и ТГС в температурных диапазонах, включающих температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Образцы и методы исследования

Исследовали образцы кристаллов ТГС и сегнетовой соли в виде плоскопараллельных пластин, вырезанных перпендикулярно к полярной оси [010].

Таблица 1

Характеристики кристаллов ТГС и сегнетовой соли [26, 27]
[Characteristics of triglycine sulfate and Rochelle salt crystals]

Кристалл	Пространственная и точечная группы симметрии		Полярная ось	$T_{ФП}$, °С	T_p^* , °С
	Сегнетофаза	Парафаза			
Сегнетова соль $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	$P2_1$ и 2	$P2_12_12_1$ и 222	[010]	–18; +24	55
Триглицинсульфат $(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	$P2_1$ и 2	$P2_1/m$ и 2/m	[010]	49	150

Обозначения: T_p — температура разложения кристаллов; $T_{ФП}$ — температура фазового перехода.

В качестве электродных покрытий использовали индиевую фольгу, которую наносили на поверхности образцов при комнатной температуре. Образцы не подвергали предварительной поляризации и другим стимулирующим воздействиям.

Исследование ТКЗ проводили методом токовой спектроскопии [7, 8, 11] с использованием измерителя малых токов ИМТ–05, который обеспечивает измерение тока любой полярности в диапазоне от 10^{-14} до 10^{-6} А, с погрешностью не более $\pm 1,5\%$. Образцы помещали между двумя одинаковыми стальными прижимными электродами кристаллодержателя с учетом полярности образцов и устанавливали в термокамеру при комнатной температуре. Процесс испытаний состоял из двух этапов.

I. Исследования при комнатной температуре. Первый этап заключался в измерении токов короткозамкнутого образца при $T = 16^\circ\text{C}$ (без наличия источника напряжения в сети, кроме самого кристалла). При этом измерении нагрев образца и подача напряжения отсутствуют. Образцы выдерживали в таком режиме до установления стационарного значения ТКЗ.

II. Нагрев. Линейный нагрев образцов осуществляли со скоростью $1,5\text{ K/мин}$ до температуры, превышающей температуру фазового перехода, с использованием системы терморегулировки и питания нагревателя. Графики процесса измерения ТКЗ при нагревании образца представлены на рис. 1. В течение всего процесса нагрева происходит регистрация ТКЗ.

Результаты и их обсуждение

Временные зависимости ТКЗ. После помещения образцов в кристаллодержатель наблюдали резкое падение тока со временем с дальнейшим выходом его на стационарное значение, которое оставалось постоянным достаточно продолжительное время. Процесс спада ТКЗ со временем (рис. 2) имеет характерную релаксационную зависимость, которую можно разделить на три участка:

- процесс быстрого спада тока, длящийся несколько минут;
- переходный процесс;
- процесс выхода тока на насыщение, длительность которого неопределенна.

Из рис. 2 видно, что величина тока до выхода на стационарное значение меняется на два порядка и для кристаллов ТГС, и для кристаллов сегнетовой соли: с 10^{-11} до 10^{-13} А и с 10^{-12} до 10^{-14} А соответственно. При повторных измерениях временная зависимость тока не повторяется.

Температурные зависимости ТКЗ сегнетовой соли. Нагрев образцов сегнетовой соли проводили дважды от 16 до 45°C . Температурные зависимости ТКЗ в сегнетовой соли представлены на рис. 3. При

первом нагреве (см. рис. 3, а) первоначальное стационарное значение ТКЗ составило $4 \cdot 10^{-14}$ А. В процессе нагрева при $T = 18^\circ\text{C}$ ток изменил направление, резко увеличивался, вплоть до $5 \cdot 10^{-12}$ А в области $\sim(20\text{--}22)^\circ\text{C}$, а затем резко начал уменьшаться. Согласно литературным данным [21, 22], подобные

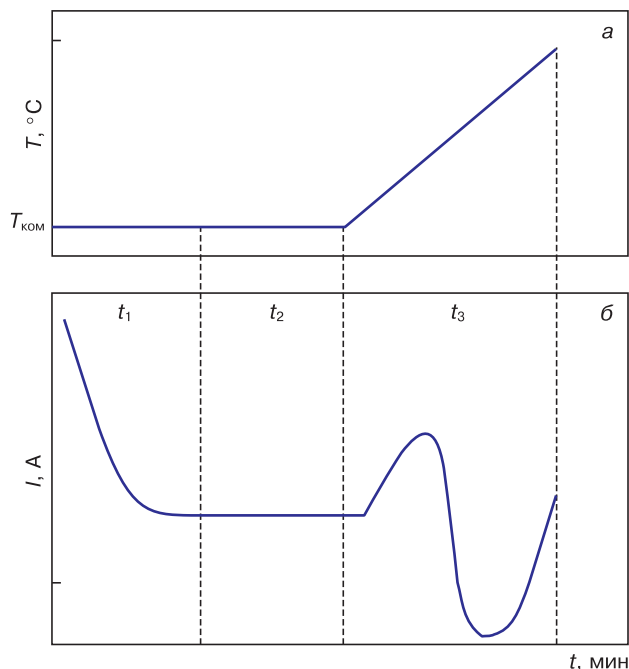


Рис. 1. Графики процесса измерения ТКЗ
Fig. 1. Graphs of the process of measuring short circuit currents

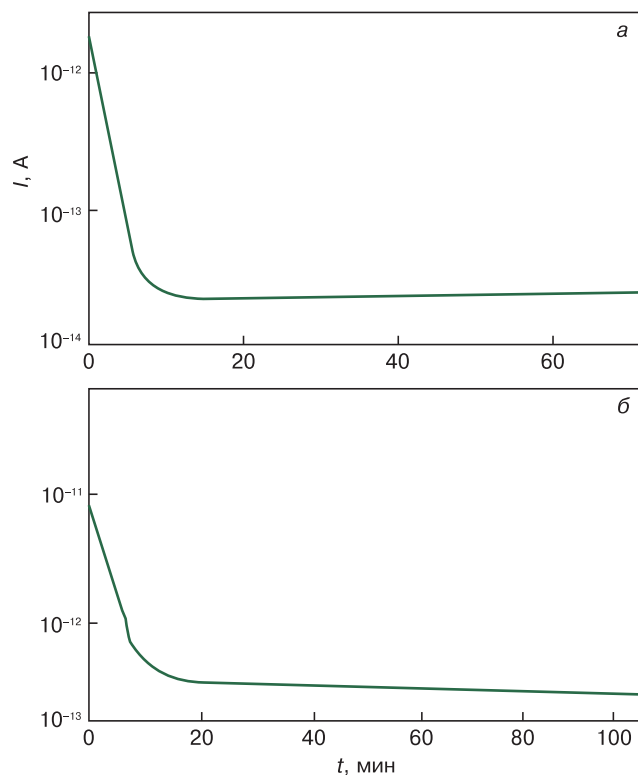


Рис. 2. Временные зависимости ТКЗ в кристаллах сегнетовой соли (а) и ТГС (б)
Fig. 2. Temporal dependences of short circuit currents in crystals of (a) Rochelle salt and (б) triglycine sulfate

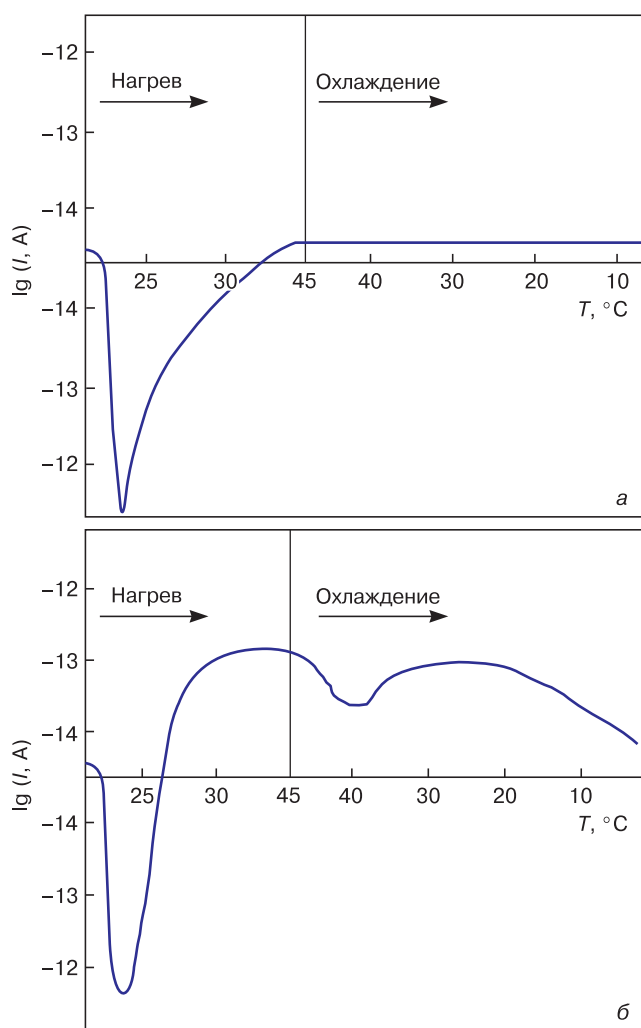


Рис. 3. Температурные зависимости ТКЗ в сегнетовой соли: а — первый нагрев; б — повторный нагрев

Fig. 3. Temperature dependences of short circuit currents in Rochelle salt: (a) first heating; (b) reheating

скачкообразные изменения тока в электрохимической ячейке происходят в области фазовых переходов. В сегнетовой соли $T_{ФП} = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, при приближении к этой критической температуре ТКЗ фиксируют фазовый переход. Дальнейший нагрев привел к уменьшению тока, а при $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ направление вновь изменилось. Ток, достигнув значения $5 \cdot 10^{-14}\text{ A}$, оставался постоянным, вплоть до $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ — максимальной температуры нагрева, обусловленной близостью к $T_p = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$. При охлаждении ток не менял направление и величину.

Температурная зависимость ТКЗ при повторном нагреве совпадает с первоначальным нагревом до первой смены направления протекания тока при $18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее общий вид зависимости сохраняется, однако, наблюдается не-

сколько отличий. В области ФП наблюдается более широкий пик, при этом значение тока соответствует тому, которое наблюдалось при первоначальном нагреве. Вторая смена направления протекания тока происходит на $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже, чем наблюдалось при первоначального нагреве, при этом ток продолжает увеличиваться до $\sim 10^{-13}\text{ A}$, вплоть до температур $\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отличия также наблюдаются в зоне охлаждения. В первую очередь, ток при повторном эксперименте в области охлаждения превышает ток, наблюдавшийся в области охлаждения при первоначальном нагреве, примерно на полтора порядка и составляет $\sim 10^{-13}\text{ A}$. Далее, в области $T \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается снижение тока до $\sim 5 \cdot 10^{-14}\text{ A}$. При снижении температуры до $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ток возвращается к $\sim 10^{-13}\text{ A}$ и сохраняет это значение до $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее наблюдается монотонное уменьшение тока.

Важно отметить, что ток сохраняется во всем интервале нагрева как в сегнетофазе, так и в парафазе. Природа наблюдавшихся токов в сегнето- и парафазах кристаллов сегнетовой соли может быть объяснена следующим образом. В области температур до фазового перехода (в сегнетофазе) наблюдаемые токи определяются, в первую очередь, пирозлектрическим эффектом и возникающими пиротоками I_{π} (табл. 2), которые по значению соизмеримы с экспериментально полученными токами.

Однако наблюдавшиеся ТКЗ не совпадают полностью по величине с пиротоками, а в зависимости от температурной области или выше, или ниже их на порядок. Таким образом, наблюдавшиеся в сегнетофазе ТКЗ не могут быть обусловлены только лишь пиротоками. В области же парафазы могут наблюдаться остаточные пиротоки, однако, значение их должно быть меньше, чем в сегнетофазе. Поскольку скорость охлаждения не линейна, так как процесс протекает в естественном режиме, то при определяющем вкладе пиротоков наблюдалась бы нелинейная зависимость ТКЗ. Следовательно, вклад остаточных пиротоков в парафазе незначителен. Можно было бы связать возникающие токи с перестройками в водородных связях. Действительно,

Таблица 2

Сопоставление токов короткого замыкания и пиротоков в кристаллах сегнетовой соли и триглицинсульфата
[Comparison of short circuit currents and pyrocurrents in crystals of Rochelle salt and triglycine sulfate]

Кристалл	γ , Кл/см ² · К ⁻¹	I_{π} , А	$I_{к.з.}$, А	Источник литературы
Сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-12} \text{—} 10^{-14}$	[26]
Триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	$4 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11} \text{—} 10^{-13}$	[27, 28]
Обозначения: γ — пироккоэффициент; I_{π} — пироток; $I_{к.з.}$ — ток короткого замыкания.				

при первичном нагреве на температурных зависимостях ТКЗ наблюдаются резкие изменения (смена направления протекания токов) при температурах 18 и 37 °С, т. е. при температурах, близких к температурам перестройки водородных связей 20 и 36 °С. Однако при повторном нагреве подобные изменения наблюдаются только при 18 °С, а при охлаждении не наблюдаются вовсе. Следовательно, вклад в ТКЗ, связанный с перестройками водородных связей, может иметь значение только в области 20 °С.

Таким образом, основной, определяющий вклад в ТКЗ должен быть вызван другими эффектами. На основании результатов исследований приэлектродных процессов в кристаллах иодата лития и модели, объясняющей эти процессы [1, 2, 20], можно утверждать, что таким эффектом является процесс электрохимического разложения на границе кристалла с токопроводящим покрытием и порождаемые им токи $I_{ТЭС}$. Таким образом, можно предполагать, что в сегнетовой соли с индиевыми токопроводящими покрытиями в сегнетофазе протекает два вида токов — пиротоки I_{Π} и токи электрохимического саморазложения $I_{ТЭС}$, которые могут не совпадать по направлению. В случае, когда они сонаправлены, суммарный ток превышает значение пиротоков, а в случае, когда токи имеют противоположные направления, суммарный ток меньше пиротоков. Возникновение ТКЗ в парафазе также может быть объяснено на основании результатов, полученных в работах [1, 2, 20] для кристаллов иодата лития. В том случае, когда образец полярного среза кристалла находится в сегнетоэлектрической фазе, еще до нагрева его до температуры фазового перехода, состояние противоположных сторон полярного среза уже различно из-за анизотропии их химического потенциалов. При нанесении на эти поверхности токопроводящих покрытий на них может выделяться или разное количество, или разные по составу продукты разложения (новые фазы), которые сохраняются и в парафазе, что обуславливает наличие в парафазе ТКЗ, которые по своей природе представляют собой токи электрохимического саморазложения. С другой стороны, сегнетова соль в параэлектрической фазе относится к полярно-нейтральному классу 222. В работе [23] на полярных срезах кристаллов лантан-галлиевого танталата, относящихся к полярно-нейтральному классу 32, исследовали ТКЗ и их температурные зависимости. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что на противоположных сторонах полярных срезов образцов при контакте с токопроводящим покрытием образовывались разные продукты электрохимических реакций, которые и обуславливали возникновение ТКЗ электрохимической природы. Аналогично, в сегнетовой соли в парафазе в приповерхностных областях могут протекать или разные электрохимические реакции, или реакции

с различными скоростями. В этом случае ТКЗ так же представляют собой $I_{ТЭС}$. Таким образом, можно предположить, что и в сегнетовой соли с индиевыми токопроводящими покрытиями в парафазе наблюдаются только $I_{ТЭС}$.

Температурные зависимости токов короткого замыкания триглицинсульфата

Нагрев образцов ТГС проводили до 80 °С, повторный нагрев — до 110 °С. Температурные зависимости ТКЗ в ТГС представлены на рис. 4. Начальное стационарное значение ТКЗ составило $4 \cdot 10^{-14}$ А. В начале нагрева при $T = 18$ °С резко изменилась величина и направление тока. При $T = 25$ °С ток составил $3 \cdot 10^{-11}$ А, что соизмеримо с пиротоком $I_{\Pi} = 10^{-11}$ А (см. табл. 2). Далее при нагреве поведение тока носило монотонный характер, при $T = 45$ °С ток $I = 2 \cdot 10^{-11}$ А. Далее в точке Кюри ($T_{ФП} = 49$ °С) ток проходит через резкий пик. При температуре выше 49 °С ток уменьшается, а при $T = 60$ °С меняет направление протекания и далее монотонно увеличивается до температуры нагрева 80 °С. Как и в случае сегнетовой соли, в парафазе значение тока отлично от нуля. При охлаждении после 60 °С ток резко увеличивается на два порядка до максимума $\sim 10^{-11}$ А в области температуры фазового перехода, затем вновь резко уменьшается до $3 \cdot 10^{-14}$ А. При дальнейшем охлаждении ток монотонно уменьшался, вплоть до комнатной температуры, сохраняя в итоге практически постоянное значение $3 \cdot 10^{-14}$ А. Повторный нагрев (см. рис. 3, б), проведенный до 110 °С, не внес резких изменений в общий характер температурной зависимости, но после T_c спадание тока происходило менее резко, а ток изменил свое направление при $T \sim 70$ °С, далее наблюдали выход тока на стационарное значение и сохранение его вплоть до 110 °С. При охлаждении до $T \sim 75$ °С ток сохранял стационарное значение. Вид зависимости при дальнейшем охлаждении повторяет вид первоначального эксперимента.

Как и в случае кристаллов сегнетовой соли, токи в ТГС наблюдаются как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазах. Перестройка водородных связей происходит при 20, 36, 50, 65, 76 °С [10]. Однако, если соотнести эти температуры с видом температурных зависимостей ТКЗ, видно, что изменения на них происходят и при 18 °С, как в сегнетовой соли, и при 50 °С, при этом в ТГС $T_{ФП} = 49$ °С. В области других температур перестройка водородных связей резких переходов на температурных зависимостях ТКЗ не обнаружена. Таким образом, в начале нагрева в области 20 °С наблюдаемые токи определяются в основном токами электрохимического разложения. При дальнейшем нагреве до $T_{ФП}$ наблюдаемые токи являются суммарными пиротоками I_{Π} и токами электрохимического само-

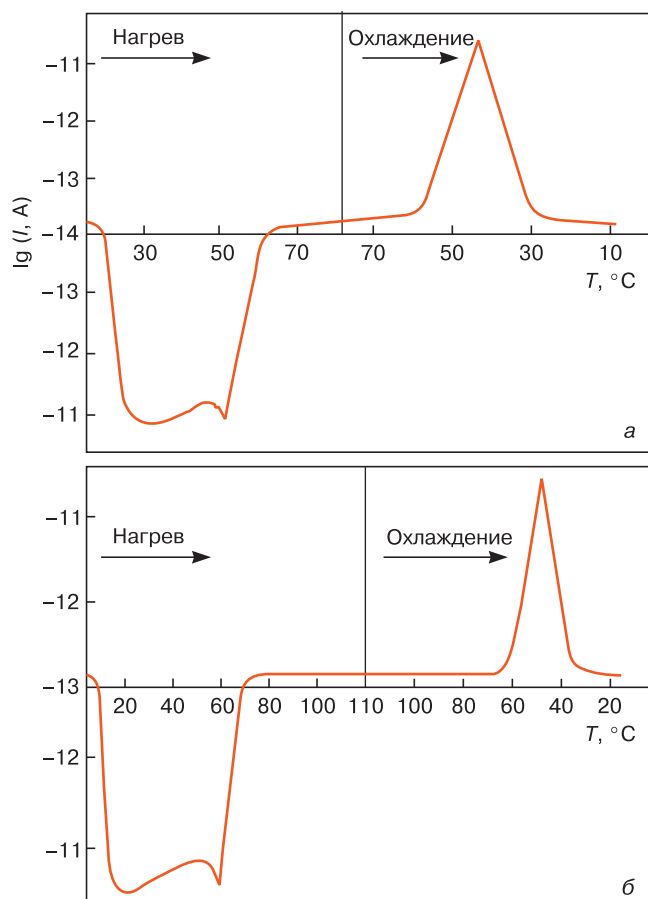


Рис. 4. Температурная зависимость ТКЗ в кристалле ТГС: а — первый нагрев; б — повторный нагрев

Fig. 4. Temperature dependence of short circuit currents in a triglycine sulfate crystal: (a) first heating; (b) reheating

разложения $I_{ТЭС}$. При температурах выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдаемые токи имеют только электрохимическую природу, т. е. являются $I_{ТЭС}$.

Приведенные выше эксперименты показали, что в образцах кристаллов сегнетовой соли и ТГС без предварительных внешних воздействий с симметричными электродами уже при комнатной температуре наблюдаются ТКЗ, которые сохраняются длительное время. При нагреве значение и направление токов меняются. ТКЗ наблюдаются как в сегнето-, так и в парафазе.

Возникновение ТКЗ можно объяснить исходя из следующей электрохимической модели, предложенной в работе [1] для кристаллов иодата лития.

Полярные срезы кристаллов могут быть представлены как электрохимические ячейки с симметричными электродами, типа $M/M_1/Pr_1/Э/Pr_2/M_1/M$ (где M — материал прижимных электродов; M_1 — материал токопроводящих покрытий; Pr_1 , Pr_2 — продукты электрохимических реакций; $Э$ — твердый электролит, вырезанный перпендикулярно полярной оси (ТГС, сегнетова соль)). Если рассматривать кристалл между двумя электродами как галь-

ваническую ячейку, то для такой ячейки значение ЭДС можно записать в виде [8]

$$\varepsilon = \varphi^{Pr_1Э} - \varphi^{Pr_2Э} + \varphi^{Pr_1Pr_2} = E_2 - E_1, \quad (2)$$

где E — электродный потенциал i -го электрода; φ — гальвани-потенциал на соответствующих границах.

Таким образом, короткозамкнутый полярный кристалл оказывается существенно неравновесным — в короткозамкнутом состоянии эти процессы могут наблюдаться сколь угодно долго, вплоть до полного разложения кристалла. Скорости приэлектродных процессов на противоположных поверхностях полярного среза различны, а суммарные реакции могут ускоряться, если есть возможность передачи электронов через внешнюю цепь, т. е. при коротком замыкании. Нагрев кристалла также приводит к дополнительной интенсификации процесса. В результате градиента электрохимических потенциалов и температурного поля в такой электрохимической ячейке возникает ЭДС, что порождает ТКЗ.

Заключение

В кристаллах полярных классов с низкотемпературными фазовыми переходами: сегнетова соль $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, ТГС $(CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ даже без внешних воздействий при нанесении симметричных электродов наблюдали ТКЗ во всем температурном интервале от комнатной температуры до температуры разложения, как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазах. При комнатной температуре установлено наличие ТКЗ, которые сохраняются достаточно долго, что объясняется электрохимическими явлениями в приповерхностных слоях, т. е. это — токи электрохимического саморазложения.

При нагреве от комнатной температуры до температуры Кюри идет конкуренция двух процессов: пиротоков и токов электрохимического саморазложения, а при температурах выше температуры Кюри наблюдаемые токи имеют только электрохимическую природу. В области температур фазовых переходов наблюдается резкое изменение направления протекания токов.

На основании экспериментальных результатов, изложенных выше, показано, что протекание ТКЗ через образцы полярных срезов кристаллов сегнетовой соли и ТГС обусловлено наличием собственной ЭДС, возникшей в результате электрохимического саморазложения противоположных поверхностей срезов образцов при контакте с токопроводящим покрытием вследствие анизотропии этих сторон.

Библиографический список

1. Блистанов А. А., Козлова, Н. С., Гераськин В. В. Влияние поверхностных состояний на особенности фазовых превращений

и формирование структурных дефектов в кристаллах иодата лития // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1996. № 4. С. 66—71.

2. Blistanov A. A., Kozlova N. S., Geras'kin V. V. The phenomenon of electrochemical self-decomposition in polar dielectrics // Ferroelectrics. 1997. V. 198, Iss. 1. P. 61—66. DOI: 10.1080/00150199708228338

3. Zhu Yong, Zhang Dao-Fan, Xu Zheng-Yi. The electrical properties of KLiSO_4 single crystals // Acta Phys. Sin. 1982. V. 31, Iss. 8. P.1073—1079. (In Chin.). DOI: 10.7498/aps.31.1073

4. Juhasz C., Gil-Zambrano J. L. Spontaneous electric currents from nylon films // J. Phys. D: Appl. Phys. 1982. V. 15, N 2. P. 327—336. DOI: 10.1088/0022-3727/15/2/019

5. Sharma R., Sud L. V. Temperature-dependent currents in unpolarised poly(vinyl alcohol) // J. Phys. D: Appl. Phys. 1981. V. 14, N 9. P. 1671—1676. DOI: 10.1088/0022-3727/14/9/015

6. Srivastava J. P., Shrivastava S. K., Srivastava A. P. Thermally stimulated discharge currents from unpoled iodine doped polyvinylacetate // Jpn. J. Appl. Phys. 1981. V. 20, N 12. P. 2439—2442. DOI: 10.1143/JJAP.20.2439

7. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.

8. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.

9. Иона Ф., Широне Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.

10. Гаврилова Н. Д., Малышкина И. А. Влияние изменений в структуре сетки водородных связей воды на электрофизические свойства систем «матрица–вода» при ступенчатом нагреве // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2018. № 6. С. 74—80.

11. Гороховатский Ю. А. Основы термоактивационного анализа. М.: Наука, 1981. 152 с.

12. Масловская А. Г. Исследование распределения поляризации в сегнетоэлектрических кристаллах на основе решения обратной задачи пироэффекта // Физико–математические науки. Физика. 2012. № 3 (23). С. 114—122.

13. Novik V. K., Gavrilova N. D. Low-temperature pyroelectricity // Phys. Solid State. 2000. V. 42, Iss. 6. P. 991—1008. DOI: 10.1134/1.1131338

14. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Nikishina A. I. Polarization relaxation in Rochelle salt crystals // Phys. Solid State. 2007. V. 49, Iss. 10. P. 1953—1956. DOI: 10.1134/S106378340710023X

15. Novikov V. N., Novik V. K., Esengaliev A. B., Gavrilova N. D. Point defects and singularities of the low-temperature

($T < 15$ K) behavior of the pyroelectric coefficient and the spontaneous polarization of TGS , LiTaO_3 and LiNbO_3 // Ferroelectrics. 1991. V. 118, Iss. 1. P. 59—69. DOI: 10.1080/00150199108014745

16. Bogomolov A. A., Dabizha T. A., Malysheva O. V. Nonlinear pyroeffect in unipolar DTGS crystals // Ferroelectrics. 1996. V. 186, Iss. 1. P. 1—4. DOI: 10.1080/00150199608218019

17. Малышкина О. В. Пространственное распределение поляризации и пироэлектрический эффект в сегнетоактивных материалах: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж, 2009. 260 с.

18. Drozhdin S. N., Golitsyna O. M., Nikishina A. I., Kostsov A. M. Pyroelectric and dielectric properties of triglycine sulphate with an impurity of phosphorus (TGSP) // Ferroelectrics. 2008. V. 373, Iss. 1. P. 93—98. DOI: 10.1080/00150190802408804

19. Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.

20. Блистанов А. А., Козлова Н. С., Гераскин В. В. Явление электрохимического разложения полярных диэлектрических кристаллов (диплом № 216) / Сб. кратких описаний научных открытий. М.: Российская академия естественных наук, 2002. Вып. 2. С. 20.

21. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: Химия, 1960. 325 с.

22. Михайлова А. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи с твердыми электролитами в системе серебро–комплексный йодный электрод // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 685—688.

23. Buzanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova N. S., Sagalova T. B. Near-electrode processes in lanthanum–gallium tantalate crystals // Crystallogr. Rep. 2008. V. 53, N 5. P. 853—857. DOI: 10.1134/S1063774508050210

24. Kozlova A. P., Kozlova N. S., Anfimov I. M., Kiselev D. A., Bykov A. S. Lanthanum–gallium tantalate crystals and their electrophysical characterization // J. Nano- Electron. Phys. 2014. V. 6, N 3. P. 03034—1—03034—4.

25. Kozlova N. S., Buzanov O. A., Kozlova A. P., Anfimov I. M. Lanthanum–gallium tantalate crystals: surface processes and their effect on electrophysical properties // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 80. P. 012017—1—012017—4. DOI: 10.1088/1757-899X/80/1/012017

26. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968. 464 с.

27. Переломова Н. В., Тагиева М. М. Кристаллофизика. Сборник задач с решениями. М.: МИСиС, 2013. 408 с.

28. Рез И. С., Поплавко Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания вузу № 3.2794.2017/4.6, № 11.5583.2017/ИТР (11.5583.2017/7.8), № 11.6181.2017/ИТР (11.6181.2017/7.8). Исследования проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ «МИСиС».

Статья поступила в редакцию 16 января 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 146—155.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-146-155

Features of manifestation of surface electrochemical processes in ferroelectric crystals with low-temperature phase transitions

N. S. Kozlova^{1,*}, E. V. Zabelina¹, M. B. Bykova¹, A. P. Kozlova¹

¹ *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia*

Abstract. The process of short circuit current behaviour in crystals with low-temperature phase transitions Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and triglycine sulfate $(\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ was studied. The investigations were carried out on samples of polar cuts without preliminary polarization with symmetrical indium conductive coatings. Short-circuit currents which persist for a rather long time were observed on all samples already at room temperature. The phenomenon of current decay with time was observed. The temperature dependences of short-circuit currents were obtained in the temperature range 17—45 °C for Rochelle salt, in the temperature range 17—110 °C for triglycine sulfate. Short-circuit currents are observed in these crystals both in the ferroelectric phase and in the paraphase. It is shown that in a ferroelectric phase, the total short-circuit current is determined by the competing processes — pyro-currents and currents of electrochemical decomposition. In the paraphase, the short-circuit currents are the currents of electrochemical self-decomposition. Based on the experimental results obtained in this work, it was shown that the flow of short-circuit currents through the samples of polar sections of crystals of Rochelle salt and triglycine sulfate is due to the presence of its own EMF resulting from electrochemical self-decomposition of the opposite surfaces of the polar sections of the samples in contact with conductive coatings due to anisotropy of these surfaces. A model of electrochemical self-decomposition in such crystals is proposed.

Keywords: polar classes, ferroelectrics, triglycine sulfate, Rochelle salt, low-temperature ferroelectric phase transition, pyroelectric effect, short-circuit currents

References

1. Blistanov A. A., Kozlova N. S., Geraskin V. V. The influence of surface states on the features of phase transformations and the formation of structural defects in lithium iodate crystals. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya* = *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 1996, no. 4, pp. 66—71. (In Russ.)
2. Blistanov A. A., Kozlova N. S., Geras'kin V. V. The phenomenon of electrochemical self-decomposition in polar dielectrics. *Ferroelectrics*, 1997, vol. 198, no. 1, pp. 61—66. DOI: 10.1080/00150199708228338
3. Zhu Yong, Zhang Dao-Fan, Xu Zheng-Yi. The electrical properties of KLiSO_4 single crystals. *Acta Phys. Sin.*, 1982, vol. 31, no. 8, pp. 1073—1079. (In Chin.). DOI: 10.7498/aps.31.1073
4. Juhasz C., Gil-Zambrano J. L. Spontaneous electric currents from nylon films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1982, vol. 15, no. 2, pp. 327—336. DOI: 10.1088/0022-3727/15/2/019
5. Sharma R., Sud L. V. Temperature-dependent currents in unipolarised poly(vinyl alcohol). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1981, vol. 14, no. 9, pp. 1671—1676. DOI: 10.1088/0022-3727/14/9/015
6. Srivastava J. P., Shrivastava S. K., Srivastava A. P. Thermally stimulated discharge currents from unpoled iodine doped polyvinylacetate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 20, no. 12, pp. 2439—2442. DOI: 10.1143/JJAP.20.2439
7. Gorokhovatsky Yu. A. *Termoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokomnykh poluprovodnikov i dielektrikov* [Thermal activation current spectroscopy of high-ohm semiconductors and dielectrics]. Moscow: Nauka, 1991, 248 p. (In Russ.)
8. Chebotin V. N., Perfil'yev M. V. *Elektrokimiya tverdykh elektrolitov* [Electrochemistry of solid electrolytes]. Moscow: Khimiya, 1978, 312 p. (In Russ.)
9. Jona F., Shirane G. *Segnetoelektricheskiye kristally* [Ferroelectric crystals]. Moscow: Mir, 1965, 555 p. (In Russ.)
10. Gavrilova N. D., Malyskhina I. A. The influence of changes in the structure of hydrogen bonds of water on the electrophysical properties of matrix-water systems in stepwise heating. *Moscow University Physics Bulletin*, 2018, no. 6, pp. 74—80. (In Russ.)
11. Gorokhovatsky Yu. A. *Osnovy termoaktivatsionnogo analiza* [Basics of thermo-activation analysis]. Moscow: Nauka, 1981, 152 p. (In Russ.)
12. Maslovskaya A. G. Study of the polarization distribution in ferroelectric crystals based on the solution of the inverse pyroelectric problem. *Physics and mathematics. Physics. = Fiziko-matematicheskiye nauki. Fizika*, 2012, no. 3, pp. 114—122. (In Russ.)
13. Novik V. K., Gavrilova N. D. Low-temperature pyroelectricity. *Phys. Solid State*, 2000, vol. 42, no. 6, pp. 991—1008. DOI: 10.1134/1.1131338
14. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Nikishina A. I. Polarization relaxation in Rochelle salt crystals. *Phys. Solid State*, 2007, vol. 49, no. 10, pp. 1953—1956. DOI: 10.1134/S106378340710023X
15. Novikov V. N., Novik V. K., Esengaliev A. B., Gavrilova N. D. Point defects and singularities of the low-temperature ($T < 15$ K) behavior of the pyroelectric coefficient and the spontaneous polarization of TGS, LiTaO_3 and LiNbO_3 . *Ferroelectrics*, 1991, vol. 118, no. 1, pp. 59—69. DOI: 10.1080/00150199108014745
16. Bogomolov A. A., Dabizha T. A., Malyskhina O. V. Nonlinear pyroeffect in unipolar DTGS crystals. *Ferroelectrics*, 1996, vol. 186, no. 1, pp. 1—4. DOI: 10.1080/00150199608218019
17. Malyskhina O. V. Spatial distribution of polarization and pyroelectric effect in ferroactive materials. Diss. ... Dr. Sci. (Phys.-Math.). Voronezh, 2009. 260 p. (In Russ.)
18. Drozhdin S. N., Golitsyna O. M., Nikishina A. I., Kostsov A. M. Pyroelectric and dielectric properties of triglycine sulphate with an impurity of phosphorus (TGS-P). *Ferroelectrics*, 2008, vol. 373, no. 1, pp. 93—98. DOI: 10.1080/00150190802408804
19. Oreshkin P. T. *Fizika poluprovodnikov i dielektrikov* [Physics of semiconductors and dielectrics]. Moscow: Vysshaya shkola, 1977, 448 p. (In Russ.)
20. Blistanov A. A., Kozlova N. S., Geraskin V. V. Yavleniye elektrokhimicheskogo razlozheniya polyarnykh dielektricheskikh kristallov [Phenomenon of Electrochemical Decomposition of Polar Dielectric Crystals. Scientific Discoveries]. *Sb. kratkikh opisaniy nauchnykh otkrytii* = *Collection of brief descriptions of scientific discoveries*. Moscow: Rossiiskaya akademiya estestvennykh nauk, 2002. p. 20. (In Russ.)
21. Delimarsky Yu. K., Markov B. F. *Elektrokimiya rasplavlennykh soley* [Electrochemistry of molten salts]. Moscow: Khimiya, 1960, 325 p. (In Russ.)
22. Mikhailova A. M., Ukshe E. A. Electrochemical circuits with solid electrolytes in a silver-complex iodine electrode system.

Information about authors:

Nina S. Kozlova^{1,*}: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of Laboratory (kozlova_nina@mail.ru); **Evgeniya V. Zabelina¹**: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Engineer (zabelina.ev@misis.ru); **Marina B. Bykova¹**: Leading Engineer (xxxmarinaxxx08@mail.ru); **Anna P. Kozlova¹**: Leading Engineer (kozlova.ap@misis.ru)

* Corresponding author

Elektrokimiya = Russian Electrochemistry, 1987, vol. 23, no. 5, pp. 685—688. (In Russ.)

23. Buzanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova N. S., Sagalova T. B. Near-electrode processes in lanthanum–gallium tantalate crystals. *Crystallogr. Rep.*, 2008, vol. 53, no. 5, pp. 853—857. DOI: 10.1134/S1063774508050210

24. Kozlova A. P., Kozlova N. S., Anfimov I. M., Kiselev D. A., Bykov A. S. Lanthanum–gallium tantalate crystals and their electrophysical characterization. *J. Nano– Electron. Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03034–1—03034–4.

25. Kozlova N. S., Buzanov O. A., Kozlova A. P., Anfimov I. M. Lanthanum–gallium tantalate crystals: surface processes and their effect on electrophysical properties. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 80, pp. 012017–1—012017–4. DOI: 10.1088/1757-899X/80/1/012017

26. Zheludev I. S. *Fizika kristallicheskikh dielektrikov* [Physics of crystalline dielectrics]. Moscow: Nauka, 1968, 464 p. (In Russ.)

27. Perelomova N. V., Tagiyeva M. M. *Kristallofizika. Sbornik zadach s resheniyami* [Crystal Physics. Collection of problems with solutions]. Moscow: MISiS, 2013. 408 p. (In Russ.)

28. Rez I. S., Poplavko Yu. M. *Osnovnyye svoystva i primeneniye v elektronike* [Dielectrics. Basic properties and applications in electronics]. Moscow: Radio i svyaz, 1989, 288 p. (In Russ.)

Acknowledgement. *This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment to the Higher Educational Institution No. 3.2794.2017/4.6, No. 11.5583.2017/ИТП (11.5583.2017/7.8), No. 11.6181.2017/ИТП (11.6181.2017/7.8) The studies were carried out at the Interdepartmental Training and Testing Laboratory of Semiconductor Materials and Dielectrics «Single Crystals and Stock on their Base» of the National University of Science and Technology MISiS.*

Received January 16, 2019

УДК 621.315.592:548.73

Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$

© 2018 г. Е. А. Агаркова¹, М. А. Борик², В. Т. Бублик³, Т. В. Волкова⁴, А. В. Кулебякин²,
И. Е. Курицина¹, Н. А. Ларина⁴, Е. Е. Ломонова², Ф. О. Милович³, В. А. Мызина²,
П. А. Рябочкина⁴, Н. Ю. Табачкова^{2,3,§}

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

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

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

⁴ *Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва,
ул. Большевикская, д. 68, Саранск, Республика Мордовия, 430005, Россия*

Аннотация. Приведены результаты исследования кристаллической структуры, ионной проводимости и локальной структуры твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ при $x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14$. Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. Исследования фазового состава кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Транспортные характеристики изучали методом импедансной спектроскопии в температурном диапазоне 400—900 °С. Исследование локальной структуры кристаллов выполняли методом оптической спектроскопии. В качестве спектроскопического зонда использовали ионы Eu^{3+} . В результате исследования локальной структуры твердых растворов систем $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ выявлены особенности формирования оптических центров, которые отражают характер локализации кислородных вакансий в кристаллической решетке в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида. Установлено, что локальное кристаллическое окружение ионов Eu^{3+} в твердых растворах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ определяется концентрацией стабилизирующего оксида и практически не зависит в рассмотренном случае от вида стабилизирующего оксида (Y_2O_3 или Gd_2O_3). Максимальная проводимость при температуре 900 °С выявлена в кристаллах, содержащих 10 % (мол.) Gd_2O_3 и 8 % (мол.) Y_2O_3 . Эти составы соответствуют t'' -фазе и близки к границе между областями кубической и тетрагональной фаз. Установлено, что в системе $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ стабилизация высокосимметричной фазы происходит при меньшей концентрации стабилизирующего оксида, чем в системе $\text{ZrO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в этом диапазоне составов основное влияние на концентрационную зависимость ионной проводимости оказывает фазовый состав, а не характер локализации кислородных вакансий в кристаллической решетке.

Ключевые слова: диоксид циркония, $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$, рост кристаллов, ионная проводимость, локальная структура, фазовый анализ

Введение

Материалы на основе диоксида циркония обладают высокой ионной проводимостью при повышен-

ных температурах и поэтому широко используются в качестве твердых электролитов в ТОТЭ [1—3]. Кислород-ионная проводимость твердых растворов на основе диоксида циркония обусловлена наличием

Агаркова Екатерина Алексеевна¹ — аспирант, e-mail: apple33@mail.ru; **Борик Михаил Александрович**² — старший научный сотрудник, e-mail: boric@lst.gpi.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич**³ — доктор физ.-мат. наук, профессор e-mail: bublik_vt@rambler.ru; **Волкова Татьяна Владимировна**⁴ — канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, e-mail: sendboxv@mail.ru; **Кулебякин Алексей Владимирович**² — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kulebyakin@lst.gpi.ru; **Курицина Ирина Евгеньевна**¹ — младший научный сотрудник, e-mail: koneva@issp.ac.ru; **Ларина Наталия Анатольевна**⁴ — студент, e-mail: saharova.1996@mail.ru; **Ломонова Елена Евгеньевна**² — доктор техн. наук, зав. лабораторией, e-mail: lomonova@lst.gpi.ru; **Милович Филипп Олегович**³ — канд. физ.-мат. наук, инженер, e-mail: philippmilovich@gmail.com; **Мызина Валентина Алексеевна**² — научный сотрудник, e-mail: vamygina@lst.gpi.ru; **Рябочкина Полина Анатольевна**⁴ — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru; **Табачкова Наталия Юрьевна**^{2,3,§} — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com

§ Автор для переписки

в их анионной подрешетке кислородных вакансий, образующихся из-за необходимости зарядовой компенсации при гетеровалентном замещении ионов Zr^{4+} катионами стабилизирующих оксидов с валентностью $3+$ или $2+$ [4]. Значение ионной проводимости твердых растворов на основе диоксида циркония зависит от вида и концентрации стабилизирующего оксида и определяется целым рядом факторов. Основными из этих факторов являются: фазовый состав, концентрация и подвижность кислородных вакансий, участвующих в переносе заряда.

Зависимость проводимости от вида и концентрации стабилизирующего оксида подробно была изучена в работе [5]. Было показано, что увеличение ионного радиуса стабилизирующего катиона приводит к уменьшению максимального значения ионной проводимости. При этом концентрация стабилизирующего оксида, соответствующая максимальной проводимости, уменьшается с увеличением ионного радиуса стабилизирующего катиона [6].

Подробное рассмотрение влияния взаимодействия кислородных вакансий с катионами стабилизирующего оксида на транспортные свойства оксидов со структурой флюорита приведено в работе [6]. Наличие комплексов различного типа для материалов на основе оксида циркония обсуждается в работах [7—13]. Тип образующихся комплексов можно характеризовать положением кислородных вакансий относительно катионов циркония и легирующей примеси, т. е. локальной структурой кристаллической решетки.

В настоящее время имеется достаточно большое число работ, посвященных компьютерному моделированию локальных дефектов структуры и их взаимодействию в оксидных твердых электролитах, используя разные подходы [10—15]. Одним из экспериментальных методов исследования локальной структуры кристаллов является оптическая спектроскопия. Этот метод, с использованием иона Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда, широко используют для изучения локальной структуры кристаллов, в том числе твердых растворов на основе диоксида циркония [9, 16—18].

Цель работы — установление связи между транспортными характеристиками, структурой и фазовым составом в кристаллах твердых растворов ZrO_2 — Y_2O_3 и ZrO_2 — Gd_2O_3 в зависимости от вида и концентрации стабилизирующего оксида.

Образцы и методы исследования

Кристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14$) выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере диаметром 130 мм со скоростью роста 10 мм/ч [19]. Все твердые растворы дополнительно легировали 0,1 % (мол.) Eu_2O_3 .

Ионы Eu^{3+} использовали в качестве спектроскопического зонда для исследования локальной кристаллической структуры методом оптической спектроскопии. Рост кристаллов осуществляли на установке «Кристалл-407» (частота — 5,28 МГц, максимальная выходная мощность 60 кВт). Масса загрузки составляла 6 кг. Для приготовления шихты использовали порошки ZrO_2 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Eu_2O_3 чистотой не менее 99,99 %.

Определение фазового состава кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8. Фазовый анализ осуществляли на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$. 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.

Исследования транспортных характеристик кристаллов проводили в температурном интервале 400—900 °C с шагом 50 °C на анализаторе Solartron SI 1260, в частотном диапазоне 1 Гц—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 проводили отжиг при температуре 950 °C в течение 1 ч на воздухе. Амплитуда прикладываемого переменного сигнала на образец составляла 24 мВ. Детальный анализ частотного спектра импеданса проводили по программе ZView. Сопротивления электролитов рассчитывали из полученных импедансных спектров, далее вычисляли удельную электропроводность кристаллов.

Регистрацию спектров люминесценции при температуре 300 и 77 К осуществляли с помощью спектрометра FHR 1000 фирмы Horiba. В качестве приемника излучения использовали ФЭУ Hamamatsu R928. Возбуждение люминесценции на уровень 5D_1 осуществляли излучением второй гармоники лазеров $YVO_4 : Nd$ (с длиной волны $\lambda_{возб} = 532$ нм). Возбуждение люминесценции на уровень 5L_6 ионов Eu^{3+} осуществляли с помощью третьей гармоники $LiYF_4 : Nd$ лазера с длиной волны 351 нм.

Результаты и их обсуждение

Составы выращенных кристаллов, соответствующие им обозначения и значения плотности кристаллов представлены в табл. 1.

Кристаллы, стабилизированные оксидом гадолиния, по форме, цвету и размерам принципиально не отличались от кристаллов, стабилизированных оксидом иттрия. Все кристаллы имели столбчатую форму, типичную для этого метода выращивания. В исследованном диапазоне со-

Таблица 1

Составы выращенных кристаллов, их обозначения и плотность
[Compositions of the grown crystals, their designations and density]

ZrO ₂ —Y ₂ O ₃			ZrO ₂ —Gd ₂ O ₃		
Состав кристалла	Обозначение	Плотность, г/см ³	Состав кристалла	Обозначение	Плотность, г/см ³
(ZrO ₂) _{0,96} (Y ₂ O ₃) _{0,04}	4YSZ	6,020(2)	(ZrO ₂) _{0,96} (Gd ₂ O ₃) _{0,04}	4GdSZ	6,251(2)
(ZrO ₂) _{0,92} (Y ₂ O ₃) _{0,08}	8YSZ	6,010(2)	(ZrO ₂) _{0,92} (Gd ₂ O ₃) _{0,08}	8GdSZ	6,394(2)
(ZrO ₂) _{0,90} (Y ₂ O ₃) _{0,10}	10YSZ	5,950(2)	(ZrO ₂) _{0,90} (Gd ₂ O ₃) _{0,10}	10GdSZ	6,481(2)
(ZrO ₂) _{0,88} (Y ₂ O ₃) _{0,12}	12YSZ	5,928(2)	(ZrO ₂) _{0,88} (Gd ₂ O ₃) _{0,12}	12GdSZ	6,533(2)
(ZrO ₂) _{0,86} (Y ₂ O ₃) _{0,14}	14YSZ	5,882(2)	(ZrO ₂) _{0,86} (Gd ₂ O ₃) _{0,14}	14GdSZ	6,586(2)

Таблица 2

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры кристаллов
(ZrO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x и (ZrO₂)_{1-x}(Gd₂O₃)_x [Phase composition and parameters of the crystal structure
of crystals (ZrO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x и (ZrO₂)_{1-x}(Gd₂O₃)_x]

ZrO ₂ —Y ₂ O ₃			ZrO ₂ —Gd ₂ O ₃		
Образец	Фаза*	Параметры решетки, нм	Образец	Фаза*	Параметры решетки, нм
4YSZ	<i>t</i>	<i>a</i> = 0,3606(1), <i>c</i> = 0,5169(1)	4GdSZ	<i>t</i>	<i>a</i> = 0,3609(1), <i>c</i> = 0,5182(1)
	<i>t'</i>	<i>a</i> = 0,3626(1), <i>c</i> = 0,5147(2)		<i>t'</i>	<i>a</i> = 0,3636(1), <i>c</i> = 0,5155(2)
8YSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5138(1)	8GdSZ	<i>t'</i>	<i>a</i> = 0,3641(1), <i>c</i> = 0,5155(1)
10YSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5144(1)	10GdSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5159(1)
12YSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5148(1)	12GdSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5167(1)
14YSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5153(1)	14GdSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5175(1)

**t* — тетрагональная модификация ZrO₂, *c* — кубическая модификация ZrO₂.

ставов однородные, прозрачные монокристаллы твердых растворов (ZrO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x были получены при $x = 0,08 \div 0,14$, а твердых растворов (ZrO₂)_{1-x}(Gd₂O₃)_x — при $x = 0,10 \div 0,14$. В отличие от однородных прозрачных монокристаллов 8YSZ, кристаллы 8GdSZ были полупрозрачными, но без видимых дефектов в объеме слитка. Кристаллы 4YSZ были белыми и непрозрачными, также как и кристаллы 4GdSZ.

С увеличением концентрации Y₂O₃ в твердых растворах на основе ZrO₂—Y₂O₃ плотность кристаллов уменьшается, так как плотность Y₂O₃ (4,850 г/см³) меньше плотности ZrO₂ (5,68 г/см³). Плотность Gd₂O₃ (7,407 г/см³) больше, чем плотность ZrO₂, поэтому плотность кристаллов ZrO₂—Gd₂O₃ увеличивается при увеличении концентрации Gd₂O₃.

В табл. 2 приведен фазовый состав и параметры кристаллической структуры для кристаллов ZrO₂ стабилизированных Y₂O₃ и Gd₂O₃.

В кристаллах 4YSZ и 4GdSZ присутствовали две тетрагональные фазы диоксида циркония *t* и *t'* с разной степенью тетрагональности. Наличие этих фаз обусловлено фазовым распадом высоко-

температурного кубического твердого раствора на две метастабильные тетрагональные фазы. При переходе из однофазной кубической области в двухфазную (*c* + *t*) область равновесной фазовой диаграммы системы ZrO₂—Y₂O₃ и ZrO₂—Gd₂O₃ распада на стабильные фазы не происходит. При некотором критическом для данного состава переохлаждении происходит фазовый переход первого рода, сопровождающийся перераспределением стабилизирующей примеси и образованием двух метастабильных тетрагональных фаз, составы которых лежат внутри двухфазной области вблизи равновесных границ. При концентрации стабилизирующего оксида 8 % (мол.) фазовый состав кристаллов зависел от вида стабилизирующего оксида: кристаллы 8GdSZ обладали тетрагональной структурой, а 8YSZ — кубической. При концентрации больше 8 % (мол.) Y₂O₃ и 10 % (мол.) Gd₂O₃ кристаллы были однофазные кубические со структурой типа флюорита. В кубических твердых растворах параметр решетки кристаллов практически линейно увеличивался с ростом концентрации стабилизирующего оксида. При сопоставимых концентрациях параметр решет-

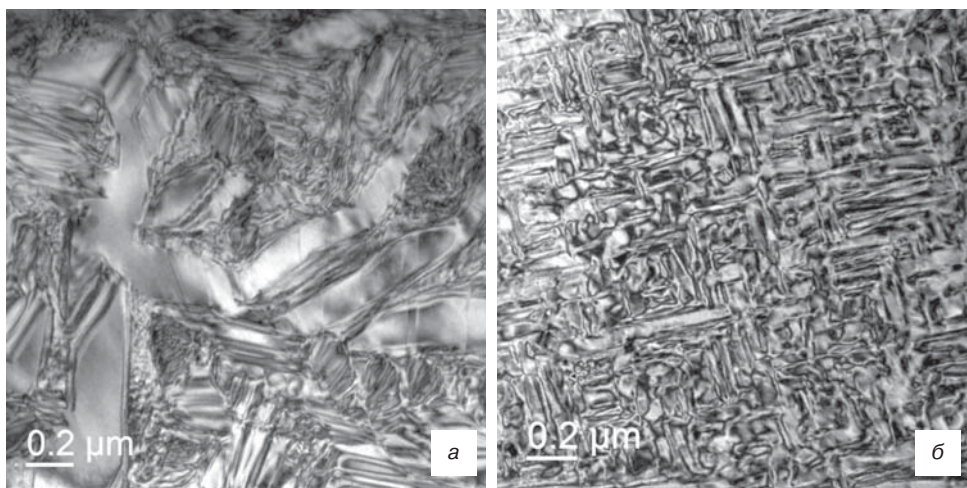


Рис. 1. Изображение двойников в кристаллах 4GdSZ (а) и 4YSZ (б)

Fig. 1. Image of twins in (a) 4GdSZ and (b) 4YSZ crystals

ки кубических кристаллов стабилизированных Y_2O_3 был меньше, чем у кристаллов стабилизированных Gd_2O_3 . Следует отметить, что стабилизация кубической фазы в кристаллах, солегированных Y_2O_3 , происходит при меньшей концентрации Y_2O_3 в твердом растворе, чем в кристаллах, солегированных Gd_2O_3 . Это может быть связано с зависимостью механизма стабилизации высокотемпературной фазы от вида стабилизирующей примеси. В двойных системах ZrO_2 — Y_2O_3 уменьшение ионного радиуса снижает температуру перехода из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную тетрагональную [20]. Это будет приводить к сохранению высокотемпературной кубической фазы при комнатной температуре при меньшей концентрации стабилизирующего оксида.

Исследование кристаллов методом просвечивающей микроскопии показало, что структура кристаллов 4YSZ и 4GdSZ состояла из двойников (рис. 1). Плоскостью двойникового является плоскость $\{110\}$. В кристаллах 4GdSZ наблюдали крупные двойники (см. рис. 1, а), которые, в свою очередь, состояли из более мелких двойников, т. е. каждый из двойников содержал внутри двойник следующего порядка. В кристаллах 4YSZ двойниковая структура была более однородной, а размеры двойников меньше (см. рис. 1, б).

Отличие в морфологии и дисперсности двойниковой структуры в кристаллах 4YSZ и 4GdSZ может быть связано с тем, что в соответствии с фазовыми диаграммами ZrO_2 — Y_2O_3 и ZrO_2 — Gd_2O_3 переход из однофазной

кубической в двухфазную область при охлаждении кристаллов, стабилизированных 4 % (мол.) Y_2O_3 , происходит при более низких температурах, чем в кристаллах, стабилизированных 4 % (мол.) Gd_2O_3 . Разная температура фазовых переходов может отражаться на морфологии и размерах двойников. В кристаллах 4YSZ двойникование идет одновременно и локализуется в малых объемах, в отличие от образцов 4GdSZ,

где двойникование сначала идет в более крупных доменах, которые, в свою очередь, тоже двойникуются.

На рис. 2 приведено изображение структуры кристаллов 8GdSZ и 8YSZ. В тетрагональных кристаллах 8GdSZ наблюдали мелкодисперсную двойниковую структуру (рис. 2, а), а в кристаллах 8YSZ двойников не было, что характерно для однофазных кубических монокристаллов (рис. 2, б). Но на дифракционной картине от кристаллов 8YSZ наблюдали рефлексы, запрещенные для кубической решетки и разрешенные для тетрагональной структуры. Наличие рефлексов типа 110 и 112 свидетельствует об упорядоченном смещении атомов кислорода и, следовательно, о нарушении симметрии, характерной для пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллы 8YSZ являются тетрагональными (t'' -фаза), а не кубическими как это следует из данных рентгеновской дифрактометрии. Существование t'' -фазы было обнаружено в работе [21]. Эта фаза была описана как имеющая степень тетрагональности $c/a = 1$, но при-

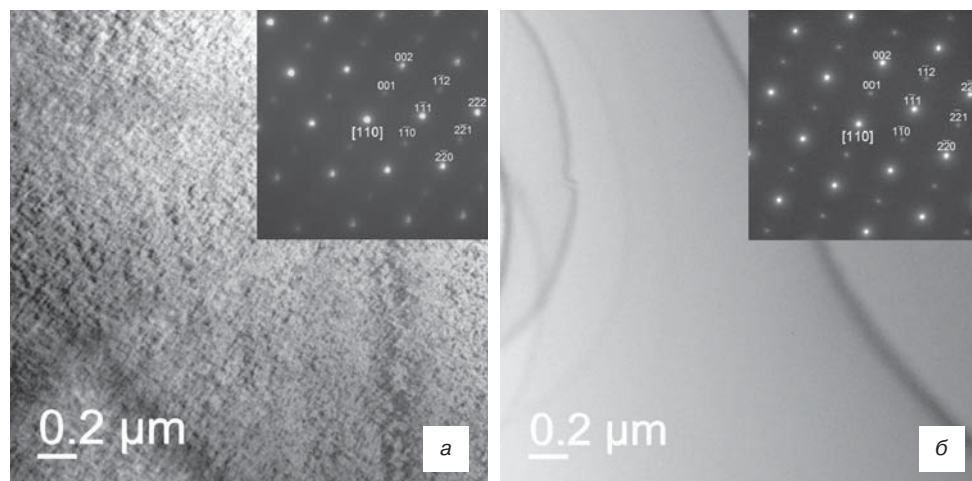


Рис. 2. Изображение структуры кристаллов 8GdSZ (а) и 8YSZ (б). Вставка — электронограммы

Fig. 2. Image of the structure of (a) 8GdSZ and (b) 8YSZ crystals. Insert — electron diffraction patterns

надлежащая к пространственной группе симметрии $R4_2/nmc$ вследствие смещения атомов кислорода в анионной подрешетке.

Анализ электронограмм кристаллов, принадлежащих к кубической фазе по данным рентгеновской дифрактометрии, показал, что кристаллы 8YSZ, 10YSZ и 10GdSZ, 12GdSZ принадлежат к t'' -фазе. Из исследованного диапазона составов только кристаллы 12YSZ, 14YSZ и 14GdSZ обладали кубической флюоритовой структурой.

Исследование особенностей локальной структуры кристаллов твердых растворов $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$, формируемой с учетом кислородных вакансий, проводили методом оптической спектроскопии. На рис. 3 и 4 представлены спектры люминесценции для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14$), легированных ионами Eu^{3+} , обусловленные переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5D_1 ($\lambda_{возб} = 532$ нм) при температуре 300 и 77 К.

Сравнительный анализ спектров люминесценции кристаллов $ZrO_2—Gd_2O_3$ свидетельствует о том, что по форме и положению линий они выявляют значительное сходство со спектрами люминесценции кристаллов $ZrO_2—Y_2O_3$ при сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида.

Так как энергетический зазор между уровнями 7F_0 и 7F_1 ионов Eu^{3+} , оцененный из спектров люминесценции, для кристаллов диоксида циркония стабилизированных Gd_2O_3 (Y_2O_3) составляет ~ 200 см $^{-1}$, то уровень 7F_1 при температуре $T = 77$ К оказывается незаселенным. Следовательно, возбуждение спектров люминесценции для кристаллов $ZrO_2—Gd_2O_3$ и $ZrO_2—Y_2O_3$, при $T = 300$ К происходит как через переход $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, так и через переход $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$, а при $T = 77$ К возбуждение люминесценции осуществляется через переход $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ ионов Eu^{3+} .

В спектрах люминесценции кристаллов с концентрацией Gd_2O_3 (Y_2O_3) от 4 до 14 % (мол.), зарегистрированных как при $T = 300$ К, так и при $T = 77$ К для перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, относительная интенсивность линии с максимумом 585,5 нм увеличивается по отношению к линиям в области 586,6 и 587,3 нм.

С учетом особенностей изменения спектров люминесценции, зарегистрированных при возбуждении излучением с $\lambda_{возб} = 532$ нм при $T = 300$ и 77 К, для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ионов Eu^{3+} в кристаллах ZrO_2 с различным содержанием стабилизирующего оксида идентифицировали типы оптических центров ионов Eu^{3+} в кристаллах $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$.

Линия с максимумом 585,5 нм относится к оптическому центру типа I. Этот тип центра соответствует иону Eu^{3+} , который имеет в ближайшем окружении одну кислородную вакансию и находится в окружении кислородного семивершинника.

Точечная симметрия данного оптического центра иона Eu^{3+} должна быть тригональной (C_{3v}). Уровень 7F_1 иона Eu^{3+} в этом случае должен быть расщеплен на две штарковских компоненты. Наличие дополнительных искажений приводит к понижению симметрии, и в этом случае уровень 7F_1 иона Eu^{3+} будет расщеплен на три штарковские компоненты [16]. Спектры люминесценции, представленные на рис. 3 и 4 для кристаллов $ZrO_2—Gd_2O_3$ и $ZrO_2—Y_2O_3$, являются суперпозицией спектров для различных оптических центров ионов Eu^{3+} с неоднородно уширенными спектральными линиями. В соответствии с этим не представлялось возможным однозначно определить число штарковских компонент, соответствующих уровню 5D_1 , для оптического центра Eu^{3+} типа I.

Линии с максимумами 586,6 и 587,3 нм в спектрах люминесценции при $T = 300$ К для кристаллов $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$, а также линии с максимумами 586,7 и 587,3 нм в спектрах люминесценции при $T = 77$ К, отнесены к оптическим центрам ионов Eu^{3+} типа II. Для данного типа центров кислородные вакансии в первой координационной сфере отсутствуют, но присутствуют во второй. Локальная симметрия таких центров соответствует C_1 . В соответствии с результатами работы [16], для этих центров Eu^{3+} расщепление уровня 7F_1 кристаллическим полем меньше по сравнению с расщеплением для центров типа I.

Редкоземельные ионы с характерными для них сверхчувствительными переходами между энергетическими уровнями редкоземельных ионов могут выступать в качестве «спектроскопического зонда» для выявления особенностей локальной структуры кристаллов [22, 23].

В работах [24, 25] на примере исследования интенсивностей сверхчувствительных оптических переходов между энергетическими уровнями редкоземельных ионов в кристаллах гранатов показано, что интенсивность сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов в них значительно возрастает, если точечная симметрия редкоземельного иона соответствует C_{2v} , C_2 , C_1 .

Для ионов Eu^{3+} сверхчувствительным является переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Его интенсивность будет значительным образом зависеть от кристаллического окружения. В то же время интенсивность магнитодипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Eu^{3+} не чувствительна к кристаллическому окружению. Поэтому, увеличение отношения интенсивностей переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ионов Eu^{3+} в исследуемых кристаллах может свидетельствовать об увеличении в них относительной доли более низкосимметричных центров.

Значения отношения интегральных интенсивностей линий для сверхчувствительного $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и магнитодипольного $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ переходов ионов Eu^{3+} ,

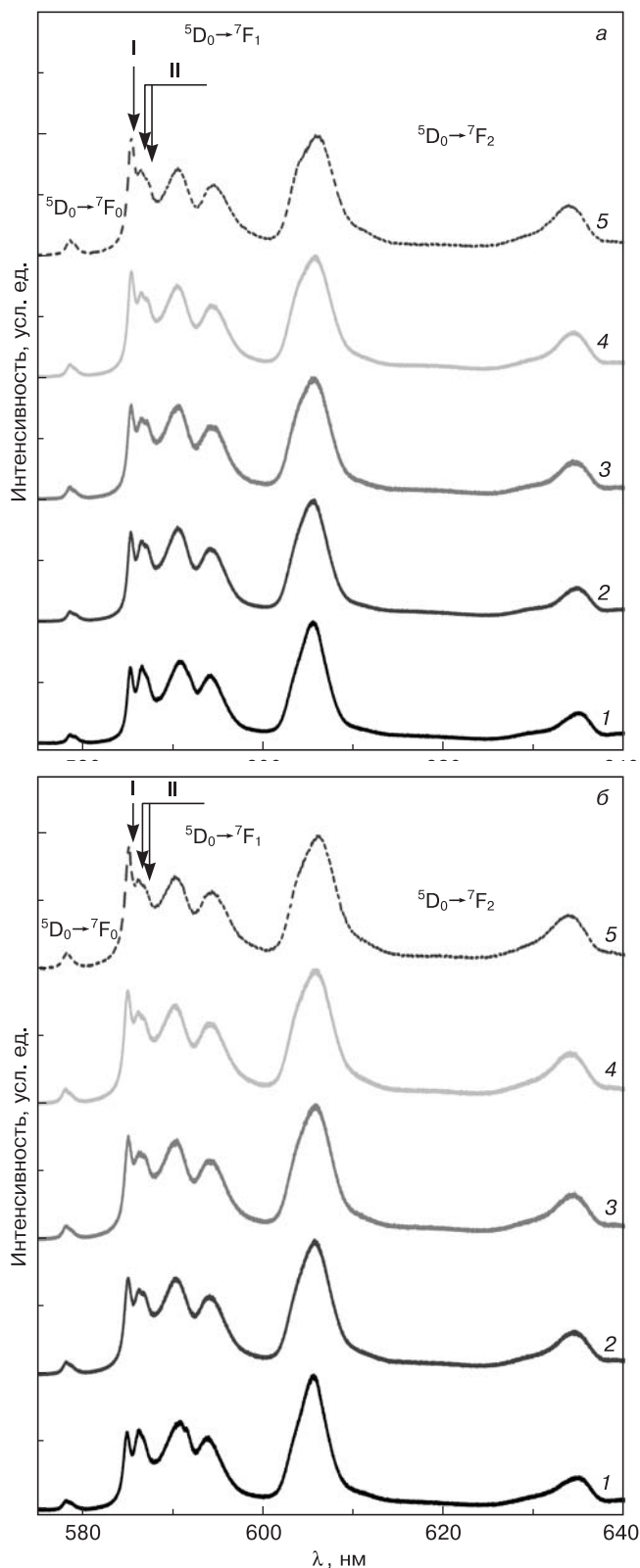


Рис. 3. Спектры люминесценции для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ (а) и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ (б), легированных ионами Eu^{3+} , обусловленные переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень $^5\text{D}_1$ ($\lambda_{\text{в036}} = 532$ нм) при $T = 300$ К: 1 — $x = 0,04$; 2 — $0,08$; 3 — $0,10$; 4 — $0,12$; 5 — $0,14$

Fig. 3. Luminescence spectra for (a) $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ and (б) $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ crystals doped with Eu^{3+} ions due to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions of Eu^{3+} ions when excited to the level of $^5\text{D}_1$ ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm) at $T = 300$ K: (1) $x = 0.04$, (2) 0.08 , (3) 0.10 , (4) 0.12 and (5) 0.14

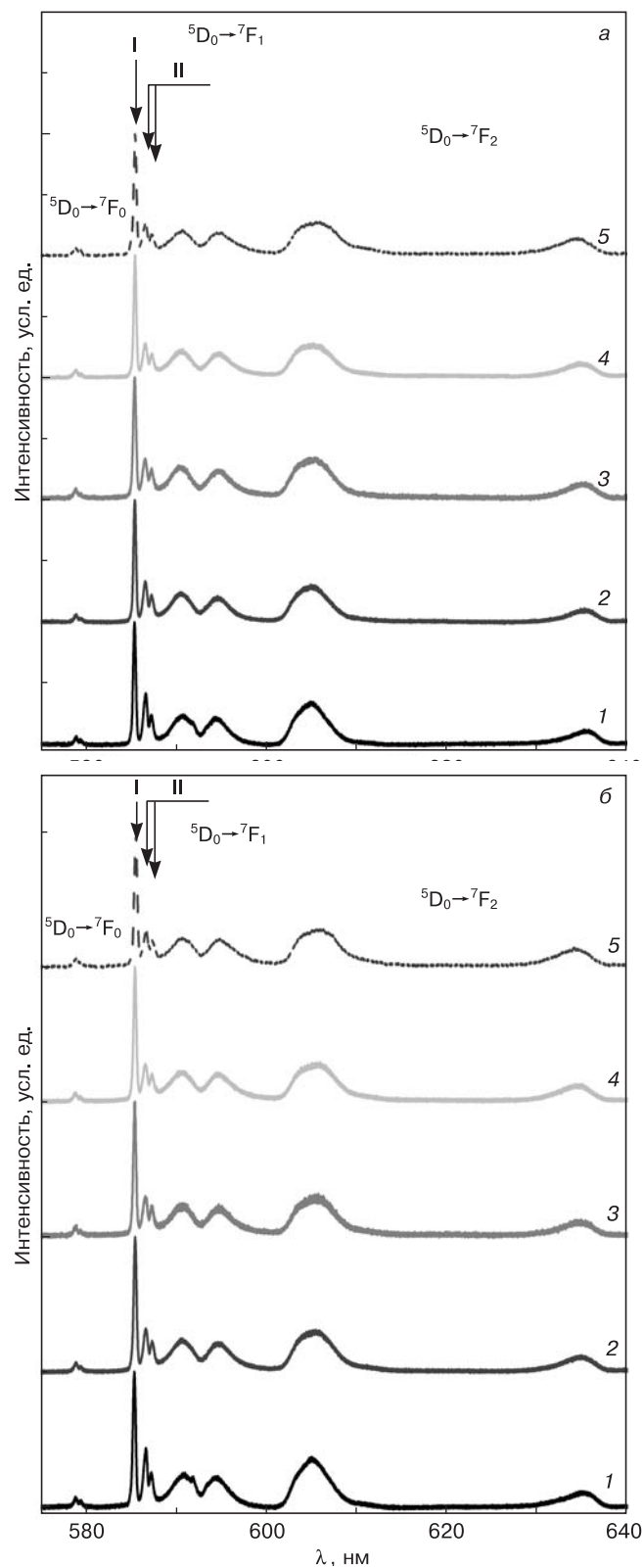


Рис. 4. Спектры люминесценции для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ (а) и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ (б), легированных ионами Eu^{3+} , обусловленные переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень $^5\text{D}_1$ ($\lambda_{\text{в036}} = 532$ нм) при $T = 77$ К: 1 — $0,04$; 2 — $0,08$; 3 — $0,10$; 4 — $0,12$; 5 — $0,14$

Fig. 4. Luminescence spectra for (a) $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ and (б) $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ crystals doped with Eu^{3+} ions due to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions of Eu^{3+} ions when excited to the level of $^5\text{D}_1$ ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm) at $T = 77$ K: (1) $x = 0.04$, (2) 0.08 , (3) 0.10 , (4) 0.12 and (5) 0.14

полученные из спектров люминесценции (см. рис. 3 и 4) представлены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что значения отношения интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ионов Eu^{3+} возрастают с ростом концентрации стабилизирующих оксидов Gd_2O_3 (Y_2O_3), что обусловлено увеличением относительной доли низкосимметричных оптических центров Eu^{3+} .

Обобщая особенности локальной структуры кристаллов $ZrO_2-Gd_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3$ можно заключить, что локальное кристаллическое окружение ионов Eu^{3+} в твердых растворах $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14$), формируемое с участием кислородных вакансий по кислороду, определяется концентрацией стабилизирующего оксида и практически не зависит в данном случае от его вида: Y_2O_3 или Gd_2O_3 . Относительная доля позиций ионов Eu^{3+} (Y^{3+} , Gd^{3+}), в которых кислородная вакансия находится в ближайшей координационной сфере, возрастает при концентрациях стабилизирующего оксида (Y_2O_3 , Gd_2O_3) выше 8 % (мол.).

На рис. 5 приведены зависимости удельной электропроводности кристаллов $ZrO_2-Gd_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3$ при температуре 1173 К. Из рис. 5 видно, что изменение проводимости с увеличением концентрации стабилизирующего оксида как в случае Y_2O_3 , так и в случае Gd_2O_3 имеет аналогичный характер. Однако максимум проводимости твердых растворов $ZrO_2-Gd_2O_3$ сдвинут в область более высоких концентраций относительно максимума проводимости твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$. Так, максимальную проводимость твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ наблюдали при содержании 8–10 % (мол.) Y_2O_3 , в то время как для твердого раствора $ZrO_2-Gd_2O_3$ эта концентрация составляла 10–12 % (мол.) Gd_2O_3 . Отметим, что максимальная проводимость в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ была выше аналогичной величины для

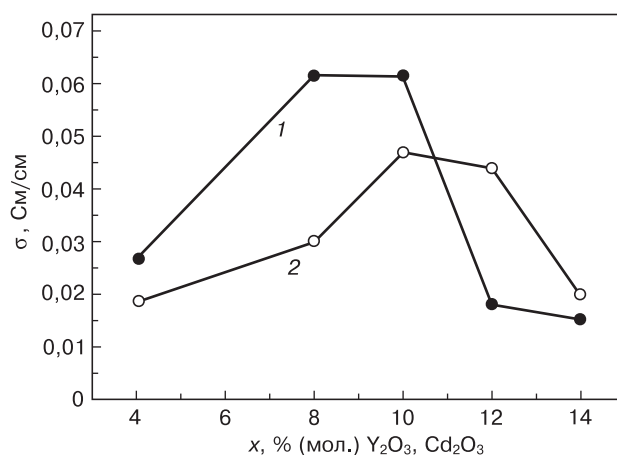


Рис. 5. Проводимость кристаллов σ при температуре 1173 К: 1 — $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$; 2 — $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$

Fig. 5. Conductivity of crystals σ at a temperature of 1173 K: (1) $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ and (2) $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$

системы $ZrO_2-Gd_2O_3$. Увеличение концентрации Y_2O_3 выше 10 % (мол.) и Gd_2O_3 выше 12 % (мол.) приводило к падению проводимости.

Значения проводимости тетрагональных кристаллов 4GdSZ и 4YSZ при 1173 К были близки. При увеличении концентрации Gd_2O_3 от 4 до 10 % (мол.) проводимость кристаллов увеличивается с ростом концентрации Gd_2O_3 . Максимальной проводимостью обладают кристаллы 10GdSZ, содержащие t'' -фазу. Для системы $ZrO_2-Y_2O_3$ появление t'' -фазы наблюдали в кристаллах с меньшей концентрацией стабилизирующего оксида (8YSZ), и эти кристаллы также характеризуются максимальной проводимостью. При переходе от t'' -фазе к кубической наблюдается уменьшение ионной проводимости с увеличением концентрации Gd_2O_3 или Y_2O_3 .

Заключение

Методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле выращены кристаллы твер-

Таблица 3

Отношение интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, оцененное из спектров люминесценции с $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм при температуре 300 и 77 К
 [Ratio of the integral intensities of the spectral lines for the transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, estimated from the luminescence spectra with $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm at a temperature of 300 and 77 K]

Образец	Отношение интегральных интенсивностей для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$		Образец	Отношение интегральных интенсивностей для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	
	$T = 300$ К	$T = 77$ К		$T = 300$ К	$T = 77$ К
4GdSZ	1,1	0,9	4YSZ	1,1	0,9
8GdSZ	1,2	1,0	8YSZ	1,1	0,9
10GdSZ	1,2	1,0	10YSZ	1,1	1,0
12GdSZ	1,2	1,0	12YSZ	1,3	1,1
14GdSZ	1,3	1,1	14YSZ	1,3	1,2

дых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ при $x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14$. Показано, что в исследованном диапазоне составов однородные, прозрачные монокристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ были получены при $x = 0,08 \div 0,14$, а твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ — при $x = 0,10 \div 0,14$.

Установлено, что стабилизация кубической фазы в кристаллах, солегированных Y_2O_3 , происходит при меньшей концентрации Y_2O_3 в твердом растворе, чем в кристаллах, солегированных Gd_2O_3 . Это может быть связано с зависимостью механизма стабилизации высокотемпературной фазы от вида стабилизирующей примеси.

Установлено, что локальное кристаллическое окружение ионов Eu^{3+} в твердых растворах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ определяется концентрацией стабилизирующего оксида и практически не зависит в данном случае от вида стабилизирующего оксида (Y_2O_3 или Gd_2O_3). Максимальную проводимость при температуре 1173 К наблюдали в кристаллах, содержащих 10 % (мол.) Gd_2O_3 и 8 % (мол.) Y_2O_3 . Эти составы соответствуют t'' -фазе и близки к границе между областями кубической и тетрагональной фаз. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в рассмотренном диапазоне составов основное влияние на концентрационную зависимость ионной проводимости оказывает фазовый состав, а не характер локализации кислородных вакансий в кристаллической решетке.

Библиографический список

1. Science and technology of zirconia V / Ed. by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink. Lancaster: Technomic Pub. Co., 1993. 862 p.
2. Basu R. N. Materials for solid oxide fuel cells. Ch. 12 // Recent trends in fuel cell science and technology. New Delhi (India): Anamaya Publishers, 2007. P. 284—329. DOI: 10.1007/978-0-387-68815-2
3. Yamamoto O., Arachi Y., Sakai H., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y. Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells // Ionics. 1998. V. 4, Iss. 5–6. P. 403—408. DOI: 10.1007/BF02375884
4. Кузьминов Ю. С., Ломонова Е. Е., Осико В. В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 369 с.
5. Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}-\text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = lanthanides) system // Solid State Ionics. 1999. V. 121, Iss. 1–4. P. 133—139. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00540-2
6. Kilner J. A., Brook R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides // Solid State Ionics. 1982. V. 6, Iss. 3. P. 237—252. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90045-5
7. Kilner J. A., Waters C. D. The effects of dopant cation-oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides // Solid State Ionics. 1982. V. 6, Iss. 3. P. 253—259. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90046-7
8. Goff J. P., Hayes W., Hull S., Hutchings M. T., Clausen K. N. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures // Phys. Rev. B. 1999. V. 59, Iss. 22. P. 14202—14219. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.14202
9. Yugami H., Koike A., Ishigame M., Suemoto T. Relationship between local structures and ionic conductivity in $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ studied by site-selective spectroscopy // Phys. Rev. B. 1991. V. 44, Iss. 17. P. 9214—9222. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.9214
10. Catlow C. R. A. Transport in doped fluorite oxides // Solid State Ionics. 1984. V. 12. P. 67—73. DOI: 10.1016/0167-2738(84)90131-0
11. Zavodinsky V. G. The mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia // Phys. Solid State. 2004. V. 46, Iss. 3. P. 453—457. DOI: 10.1134/1.1687859
12. Tokiy N. V., Perekrstov B. I., Savina D. L., Danilenko I. A. Concentration and temperature dependences of the oxygen migration energy in yttrium-stabilized zirconia // Phys. Solid State. 2011. V. 53. P. 1827—1901. DOI: 10.1134/S1063783411090290
13. Ding H., Virkar A. V., Liu F. Defect configuration and phase stability of cubic versus tetragonal yttria-stabilized zirconia // Solid State Ionics. 2012. V. 215. P. 16—23. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.014
14. Li X., Hafskjold B. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 1255—1271. DOI: 10.1088/0953-8984/7/7/007
15. Eichler A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity // Phys. Rev. B. 2001. V. 64, Iss. 17. P. 174103-1—174103-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.174103
16. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro P. Site selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconias // J. Solid State Chem. 1984. V. 54, Iss. 2. P. 179—192. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90145-2
17. Voron'ko Yu. K., Zufarov M. A., Sobol' A. A., Ushakov S. N., Tsybmal L. I. Spectroscopy and structure of Eu^{3+} centers in partially stabilized zirconia and hafnia // Inorganic Materials. 1997. V. 33, Iss. 4. P. 379—389.
18. Borik M. A., Volkova T. V., Kuritsyna I. E., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu. Features of the local structure and transport properties of $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ solid solutions // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 770. P. 320—326. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.117
19. Borik M. A., Lomonova E. E., Osiko V. V., Panov V. A., Porodinkov O. E., Vishnyakova M. A., Voron'ko Yu. K., Voronov V. V. Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275, Iss. 1–2. P. e2173—e2179. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.244
20. Андриевская Е. Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов. Киев. Наукова Думка, 2010. 472 с.
21. Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Arashi H., Yoshimura M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in $\text{ZrO}_2-\text{YO}_{1.5}$ solid solutions // Acta Cryst. B. 1994. V. 50, Iss. 6. P. 663—672. DOI: 10.1107/S0108768194006257
22. Judd B. R. Three-particle operators for equivalent electrons // Phys. Rev. 1966. V. 141, Iss. 1. P. 4—14. DOI: 10.1103/PhysRev.141.4
23. Krupke, W. F. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF_3 single crystals // Phys. Rev. 1966. V. 145, Iss. 1. P. 325—337. DOI: 10.1103/PhysRev.145.325
24. Bol'shakova E. V., Malov A. V., Ryabochkina P. A., Ushakov S. N., Nishchev K. N. Intensities of hypersensitive transitions in garnet crystals doped with Er^{3+} ions // Opt. Spectrosc. 2011. V. 110, Iss. 6. P. 910—916. DOI: 10.1134/S0030400X11060038
25. Borik M. A., Volkova T. V., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu., Chabushkin A. N. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in partially stabilized and stabilized zirconium crystals // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122, Iss. 4. P. 580—587. DOI: 10.1134/S0030400X17040087

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-79-00323.

Статья поступила в редакцию 18 января 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 156—165.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-156-165

Influence of phase composition and local crystal structure on the transport properties of $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ solid solutions

E. A. Agarkova¹, M. A. Borik², V. T. Bublik³, T. V. Volkova⁴, A. V. Kulebyakin², I. E. Kuritsyna¹,
N. A. Larina⁴, E. E. Lomonova², F. O. Milovich³, V. A. Myzina², P. A. Ryabochkina⁴, N. Yu. Tabachkova^{2,3,§}

¹ *Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences,
2 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia*

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

³ *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia*

⁴ *National Research Ogarev Mordovia State University,
68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Republic of Mordovia, Russia*

Abstract. The results of investigation of crystal structure, ion conductivity and local structure of solid solutions $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ and $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.04, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$). The crystals were grown by directional crystallization of the melt in a cold container. The phase composition of the crystals was studied by X-ray diffractometry and transmission electron microscopy. Transport characteristics were studied by impedance spectroscopy in the temperature range 400—900 °C. The local crystal structure was studied by optical spectroscopy. Eu^{3+} ions were used as a spectroscopic probe. The results of the study of the local structure of solid solutions of $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ systems revealed the peculiarities of the formation of optical centers, which reflect the nature of the localization of oxygen vacancies in the crystal lattice depending on the stabilizing oxide concentration. It is established that the local crystal environment of Eu^{3+} ions in solid solutions $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ and $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ is determined by the stabilizing oxide concentration and practically does not depend on the type of stabilizing oxide (Y_2O_3 or Gd_2O_3). The maximum conductivity at 900 °C was observed in crystals containing 10 mol.% Gd_2O_3 and 8 mol.% Y_2O_3 . These compositions correspond to the t' -phase and are close to the boundary between the regions of the cubic and tetragonal phases. It was found that in the system $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ stabilization of the highly symmetric phase occurs at a lower stabilizing oxide concentration than in the system $\text{ZrO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$. Analysis of the data obtained allows us to conclude that in this range of compositions the main influence on the concentration dependence of the ion conductivity has a phase composition, rather than the nature of the localization of oxygen vacancies in the crystal lattice.

Keywords: zirconia, $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$, crystal growth, ion conductivity, local structure, phase analysis

References

1. *Science and technology of zirconia* V. Ed. by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink. Lancaster: Technomic Pub. Co., 1993, 862 p.
2. Basu R. N. Materials for solid oxide fuel cells. Ch. 12. *Recent trends in fuel cell science and technology*. New Delhi (India): Anamaya Publishers, 2007, pp. 284—329. DOI: 10.1007/978-0-387-68815-2
3. Yamamoto O., Arachi Y., Sakai H., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y. Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells. *Ionics*, 1998, vol. 4, no. 5–6, pp. 403—408. DOI: 10.1007/BF02375884
4. Kuzminov Yu. S., Lomonova E. E., Osiko V. V. *Tugoplavkie materialy iz kholodnogo tiglya* [Refractory materials from a cold crucible]. Moscow: Nauka, 2004. 369 p. (In Russ.)
5. Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N. Electrical conductivity of the $\text{ZrO—Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = lanthanides) system. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 121, no. 1–4, pp. 133—139. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00540-2
6. Kilner J. A., Brook R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides. *Solid State Ionics*, 1982, vol. 6, no. 3, pp. 237—252. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90045-5
7. Kilner J. A., Waters C. D. The effects of dopant cation—oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides. *Solid State Ionics*, 1982, vol. 6, no. 3, pp. 253—259. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90046-7
8. Goff J. P., Hayes W., Hull S., Hutchings M. T., Clausen K. N. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, no. 22, pp. 14202—14219. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.14202
9. Yugami H., Koike A., Ishigame M., Suemoto T. Relationship between local structures and ionic conductivity in $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ studied by site-selective spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 44, no. 17, pp. 9214—9222. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.9214
10. Catlow C. R. A. Transport in doped fluorite oxides. *Solid State Ionics*, 1984, vol. 12, pp. 67—73. DOI: 10.1016/0167-2738(84)90131-0
11. Zavadinsky V. G. The mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia. *Phys. Solid State*, 2004, vol. 46, no. 3, pp. 453—457. DOI: 10.1134/1.1687859
12. Tokiy N. V., Perekrestov B. I., Savina D. L., Danilenko I. A. Concentration and temperature dependences of the oxygen migration energy in yttrium-stabilized zirconia. *Phys. Solid State*, 2011, vol. 53, pp. 1827—1901. DOI: 10.1134/S1063783411090290
13. Ding H., Virkar A. V., Liu F. Defect configuration and phase stability of cubic versus tetragonal yttria-stabilized zirconia. *Solid*

Information about authors:

Ekaterina A. Agarkova¹ — Postgraduate Student (apple33@mail.ru); **Mikhail A. Borik²**: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (borik@lst.gpi.ru); **Vladimir T. Bublik³**: Dr. Sci. (Phys.—Math.), Professor (bublik_vt@rambler.ru); **Tatyana V. Volkova⁴**: Cand. Sci. (Phys.—Math.), Junior Researcher (sendboxvv@mail.ru); **Aleksej V. Kulebyakin²**: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (kulebyakin@lst.gpi.ru); **Irina E. Kuritsyna¹**: Junior Researcher (koneva@issp.ac.ru); **Natalia A. Larina⁴**: Student (saharova.1996@mail.ru); **Elena E. Lomonova²**: Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory (lomonova@lst.gpi.ru); **Filipp O. Milovich³**: Cand. Sci. (Phys.—Math.), Engineer (philippmilovich@gmail.com); **Valentina A. Myzina²**: Researcher (vamyzina@lst.gpi.ru); **Polina A. Ryabochkina⁴**: Dr. Sci. (Phys.—Math.), Professor (ryabochkina@freemail.mrsu.ru); **Natalia Yu. Tabachkova^{2,3,§}**: Cand. Sci. (Phys.—Math.), Associate Professor (ntabachkova@gmail.com)

§ Corresponding author

State Ionics, 2012, vol. 215, pp. 16—23. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.014

14. Li X., Hafskjold B. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1995, vol. 7, pp. 1255—1271. DOI: 10.1088/0953-8984/7/7/007

15. Eichler A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity. *Phys. Rev. B.*, 2001, vol. 64, no. 17, pp. 174103-1—174103-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.174103

16. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro P. Site selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconias. *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 54, no. 2, pp. 179—192. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90145-2

17. Voron'ko Yu. K., Zufarov M. A., Sobol' A. A., Ushakov S. N., Tsymbal L. I. Spectroscopy and structure of Eu^{3+} centers in partially stabilized zirconia and hafnia. *Inorganic Materials*, 1997, vol. 33, no. 4, pp. 379—389.

18. Borik M. A., Volkova T. V., Kuritsyna I. E., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu. Features of the local structure and transport properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ solid solutions. *J. Alloys Compounds*, 2019, vol. 770, pp. 320—326. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.117

19. Borik M. A., Lomonova E. E., Osiko V. V., Panov V. A., Porodinkov O. E., Vishnyakova M. A., Voron'ko Yu. K., Voronov V. V. Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties. *J. Cryst Growth*, 2005, vol. 275, no. 1–2, pp. e2173—e2179. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.244

20. Andrievskaya E. R. *Fazovye ravnovesiya v sistemakh oksidov gafniya, tsirkoniya, ittriya s oksidami redkozemel'nykh elementov* [Phase equilibria in systems of oxides of hafnium, zirconium, yttrium with oxides of rare-earth elements]. Kiev. Naukova Dumka, 2010, 472 p. (In Russ.)

21. Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Arashi H., Yoshimura M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ solid solutions. *Acta Cryst. B*, 1994, vol. 50, no. 6, pp. 663—672. DOI: 10.1107/S0108768194006257

22. Judd B. R. Three-particle operators for equivalent electrons. *Phys. Rev.*, 1966, vol. 141, no. 1, pp. 4—14. DOI: 10.1103/PhysRev.141.4

23. Krupke, W. F. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF_3 single crystals. *Phys. Rev.*, 1966, vol. 145, no. 1, pp. 325—337. DOI: 10.1103/PhysRev.145.325

24. Bol'shakova E. V., Malov A. V., Ryabochkina P. A., Ushakov S. N., Nishchev K. N. Intensities of hypersensitive transitions in garnet crystals doped with Er^{3+} ions. *Opt. Spectrosc.*, 2011, vol. 110, no. 6, pp. 910—916. DOI: 10.1134/S0030400X11060038

25. Borik M. A., Volkova T. V., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu., Chabushkin A. N. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in partially stabilized and stabilized zirconium crystals. *Opt. Spectrosc.*, 2017, vol. 122, no. 4, pp. 580—587. DOI: 10.1134/S0030400X17040087

Acknowledgements. This work was supported by the grant of the Russian Science Foundation 18-79-00323.

Received January 18, 2019

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ.

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 3. С. 166—174.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-166-174

УДК 621.318

Влияние замещения алюминием на поле эффективной магнитной анизотропии и степень магнитной текстуры анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов бария и стронция для подложек микрополосковых приборов СВЧ-электроники

© 2018 г. С. В. Щербаков¹, А. Г. Налогин¹, В. Г. Костишин^{2,§},
А. А. Алексеев^{1,2}, Е. А. Белоконов^{1,2}, И. М. Исаев²

¹ АО «НПП «Исток им. Шокина»,
Вокзальная ул., д. 2а, Фрязино, Московская область, 141190, Россия

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

Аннотация. Изучено влияние замещения ионами Al^{3+} на величину поля эффективной магнитной анизотропии $H_{Aэфф}$ и степень магнитной текстуры f анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов бария и стронция. Партии образцов получены методом керамической технологии, текстура сформирована путем прессования в магнитном поле. Детально представлена технология получения объектов исследования. Синтезированы партии гексаферритов бария с концентрацией ионов Al^{3+} 0,9, 1,4, 2,5 и 2,6 форм. ед. и партии гексаферритов стронция с концентрацией 0,1 форм. ед. Показано, что используемая технология позволяет получать гексаферриты бария и стронция со значениями $H_{Aэфф} = 19 \div 35$ кЭ и $f = 80 \div 83$ %. Указанных значений $H_{Aэфф}$ и f может быть вполне достаточно для производства подложек для микрополосковых СВЧ-приборов миллиметрового диапазона длин волн.

Впервые обнаружен рост степени магнитной текстуры поликристаллических гексаферритов бария с ростом концентрации ионов Al^{3+} ; также обнаружена незначительная магнитная текстура 5,5—5,8 % в изотропных стронциевых гексаферритах. Представлены объяснения полученных результатов. Предложен механизм формирования магнитной текстуры в исследованных гексаферритах в процессе синтеза.

Ключевые слова: ферриты бария и стронция, поле эффективной магнитной кристаллографической анизотропии, магнитная текстура, керамическая технология, прессование в магнитном поле, легирование ионами Al^{3+} , рекристаллизация

Введение

Интенсивное развитие СВЧ-электроники в последние годы осуществляется по направлению продвижения в область миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов электромагнитных волн [1, 2].

Одними из наиболее перспективных материалов для реализации такого продвижения являются гексагональные ферриты, — монокристаллы или поликристаллы с высокой степенью магнитной текстуры [3—6]. Эти материалы относятся к так называемым магнитноодноосным и обладают высокими

Щербаков Сергей Владиленович¹ — канд. техн. наук, заместитель генерального директора — директор по научной работе; **Налогин Алексей Григорьевич**¹ — канд. техн. наук, начальник НПК-9, e-mail: alexeinalogin@gmail.com; **Костишин Владимир Григорьевич**^{2,§} — доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой ТМЭ, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; **Алексеев Альберт Александрович**^{1,2} — начальник сектора 91, e-mail: alekseevalbert@bk.ru; **Белоконов Евгений Анатольевич**^{1,2} — инженер второй категории, e-mail: amon.moment@gmail.com; **Исаев Игорь Магомедович**² — канд. техн. наук, проректор по безопасности и общим вопросам, e-mail: isa@mis.ru

§ Автор для переписки

значениями полей магнитной анизотропии [4—6]. Применение указанных материалов в ферритовых СВЧ-приборах резонансного типа позволит уменьшить напряженность внешнего поля и, следовательно, габариты и массу магнитной системы [6].

Для индуцирования высоких значений магнитной кристаллографической анизотропии в гексагональных ферритах используют легирование ионами Al^{3+} [4, 5, 7]. На сегодняшний день в научной литературе вопросам управления магнитной кристаллографической анизотропии, а также других свойств посредством легирования поликристаллических гексаферритов диамагнитными ионами посвящено большое количество исследований (например, [7—15]). Но все эти исследования касаются изотропных поликристаллических гексаферритов. В то же время, в поликристаллических анизотропных гексаферритах имеет место некая специфика формирования физических свойств и эксплуатационных параметров при замещении ионов Fe^{3+} на диамагнитные ионы [16, 17].

Цель работы — изучение влияния диамагнитных ионов Al^{3+} на поле эффективной магнитной ани-

зотропии и степень магнитной текстуры замещенных анизотропных гексагональных поликристаллических ферритов $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$, полученных методом керамической технологии.

Образцы и методы исследований

Объектами исследования в работе являлись сложнзамещенные поликристаллические гексагональные ферриты бария и стронция с индуцированной магнитной текстурой. Образцы были получены методом керамической технологии с прессованием сырых заготовок в магнитном поле [4, 5]. Особенностью изготовления анизотропных гексагональных ферритов является создание преимущественной кристаллографической ориентации частиц гексаферрита в спрессованном образце. Ориентация зерен происходит под воздействием внешнего магнитного поля в процессе прессования образцов [4, 5, 16, 17]. Технологическая схема получения образцов представлена на рис. 1.

В качестве исходного сырья для гексаферрита стронция использовали оксида железа Fe_2O_3 марки «ч.д.а.» ТУ 6–09–5346–87, оксид алюминия Al_2O_3 марки «ч.д.а.» ТУ 6–09–426–75, углекислый кальций $CaCO_3$ марки «ос.ч.» 16–2 ТУ 6–09–895–77, оксид кремния SiO_2 марки «ч.д.а.» ГОСТ 9428–73 и карбонат стронция $SrCO_3$ марки «ч.» ТУ 6–09–4165–84. Карбонат стронция при температуре 1100–1200 °С разлагается на оксид стронция SrO и углекислый газ CO_2 . Карбонат стронция был выбран по причине его лучшей реакционной способности, чем оксид стронция.

Для бариевого гексаферрита в качестве исходного сырья использовали: оксид железа Fe_2O_3 марки «ч.д.а.» ТУ 6–09–5346–87, оксид алюминия Al_2O_3 марки «ч.д.а.» ТУ 6–09–426–75, углекислый марганец $MnCO_3$ омов. водн. «ч» ГОСТ 7205–77 и барий углекислый $BaCO_3$ марки «ч.д.а.» ГОСТ 4158–80. Карбонат бария, аналогично как и карбонат стронция, при температуре выше 1000 °С разлагается на оксид бария и углекислый газ CO_2 .

Легирующие добавки были выбраны по следующим причинам:

- оксид алюминия повышает коэрцитивную силу H_C , поле анизотропии H_A и магнитную энергию $(BH)_{max}$;
- оксид кремния задерживает рост кристаллических зерен, обеспечивает спекание в жидкой фазе и повышает плотность;
- углекислый кальций повышает коэрцитивную силу;
- марганец увеличивает электросопротивление ферритов и уменьшает диэлектрические потери.

Оксиды после взвешивания помещали в четырех литровый фарфоровый барабан (ГОСТ 9147–80) со стальными шарами и заливали деионизованной

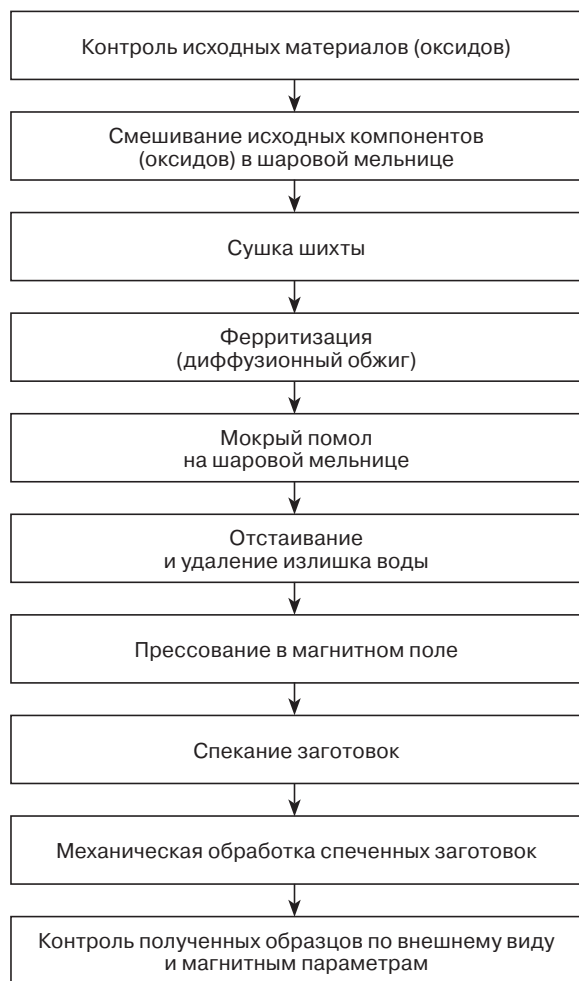


Рис. 1. Технологическая схема получения анизотропных гексагональных поликристаллических ферритов

Fig. 1. Technological scheme for producing anisotropic hexagonal polycrystalline ferrites

водой. Смешивание исходных компонентов проводили в течение 24 ч в шаровой мельнице при соотношении шаров : шихты : воды = 2 : 1 : 1. По окончании операции смешивания шихту помещали в кювету из нержавеющей стали и ставили в сушильный шкаф, в котором выдерживали при температуре 130 °С до полного испарения влаги. После операции сушки шихту перетирали через сито и высыпали в кювету из никеля. После этого шихту помещали в силитовую электропечь и проводили ферритизацию. Температура ферритизации составляла 1150 °С для партий гексаферрита стронция (ГС) и 1250 °С для партий гексаферрита бария (ГБ). Изотермическая выдержка составляла 5 ч.

По окончании операции ферритизации осуществляли мокрый помол шихты в шаровой мельнице с таким же соотношением шаров, шихты и воды в течение 96 ч. Полученную в результате мокрого помола водную суспензию переливали в емкость и отстаивали в нормальных условиях 3 и более суток. После этого излишки воды удаляли, а полученную густую суспензию направляли на операцию прессования. Влажность суспензии перед проведением операции прессования составляла 30—35 %.

Получение прессовок гексаферрита осуществляли в пресс-форме с матрицей из латуни и с пуансонами из магнитомягкой стали. Конструкция прессформы позволяет создавать магнитное поле в зазоре между пуансонами, куда размещают подлежащую текстурированию суспензию. Нижний пуансон снабжен отверстиями для удаления воды через фетровый фильтр, расположенный на нем. Дополнительно пуансоны оснащены фильтрами из хлопчатобумажной бязи для исключения прилипания заготовок.

Магнитное поле создавалось электромагнитом, состоящим из двух катушек, закрепленных на станине (рис. 2). Станина одновременно выполняет функцию магнитопровода. В верхнюю катушку входит плунжер пресса с укрепленным на нем наконечником. Форма наконечника способствует концентрации магнитного поля. В нижней катушке расположено основание для пресс-формы с отверстием для стока воды, оканчивающееся штуцером для крепления шланга, соединенного через ловушку с форвакуумным насосом.

Прессование проводили в присутствии магнитного поля, приложенного вдоль направления прессования. Излишки влаги из пресс-формы удаляли форвакуумным насосом через каналы на нижнем пуансоне с фильтрующими элементами в течение 5 мин при включенном магнитном поле. Использовали оптимальное давление прессования, позволяющее получать плотные образцы без трещин и расслоений. Намагничивающее поле в процессе прессования составляло 10 кЭ, остаточная влажность отпрессованных заготовок — ~10 %.

Спрессованные заготовки сушили в естественных условиях не менее 2 сут. Затем они поступали на спекание. Спекание проводили в камерной силитовой электропечи в обычной атмосфере. Температура спекания составляла 1330 °С (для ГБ) и 1190 °С (для ГС).

Полученные спеченные образцы представляли собой диски диаметром 50 мм и толщиной 10 мм. После спекания и естественного охлаждения образцов вместе с печкой в течение 24 ч, проводили их шлифовку и полировку по стандартной методике [6]. Для исследований из полученных дисков путем механической обработки (резка, шлифовка и полировка) по стандартным отработанным методикам [6] были изготовлены сферы диаметром 1—3 мм и тонкие пластины толщиной 200 мкм.

Химический состав и особенности технологии изготовления полученных гексаферритов представлены в табл. 1.

Плотность ρ объектов исследования определялась методом Архимеда с помощью электронных весов UW620H с приспособлением для измерения плотности.



Рис. 2. Внешний вид пресса (а) и пресс-формы (б) для получения сырых заготовок анизотропных гексаферритов: б: 1 — матрица; 2 — верхний пуансон; 3 — нижний пуансон; 4 — фетровый фильтр; 5 — фильтр из х/б бязи; 6 — распрессовочное кольцо

Fig. 2. The appearance of the press (a) and the mold (b) to obtain crude blanks of anisotropic hexaferrites: б: (1) matrix; (2) upper punch; (3) lower punch; (4) felt filter; (5) cotton filter; (6) decompression ring

Таблица 1

**Химический состав и особенности технологии получения сложнозамещенных
поликристаллических анизотропных гексагональных ферритов бария и стронция**
[Chemical composition and features of technology for producing complex polycrystalline anisotropic
hexagonal barium and strontium ferrites]

№ п/п	Партия	Химический состав	Давление прессования, МПа	Магнитное поле прессования, кЭ	Время от качки влаги из прессформы, мин
1	ГБ-2-5	BaFe ₁₂ O ₁₉	8,0	10,0	5,0
2	ГБ-8	BaFe _{10,9} Al _{0,9} Mn _{0,1} O ₁₉	8,0	10,0	5,0
3	ГБ-9	BaFe _{10,4} Al _{1,4} Mn _{0,1} O ₁₉	8,0	10,0	5,0
4	ГБ-13	BaFe _{9,4} Al _{2,5} Mn _{0,1} O ₁₉	8,0	10,0	5,0
5	ГБ-14	BaFe _{9,3} Al _{2,6} Mn _{0,1} O ₁₉	8,0	10,0	5,0
6	ГС-0-1	SrFe ₁₂ O ₁₉	8,0	0,0	5,0
7	ГС-1-2	SrFe _{11,3} Al _{0,1} Si _{0,15} Ca _{0,15} O ₁₉	4,0	10,0	5,0
8	ГС-8-0	SrFe _{11,3} Al _{0,1} Si _{0,15} Ca _{0,15} O ₁₉	8,0	0,00	5,0
9	ГС-8-1	SrFe _{11,3} Al _{0,1} Si _{0,15} Ca _{0,15} O ₁₉	8,0	10,0	3,0

Магнитные свойства (намагниченность насыщения $4\pi M_s$, остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила по индукции H_{cb} , коэрцитивная сила по намагниченности H_{cj}) были получены из петель магнитного гистерезиса [18], зарегистрированных на гистерезисграфе модели АМТ-4 с электромагнитом ДСТ-200 с максимальным достижимым полем в 29 кЭ. Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне полей до 12 кЭ. Значения напряженности магнитного поля в рабочем зазоре фиксировали датчиком Холла.

Поле эффективной магнитной анизотропии $H_{Aэфф}$ и ширину линии ферромагнитного резонанса (ФМР) ΔH регистрировали в диапазоне частот 78,33—118,1 ГГц СВЧ-диапазона электромагнитных волн по методике, представленной в работе [19]:

$$H_{Aэфф} = \left[\left(\frac{f_p}{\gamma} \right) - \frac{2}{3} 4\pi M_s \right]; \quad (1)$$

$$\Delta H = \frac{f_2 - f_1}{\gamma}; \quad (2)$$

$$f_p = \frac{f_1 + f_2}{2}, \quad (3)$$

где f_p — частота естественного ФМР; γ — гиромагнитное отношение; $4\pi M_s$ — намагниченность насыщения; f_1, f_2 — значения частот на резонансной линии магнитного резонанса по уровню измерения, соответствующему половинному значению поглощенной мощности.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 (Россия, АО НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург). Использовали $\text{CoK}\alpha$ -излучение.

Длина волны излучения $\lambda = 0,178897$ нм. Фокусировку осуществляли по методу Брэгга—Брентано с двумя щелями Соллера. Измерения проводили при комнатной температуре.

Степень магнитной текстуры образцов определяли с использованием рентгеновского метода. Измеряли интенсивности базисной линии и линии сравнения. Для гексаферритов бария наиболее удобными являются линии с индексами $\langle 008 \rangle$ и $\langle 107 \rangle$, как наиболее интенсивные. Аналогичные измерения проводили и для изотропного образца того же состава. Степень текстуры оценивали по формуле

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где

$$P_0 = \frac{I_{008}^0}{I_{008}^0 + I_{107}^0}; \quad P = \frac{I_{008}}{I_{008} + I_{107}}; \quad I_{008}^0, I_{107}^0, I_{008}, I_{107} — \text{ин-}$$

тенсивности базисной линии и линии сравнения для нетекстурированного и текстурированного образцов соответственно.

Результаты и их обсуждение

Как показали рентгенофазовые исследования, все полученные гексаферриты бария и стронция являлись однофазными и имели гексагональную структуру магнетоплюмбита.

Установлено, что с увеличением концентрации ионов Al^{3+} от 0 до 2,6 форм. ед. в сложнозамещенных гексаферритах бария $H_{Aэфф}$ растет от 17,5 до 35,0 кЭ, $4\pi M_s$ уменьшается от 3660 до 1400 Гс, B_r уменьшается от 3300 до 1320 Гс, H_{cj} увеличивается с 2,1 до 3,0 кЭ, H_{cb} увеличивается с 1,7 до 2,3 кЭ,

ΔH уменьшается от 4,85 до 1,7 кЭ. На рис. 3 представлена кривая зависимости эффективной магнитной анизотропии от концентрации ионов Al^{3+} .

Характерно, что рост значения магнитной анизотропии с повышением концентрации ионов Al^{3+} имеет место и для изотропных гексагональных ферритов. Однако, по сравнению с рассматриваемым случаем, для изотропных гексагональных ферритов [7], значение $H_{Aэфф}$ уже при $C_{Al} \geq 2,0$ форм. ед. выходит на насыщение. Для случая же анизотропных гексаферритов (см. рис. 3) продолжается дальнейший интенсивный рост $H_{Aэфф}$.

На рис. 4 представлена кривая зависимости степени магнитной текстуры полученных анизотропных замещенных поликристаллических гексаферритов бария от концентрации ионов Al^{3+} . Как видно из рис. 4, имеет место прямолинейный рост f от 80 % до (82,5—83,0) %. Следует отметить, что факт роста степени магнитной текстуры гексагональных поликристаллических ферритов с увеличением концентрации ионов алюминия обнаружен впервые. Рост — небольшой, но он — неоспоримый.

Важно также отметить, что с ростом концентрации ионов Al^{3+} растет и плотность объектов исследования (рис. 5). Составляя 4,905 г/см³ для образцов партии ГБ–2–5 ($BaFe_{12}O_{19}$; $C_{Al} = 0$), с ростом C_{Al} до 0,9—2,6 форм. ед. ρ увеличивается до 4,98—5,01 г/см³.

Имея меньший по значению ионный радиус по сравнению с ионами Fe^{3+} , ионы Al^{3+} делают кристаллическую решетку более «компактной».

В табл. 2 представлены физические свойства полученных в работе поликристаллических гексагональных ферритов стронция.

К сожалению, в настоящей работе не был получен ряд стронциевых гексаферритов, столь же обширный по значению концентрации алюминия, как ряд бариевых гексаферритов. Тем не менее, данные табл. 2 позволяют сделать ряд важных выводов. Как видно из табл. 2, формирование эффективной магнитной анизотропии определяется исключительно легированием и слабо зависит от приложенного в

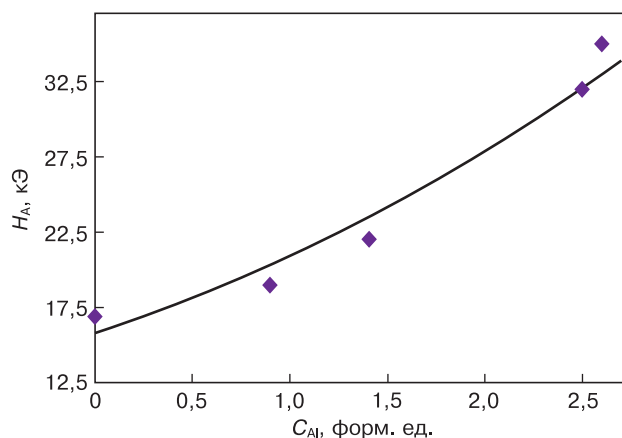


Рис. 3. Зависимость поля эффективной магнитной анизотропии $H_{Aэфф}$ анизотропных поликристаллических гексаферритов бария от концентрации ионов Al^{3+}

Fig. 3. Dependence of the effective magnetic anisotropy field on H_{Aeff} anisotropic polycrystalline barium hexaferrites on the concentration of Al^{3+} ions

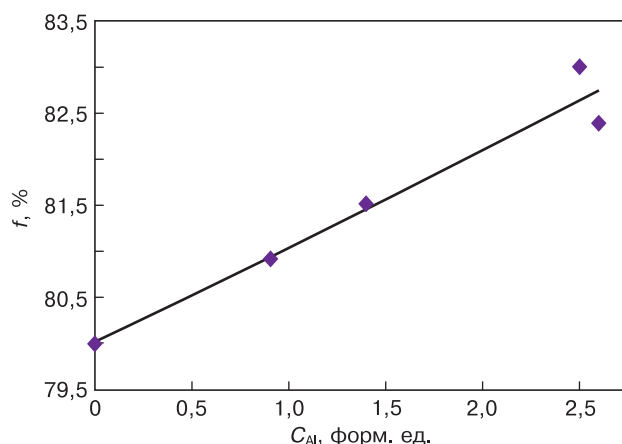


Рис. 4. Зависимость степени магнитной текстуры f анизотропных поликристаллических гексаферритов бария от концентрации ионов Al^{3+}

Fig. 4. Dependence of the degree of magnetic texture f of anisotropic polycrystalline barium hexaferrites on the concentration of Al^{3+} ions

процессе прессования магнитного поля. Не влияет приложенное магнитное поле и на плотность гексаферритов стронция. Здесь большее влияние оказывает значение давления прессования. Прес-

Таблица 2

Физические свойства полученных в работе сложнзамещенных анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов стронция

[Physical properties of complex-substituted anisotropic polycrystalline hexagonal strontium ferrites obtained in the work]

Партия	Химический состав	$H_{Aэфф}$, кЭ	B_r , Гс	$4\pi M_s$, Гс	H_{cb} , кЭ	H_{cj} , кЭ	ρ , г/см ³	f , %	ΔH , кЭ
ГС–0–1	$SrFe_{12}O_{19}$	16	2350	3300	1,6	1,8	4,90	5,5	4,8
ГС–1–2	$SrFe_{11,3}Al_{0,1}Si_{0,15}Ca_{0,15}O_{19}$	22	3500	3700	1,6	2,0	4,910	80,5	4,24
ГС–8–0	$SrFe_{11,3}Al_{0,1}Si_{0,15}Ca_{0,15}O_{19}$	22	2270	3460	1,3	1,8	4,951	5,8	5,0
ГС–8–1	$SrFe_{11,3}Al_{0,1}Si_{0,15}Ca_{0,15}O_{19}$	22	3460	3730	1,5	2,0	4,962	82,3	3,63

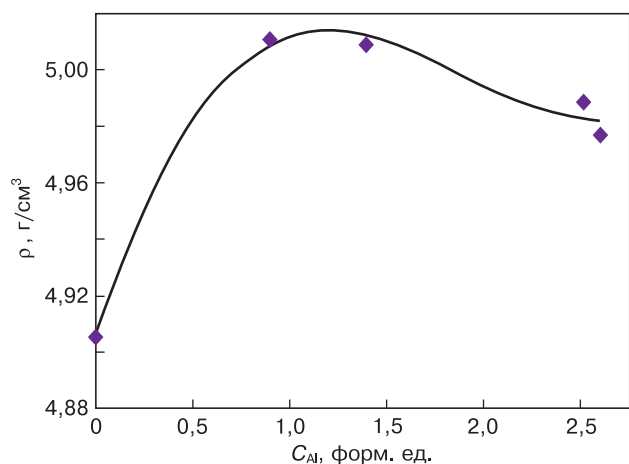


Рис. 5. Зависимость плотности ρ анизотропных поликристаллических гексаферритов бария от концентрации ионов Al^{3+}

Fig. 5. Dependence of the density ρ of anisotropic polycrystalline barium hexaferrites on the concentration of Al^{3+} ions

сование в магнитном поле повышает коэффициент прямоугольности петель гистерезиса стронциевых гексаферритов. В пользу такого вывода говорят значения остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы образцов, спрессованных с приложенным магнитным полем $H = 10$ кЭ и без него. Как показали проведенные в работе исследования, если использовать поле меньших значений напряженности, то требуемых значений степени магнитной текстуры можно достичь только в тонких заготовках, с которыми дальнейшая работа вызывает много практических трудностей. В то же время, для достижения в прессовке магнитных полей, хотя бы на 30 % больших 10 кЭ, необходимы пресс-формы существенно больших размеров.

Особо следует остановиться на степени магнитной текстуры объектов исследования.

Как видно из рис. 4 и табл. 2, использование магнитного поля в процессе прессования позволяет достичь как в бариевых, так и в стронциевых поликристаллических гексагональных ферритах степени магнитной текстуры 80—83 %. Такого уровня магнитной текстуры может быть вполне достаточно для получения подложек для качественных микрополосковых СВЧ-приборов миллиметрового диапазона длин волн.

В результате прессования в магнитном поле формируются компактные сырые заготовки гексагональных ферритов бария (стронция), в которых частицы порошка ориентированы осями легкого намагничивания вдоль намагничивающего поля. Следует отметить, что по окончании процесса прессования степень магнитной текстуры сырых заготовок достигала 45—50 %. Остаточная влажность прессовок составляла 10 %. Таким образом, остальные 30—35 % степени магнитной текстуры

формируются в процессе спекания. То есть в процессе спекания происходит не только усадка и уплотнение образцов гексаферритов (уменьшение пористости), но и повышение их степени магнитной текстуры. Впервые существенное увеличение текстуры гексагональных ферритов типа М в процессе спекания было обнаружено авторами работы [20]. На основании полученных экспериментальных данных авторы работы [20] полагали, что степень текстуры во время спекания растет по той причине, что плохо ориентированные мелкие кристаллиты поглощаются выгоднее ориентированными и большими по размеру кристаллитами. По данным работы [21], полученным при исследовании свинцового феррита $PbFe_{12}O_{19}$, увеличение степени текстуры гексаферритов тесно связано с диффузионными процессами при вторичной рекристаллизации. Аналогичные результаты были получены в работе [22], при исследовании процессов обжига бариевых и стронциевых поликристаллических гексагональных ферритов с различными стехиометрическими составами. Авторы работы [22] показали, что скорость увеличения степени магнитной текстуры прямо связана со скоростью роста зерен кристаллической структуры гексаферрита при высокой температуре.

По мнению авторов настоящей работы, интенсивный рост степени магнитной текстуры поликристаллических гексагональных ферритов в процессе спекания обусловлен процессами рекристаллизации: увеличением размеров выгодно расположенных кристаллитов за счет поглощения невыгодно расположенных.

Как видно из данных табл. 1 и 2, гексагональные ферриты стронция (номинально чистый (ГС-0-1; $SrFe_{12}O_{19}$), и сложнзамещенный (ГС-8-0; $SrFe_{11,3}Al_{0,1}Si_{0,15}Ca_{0,15}O_{19}$)), полученные без приложения магнитного поля в процессе прессования, обладают небольшими (5,5—5,8 %) значениями степени магнитной текстуры. Наличие незначительной магнитной текстуры в изотропных гексаферритах бария было обнаружено ранее в работах [23, 24]. Указанная текстура обусловлена тем, что частички гексаферрита, образованные в процессе ферритизации, имеют форму чешуек. При прессовании сырой заготовки изотропного гексаферрита, несмотря на отсутствие магнитного поля, частицы гексаферрита ориентируются плоскостью чешуйки перпендикулярно к оси прессования. В результате образуется магнитная текстура, степень которой увеличивается при спекании [23, 24].

Заключение

Представлена технология, позволяющая получать поликристаллические гексагональные ферриты бария и стронция типа М со значениями

поля эффективной магнитной анизотропии $H_{\text{Аэфф}} = 19 \div 35$ кЭ и степенью магнитной текстуры $f = 80 \div 83$ %. Указанных значений $H_{\text{Аэфф}}$ и f может быть вполне достаточно для производства подложек для микрополосковых СВЧ-приборов миллиметрового диапазона длин волн.

Установлено, что формирование эффективной магнитной анизотропии поликристаллических анизотропных гексаферритов бария и стронция определяется легированием и слабо зависит от напряженности приложенного в процессе прессования магнитного поля.

Прессование в магнитном поле существенно повышает коэффициент прямоугольности петель магнитного гистерезиса бариевых и стронциевых гексаферритов.

Впервые обнаружен рост степени магнитной текстуры анизотропных поликристаллических гексаферритов бария с увеличением концентрации ионов Al^{3+} .

Показано, что формирование магнитной текстуры в анизотропных гексаферритах бария и стронция обусловлено двумя механизмами:

- при комнатной температуре — за счет прессования в магнитном поле (рост f до 45—50 %);
- при спекании — за счет процессов усадки и рекристаллизации.

Обнаружена незначительная магнитная текстура (5,5—5,8 %) в изотропных стронциевых гексаферритах, обусловленная чешуйчатой формой частиц гексаферрита, образованных в процессе ферритизации и их упорядоченной укладкой при прессовании.

Библиографический список

1. Щербаков С. В. Развитие СВЧ-электроники в рамках реализации государственных программ / Электроника и микроэлектроника СВЧ. Сб. статей VI Всерос. конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. С. 15—23.
2. Мальцев П., Шахнович И. СВЧ-технологии — основа электроники будущего. Тенденции и рынки // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2015. № 8. С. 72—84. URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/4/article_4906_855.pdf
3. Харинская М. Микроволновые ферритовые материалы. Ну как без них СВЧ-приборам обойтись! // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2000. № 1. С. 24—27. URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/1/article_1518_892.pdf
4. Летюк Л. М., Костишин В. Г., Гончар А. В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005. 352 с.
5. Анциферов В. Н., Летюк Л. М., Андреев В. Г., Гончар А. В., Дубров А. Н., Костишин В. Г., Майоров В. Р., Сатин А. И. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. V. Технология производства порошковых ферритовых материалов: учебник для студентов вузов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 408 с.
6. Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Сов. радио, 1975. 360 с.
7. Костишин В. Г., Андреев В. Г., Читанов Д. Н., Налогин А. Г., Урсуляк Н. Д., Алексеев А. А., Тимофеев А. В., Адамцов А. Ю. Влияние базового состава и легирующих добавок на свойства гексагональных ферритов // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 3. С. 294—299. DOI: 10.7868/S0044457X16030119
8. Труханов А. В., Труханов С. В., Костишин В. Г., Панина Л. В., Салем М. М., Казакевич И. С., Турченко В. А., Кочервинский В. В., Кривченко Д. А. Мультиферроидные свойства и структурные особенности Al-замещенных гексаферритов бария М-типа // ФТТ. 2017. Т. 59, Вып. 4. С. 721—729. DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44274.328
9. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V., Kostishyn V. G., Kazakevich I. S., Trukhanov A. V., Trukhanova E. L., Natarov V. O., Turchenko V. A., Salem M. M., Balagurov A. M. Evolution of structure and magnetic properties for $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ hexaferriite in a wide temperature range // J. Mag. Mag. Mater. 2017. V. 426. P. 487—496. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.140
10. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V., Kostishyn V. G., Chitanov D. N., Kazakevich I. S., Trukhanov A. V., Turchenko V. A., Salem M. M. Strong correlation between magnetic and electrical subsystems in diamagnetically substituted hexaferrites ceramics // Ceramics International. 2017. V. 43, Iss. 7. P. 5635—5641. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.01.096
11. Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Turchenko V. A., Kazakevich I. S., Trukhanov A. V., Trukhanova E. L., Natarov V. O., Balagurov A. M. Thermal evolution of exchange interactions in lightly doped barium hexaferrites // J. Mag. Mag. Mater. 2017. V. 426. P. 554—562. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.151
12. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Zagorodnii V. V., Launetz V. L., Oliynyk V. V., Zubar T. I., Tishkevich D. I., Trukhanova E. L. Correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites // J. Mag. Mag. Mater. 2018. V. 462. P. 127—135. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.05.006
13. Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Thakur P., Thakur A., Yang Y., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Matzui L. Yu., Trukhanova E. L., Trukhanov S. V. Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites // J. Alloys Compd. 2018. V. 754. P. 247—256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.150
14. Trukhanov A. V., Panina L. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Zubar T. I., Yakovenko E. S., Macuy L. Yu., Trukhanova E. L. Critical influence of different diamagnetic ions on electromagnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ // Ceramics International. 2018. V. 44, Iss. 12. P. 13520—13529. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.183
15. Kostishyn V., Korovushkin V., Isaev I., Trukhanov A. Study of the features of the magnetic and crystal structures of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ substituted hexagonal ferrites // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. V. 1, N 5. P. 10—15. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.91409
16. Петрова И. И. Анализ влияния диа- и парамагнитных ионов на свойства гексаферритов // Электронная техника. Сер. Материалы. 1990. Вып. 4(249). С. 28—32.
17. Григорьева Л. Н., Петрова И. И. Свойства высокоанизотропных гексаферритов М-типа // Электронная техника. Сер. Материалы. 1991. Вып. 1(255). С. 18—21.
18. Чечерников В. И. Магнитные измерения / Под ред. проф. Е. И. Кондорского. М.: Изд-во МГУ, 1969. 388 с.
19. Семенов А. С., Семенов М. Г., Мясников А. В., Налогин А. Г. Метрологическое обеспечение разработок ферритовых материалов для сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн / Электроника и микроэлектроника СВЧ. Сб. статей VI Всерос. конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. С. 27—31.
20. Rathenau G. W., Smit J., Stuyts A. L. Ferromagnetic properties of hexagonal iron-oxide compounds with and without a preferred orientation // Zeitschrift für Physik. 1952. V. 133, Iss. 1–2. P. 250—260. DOI: 10.1007/BF01948700
21. Tokar M. Increase in preferred orientation in lead ferrite by firing // J. Amer. Cer. Soc. 1968. V. 51, Iss. 10. P. 601. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1968.tb13331.x
22. Reed J. S., Fulrath R. M. Characterization and sintering behavior of Ba and Sr ferrites // J. Amer. Cer. Soc. 1973. V. 56, Iss. 4. P. 207—211. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12458.x
23. Канева И. И., Костишин В. Г., Андреев В. Г., Читанов Д. Н., Николаев А. Н., Кислякова Е. И. Получение гексаферрита бария с повышенными изотропными свойствами // Известия вузов. Материалы электрон. техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 183—188. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-183-188

24. Исаев И. М. Радиационно-термическое спекание в пучке быстрых электронов поликристаллических гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Mn})_x\text{O}_{19}$ для постоянных маг-

нитов и подложек микрополосковых приборов СВЧ-электроники. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. М., 2017. 31 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.575.21.0030 от 27 июня 2014 г. (RFMEFI57514X0030).

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 166—174.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-166-174

Influence of aluminum substitution on the field of effective magnetic anisotropy and the degree of magnetic texture of anisotropic polycrystalline hexagonal ferrites of barium and strontium for substrates of microstrip devices of microwave electronics

S. V. Shcherbakov¹, A. G. Nalogin¹, V. G. Kostishin^{2,§}, A. A. Alekseev^{1,2},
E. A. Belokon^{1,2}, I. M. Isaev²

¹ JSC «RPC «Istok» named after Shokin», 2A, Vokzalnaya Str., Fryazino, Moscow Region 141190, Russia

² National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

Abstract. In this paper, the effect of Al^{3+} ions substitutions on the value of the effective magnetic anisotropy field H_{Aeff} and the degree of magnetic texture f of the anisotropic polycrystalline hexagonal barium and strontium ferrites were studied. The samples were obtained by the ceramic technology method and the texture was formed by pressing in a magnetic field. The sample preparation technology presented in detail. The batches of barium hexaferrites were synthesized with the concentration of Al^{3+} ions: 0.9; 1.4; 2.5 and 2.6 formula units while strontium hexaferrites had Al^{3+} concentration of 0.1 formula units. It has been shown that by this technology barium and strontium hexaferrites with high value of (in range of 19—35 kOe) and with $f = 80$ —83% could be obtained. The achieved values of H_{Aeff} and f could be sufficient for the production of substrates for microstrip microwave devices in millimeter-wave region.

For the first time a raise in the degree of magnetic texture of polycrystalline barium hexaferrites with an increase of concentration of Al^{3+} ions were detected; a slight (5.5—5.8%) magnetic texture of isotropic strontium hexaferrites was also detected. The achieved results discussed in detail. For studied hexaferrites the mechanism of magnetic texture formation during the process of synthesis is proposed.

Keywords: anisotropic polycrystalline hexagonal barium ferrites, anisotropic polycrystalline hexagonal strontium ferrites, effective magnetic crystallographic anisotropy field, degree of magnetic texture, millimeterwave, ceramic technology, pressing in a magnetic field, doping with Al^{3+} ions, dry grinding, wet grinding, ferritization, agglomerating, shrinkage, recrystallization, formation mechanism of texture

References

1. Shcherbakov S. V. The development of microwave electronics in the framework of the implementation of state programs. *Materialy VI-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Elektronika i mikroelektronika SVCh» = Proceedings of the VIth All-Russian Scientific-Technical Conference «Electronics and Microelectronics of Microwave»*. St. Petersburg: SPbGETU «LETI», 2017, pp. 15—23. (In Russ.)
2. Maltsev P., Shakhnovich I. The basis of future electronics. Trends and markets. *Electronics: Science, Technology, Business*, 2015, no. 8, pp. 72—84. (In Russ.). URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/4/article_4906_855.pdf
3. Harinskaya M. Microwave ferrite materials. Well how can microwave devices do without them? *Electronics: Science, Technology, Business*, 2000, no. 1, pp. 24—27. (In Russ.). URL: http://www.electronics.ru/files/article_pdf/1/article_1518_892.pdf
4. Letyuk L. M., Kostishin V. G., Gonchar A. V. *Tekhnologiya ferritovykh materialov magnitoelektroniki* [Technology of ferrite

materials of magnetoelectronics]. Moscow: MISiS, 2005, 352 p. (In Russ.)

5. Antsiferov V. N., Letyuk L. M., Andreev V. G., Gonchar A. V., Dubrov A. N., Kostishin V. G., Satin A. I. *Problemy poroshkovogo materialovedeniya. Chast' V. Tekhnologiya proizvodstva poroshkovykh ferritovykh materialov* [Problems of powder materials. Part V. The technology of production of powdered ferrite materials]. Ekaterinburg: Uro RAN, 2005. 408 p. (In Russ.)

6. Yakovlev Yu. M., Gendelev S. Sh. *Monokristally ferritov v radioelektronike* [Single crystals of ferrites in radio electronics]. Moscow: Sovetskoe radio, 1975, 360 p. (In Russ.)

7. Kostishin V. G., Chitanov D. N., Nalogin A. G., Alekseev A. A., Timofeev A. V., Adamtsev A. Y., Andreev V. G., Ursulyak N. D. Effects of base composition and dopants on the properties of hexagonal ferrites. *Russian J. Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 279—283. DOI: 10.1134/S0036023616030116

8. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Kostishin V. G., Panina L. V., Salem M. M., Kazakevich I. S., Krivchenya D. A., Turchenko V. A., Kochervinskii V. V. Multiferroic properties and struc-

Information about authors:

Sergey V. Shcherbakov¹: Cand. Sci. (Eng.), Deputy General Ddirector — Director of Science; **Aleksey G. Nalogin**¹: Cand. Sci. (Eng.), Head of Scientific Industrial Complex-9 (alexeinalogin@gmail.com); **Vladimir G. Kostishin**^{2,§}: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of Department of «Technology for Electronic Materials» (drvvgkostishyn@mail.ru); **Albert A. Alekseev**^{1,2}: Head of Sector 91 (alekseevalbert@bk.ru); **Evgeny A. Belokon**^{1,2}: Engineer (amon.moment@gmail.com); **Igor M. Isaev**²: Cand. Sci. (Eng.), Vice-Rector (isa@misis.ru)

§ Corresponding author

tural features of M-type Al-substituted barium hexaferrites. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59, no. 4, pp. 737—745. DOI: 10.1134/S1063783417040308

9. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V., Kostishyn V. G., Kazakevich I. S., Trukhanov An. V., Trukhanova E. L., Natarov V. O., Turchenko V. A., Salem M. M., Balagurov A. M. Evolution of structure and magnetic properties for $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ hexaferrite in a wide temperature range. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2017, vol. 426, pp. 487—496. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.140

10. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V., Kostishyn V. G., Chitanov D. N., Kazakevich I. S., Trukhanov A. V., Turchenko V. A., Salem M. M. Strong correlation between magnetic and electrical subsystems in diamagnetically substituted hexaferrites ceramics. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 7, pp. 5635—5641. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.01.096

11. Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Turchenko V. A., Kazakevich I. S., Trukhanov An. V., Trukhanova E. L., Natarov V. O., Balagurov A. M. Thermal evolution of exchange interactions in lightly doped barium hexaferrites. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2017, vol. 426, pp. 554—562. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.151

12. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Zagorodnii V. V., Launetz V. L., Oliynyk V. V., Zubar T. I., Tishkevich D. I., Trukhanova E. L. Correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2018, vol. 462, pp. 127—135. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.05.006

13. Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Thakur P., Thakur A., Yang Y., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Matzui L. Yu., Trukhanova E. L., Trukhanov S. V. Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites. *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 754, pp. 247—256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.150

14. Trukhanov A. V., Panina L. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Zubar T. I., Yakovenko E. S., Macuy L. Yu., Trukhanova E. L. Critical influence of different diamagnetic ions on electromagnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 12, pp. 13520—13529. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.183

15. Kostishyn V., Korovushkin V., Isaev I., Trukhanov A. Study of the features of the magnetic and crystal structures of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ substituted hexagonal ferrites.

Eastern-European J. Enterprise Technologies, 2017, vol. 1, no. 5, pp. 10—15. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.91409

16. Petrova I. I. Analysis of the effect of diamagnetic and paramagnetic ions on the properties of hexaferrites. *Elektronnaya tekhnika. Ser. Materialy*, 1990, no. 4, pp. 28—32 (In Russ.)

17. Grigorieva L. N., Petrova I. I. Properties of highly anisotropic M-type hexaferrites. *Elektronnaya tekhnika. Ser. Materialy*, 1991, no. 1, pp. 18—21. (In Russ.)

18. Chechernikov V. I. *Magnitnye izmereniya* [Magnetic measurements]. Moscow: Izd-vo MGU, 1969, 388 p. (In Russ.)

19. Semenov A. S., Semenov M. G., Myasnikov A. V., Nalagin A. G. Metrological support for the development of ferrite materials for the centimeter and millimeter wavelength ranges. *Materialy VI-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Elektronika i mikroelektronika SVCh» = Proceedings of the VIth All-Russian Scientific-Technical Conference “Electronics and Microelectronics of Microwave”*. St. Petersburg: SPbGETU «LETI», 2017, pp. 27—31. (In Russ.)

20. Rathenau G. W., Smit J., Stuyts A. L. Ferromagnetic properties of hexagonal iron-oxide compounds with and without a preferred orientation. *Zeitschrift für Physik*, 1952, vol. 133, no. 1–2, pp. 250—260. DOI: 10.1007/BF01948700

21. Tokar M. Increase in preferred orientation in lead ferrite by firing. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1968, vol. 51, no. 10, pp. 601. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1968.tb13331.x

22. Reed J. S., Fulrath R. M. Characterization and sintering behavior of Ba and Sr ferrites. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1973, vol. 56, no. 4, pp. 207—211. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12458.x

23. Kaneva I. I., Kostishyn V. G., Andreev V. G., Chitanov D. N., Nikolaev A. N., Kislyakova E. I. Obtaining barium hexaferrite brand 7BI215 with isotropic properties. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2014, no. 3, pp. 183—188. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-183-188

24. Isaev I. M. Radiation-thermal sintering in a beam of fast electrons polycrystalline hexagonal ferrites $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Mn})_x\text{O}_{19}$ for permanent magnets and substrates of microstrip microwave electronics devices. Summary of Cand. Diss. (Eng.). Moscow, 2017, 31 p. (In Russ.)

Acknowledgments. The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the grant agreement No. 14.575.21.0030 dated June 27, 2014 (RFMEFI57514X0030).

Received November 30, 2018

* * *

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 3. С. 175—181.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-175-181

УДК 544.022.341

Расчет теплопереноса в наноразмерных гетероструктурах

© 2018 г. К. К. Абгарян^{1,2,§}, И. С. Колбин¹

¹ *Вычислительный центр им. А. А. Дородницына Федерального исследовательского центра
«Информатика и управление» РАН,
ул. Вавилова, д. 40, Москва, 119333, Россия*

² *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия*

Аннотация. Проведен расчет температурного режима в наноразмерных бинарных гетероструктурах AlAs/GaAs. При моделировании теплопереноса в нанокompозитах важно учитывать, что рассеивание тепла в многослойных структурах при размерах слоев порядка длины свободного пробега носителей энергии (фононов и электронов) происходит не на кристаллической решетке, а на границах слоев (интерфейсах). Поэтому использование классических численных моделей, основанных на законе Фурье, сильно ограничено, так как дает существенные погрешности. Для получения более точных результатов. Использована модель, в которой распределение тепла предполагалось постоянным внутри слоя, при этом температура ступенчато изменялась на интерфейсах слоев. Для вычисления использован гибридный подход: конечно-разностный метод с неявной схемой для временной аппроксимации и бессеточная модель на основе набора радиально-базисных функций для пространственной аппроксимации. Расчет параметров базисов проведен через решение системы линейных алгебраических уравнений. При этом подбирали только весовые коэффициенты нейроэлементов, а центры и «ширины» были фиксированы. В качестве аппроксиматоров рассмотрен набор часто используемых базисных функций. Для увеличения скорости вычислений выполнена параллелизация алгоритма. Проведены замеры времени счета для оценки прироста производительности при использовании параллельной реализации метода.

Ключевые слова: численное моделирование, теплоперенос, наноразмерные гетероструктуры, интерфейс

Введение

В настоящее время наноразмерные гетероструктуры представляют высокий интерес, что обусловлено рядом уникальных свойств, которые демонстрируют материалы, основанные на них [1]. В частности, нанокompозитные материалы могут обеспечивать крайне высокие показатели теплопроводности, что является ключевым аспектом в эффективном рассеивании избыточной энергии. Это свойство материалов востребовано, например, в микроэлектронике [2, 3], так как отвод тепла яв-

ляется одним из важнейших факторов, определяющих плотность размещения полупроводниковых элементов, при которой проектируемое устройство может успешно функционировать. В связи с этим постоянно ведутся работы по построению эффективных моделей теплопереноса в подобных наноструктурах [4].

Исследования нанокompозитных материалов показали, что основными барьерами для теплопереноса в гетерогенных наноструктурах являются интерфейсы — граничные области между слоями [5]. Этот факт обусловлен тем, что в интерфейсах происходит основное рассеивание фононов [6—8], из-за чего характеристики теплопереноса существенно отличаются от однослойных материалов, где большая часть энергии рассеивается на кристаллической решетке.

Абгарян Каринэ Карленовна^{1,2,§} — канд. физ.-мат. наук, зав. отделом (1), зав. кафедрой (2), e-mail: kristal83@mail.ru; **Колбин Илья Сергеевич**¹ — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: iskolbin@gmail.com

§ Автор для переписки

Одним из перспективных подходов для описания тепловых процессов в гетероструктурах в наномасштабе является применение бессеточных методов, в частности нейросетевых. Эти методы хорошо зарекомендовали себя в задачах с высокой размерностью, при расчете на сложной области, также нейросетевые методы успешно применяли для решения некорректных задач [9–12].

Ниже рассмотрено построение метода расчета теплопереноса в наноразмерных гетероструктурах на макроскопическом уровне. Использовали одномерную модель теплового баланса слоев, предложенную в работе [13]. Авторы работы [13] воспользовались неявной конечно-разностной схемой, в настоящей работе использован гибридный метод с конечно-разностным разбиением времени и нейросетевой аппроксимацией каждого слоя.

Постановка задачи

Требуется рассчитать распределение температуры многослойной структуры AlAs/GaAs. В работе [13] предложена модель, в которой температура постоянна внутри слоя, а все изменения происходят на границах (интерфейсах) слоев. Тепловой баланс задан как

$$C_i \rho_i h_i \frac{dT_i}{dt} = \sigma_{i-1} (T_{i-1} - T_i) - \sigma_i (T_i - T_{i+1}),$$

$$i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где C — теплоемкость; ρ — плотность; h — ширина слоя; σ — тепловая проводимость; N — число слоев; T — температура слоя. Внешние границы структуры изолированы, что достигается обнулением значений тепловой проводимости для первого и последнего слоя. Так как рассматривается начально-краевая задача, то задано начальное распределение температуры по слоям:

$$T_i(x, 0) = T_i^0(x). \quad (2)$$

Метод решения

Для расчета распределения температуры по слоям использовали гибридный конечно-разностный нейросетевой алгоритм. Применяли конечно-разностную разбивку по времени, а для получения приближенных решений в пространстве использовали нейросетевые аппроксиматоры. Выбор архитектуры сетей является достаточно обширным вопросом, в общем случае подбор оптимальной конфигурации требует глубокого изучения условий задачи [11, 14]. Использовали достаточно простые нейросетевые модели: сети радиально-базисных функций с одинаковым числом элементов и заданной базисной функцией.

Сначала рассмотрим конечно-разностное решение, так как оно будет использоваться в качестве эталонного для проверки точности полученных нейросетевых аппроксимаций. Для дискретизации производной температуры по времени t используем неявную конечно-разностную схему:

$$\frac{dT_i^{k+1}}{dt}(x) = \frac{T^{k+1}(x) - T^k(x)}{\tau}. \quad (3)$$

Подставим уравнение (3) в выражение (1), после элементарных преобразований можно составить трехдиагональную матрицу коэффициентов относительно температуры слоев T :

$$A_{i,i-1} = -q_{i-1}, A_{i,i} = 1 + q_{i-1} + q_i, A_{i,i+1} = -q_i, \quad (4)$$

$$\text{где } q_i = \frac{\tau \sigma_i}{C_i \rho_i h_i}.$$

Таким образом, температура на очередном временном шаге может быть вычислена как

$$T^{k+1} = A^{-1} T^k. \quad (5)$$

Теперь рассмотрим гибридный подход с конечно-разностным разбиением по времени и нейросетевым по пространству. На каждом временном слое рассчитываем приближенное решение в виде сети радиально-базисных функций [11, 12, 14]. Выход сети можно записать в следующем виде:

$$u(x) = \sum_{i=1}^M \omega_i \varphi_i(x), \quad (6)$$

$$\varphi_i(x) = \varphi(r_i(x), \varepsilon_i), \quad (7)$$

$$r_i(x) = (x - x_i^c), \quad (8)$$

где ω_i — весовые коэффициенты; ε_i — «ширина» базиса; x_c — координаты центров. Также, можно воспользоваться нормализацией [15–17], при этом в ряде случаев можно получить более высокую точность решения [9, 10, 15]. В этом случае выход аппроксимирующей сети будет иметь вид

$$u(x) = \frac{\sum_{i=1}^M \omega_i \varphi_i(x)}{\sum_{i=1}^M \varphi_i(x)}. \quad (9)$$

В рассматриваемой модели температура постоянна на слое и меняется скачкообразно на границах, поэтому для упрощения задачи учитывается только выход нейросети в центре каждого из слоев и предполагается, что данное значение идентично по

всей ширине слоя. В качестве радиально базисной функции были выбраны для дальнейшего сравнения результатов следующие функции:

– мультиквадрик [18, 19]

$$\varphi(x) = \sqrt{1 + \varepsilon^2 r^2}, \quad (10)$$

– функция Гаусса

$$\varphi(x) = \exp(-\varepsilon^2 r^2), \quad (11)$$

– обратный мультиквадрик

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon^2 r^2}}. \quad (12)$$

В работе для подбора параметров использовали метод Канзы [20—22], т. е. центры и ширины задаются в начале алгоритма и остаются фиксированными на всем протяжении, а подбираются только весовые коэффициенты. Выпишем алгоритм для получения весов. Введем вспомогательные матрицы

$$B_{i,j} = A_{i,i-1}C_{i-1,j} + A_{i,i}C_{i,j} + A_{i,i+1}C_{i+1,j}; \quad (13)$$

$$C_{i,j} = \varphi_{i,j}.$$

В таком случае весовые коэффициенты на очередном временном шаге могут быть вычислены как

$$\begin{aligned} W^{k+1} &= B^{-1}T^k, \\ T^{k+1} &= CW^{k+1}. \end{aligned} \quad (14)$$

Результаты расчетов

В качестве тестовой задачи для демонстрации работоспособности описываемого метода решения рассмотрена многослойная структура с $N = 1000$ чередующимися слоями AlAs/GaAs шириной $h = 50$ нм, одинаковой для всех слоев, заданы теплофизические параметры материалов (табл. 1).

Для решения использовали нормализованные и ненормализованные радиально-базисные аппроксими-

Таблица 1

Термоэлектрические параметры материалов
[Thermoelectric parameters of materials]

Параметр	Слой	
	AlAs	GaAs
C , Дж/(кг · К)	424	327
ρ , кг/м ³	3730	5320
σ , Вт/(м ² · К)	$9,6 \cdot 10^9$	$1,92 \cdot 10^9$

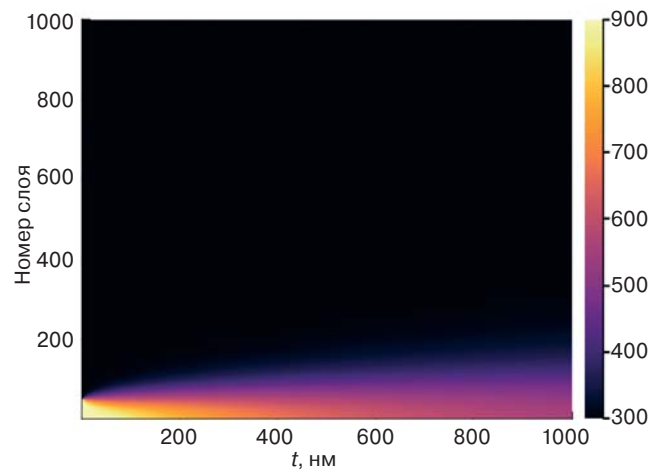


Рис. 1. Распределение тепла по слоям гетерогенной наноструктуры в процессе симуляции с использованием нормализованной радиально-базисной сети с гауссовым аппроксиматором

Fig. 1. Heat distribution over the layers of a heterogeneous nanostructure in the process of simulation using a normalized radial-basis network with a Gaussian approximator

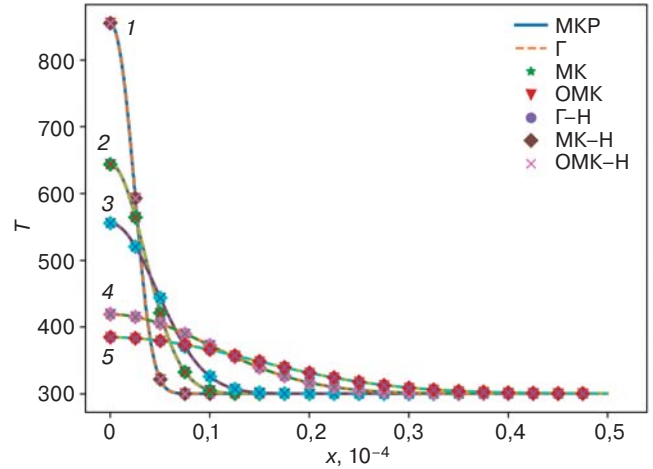


Рис. 2. Решения для выбранных аппроксиматоров для различных моментов времени t , нс: 1 — $t = 10$ нс; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 500; 5 — 1000.

МКР — решение методом конечных разностей, далее решения сетями радиально-базисных функций; Г — с функцией Гаусса; МК — с мультиквадрик; ОМК — с обратным мультиквадрик; нормализованные аппроксимации — с добавлением окончания «Н»

Fig. 2. Solutions for selected approximators for different instants of time t , ns: (1) 10; (2) 50; (3) 100; (4) 500; (5) 1000.

(МКР) solution by the method of finite differences, then solutions by networks of radial basis functions; (Г) with Gauss function; (МК) with multiquadric; (ОМК) with reverse multiquadric; normalized approximations — with the addition of the ending «Н»

маторы, центры базисов размещались в центрах слоев наноструктуры: $x_i^c = (i - 0,5)h$. Ширины базисов были фиксированы: $\varepsilon_i = 1/h$. Временной шаг принимался как $\tau = 10^{-10}$ с. Для оценки точности полученных решений провели расчет конечно-разностным методом и вычислили среднеквадратичное отклонение между конечно-разностным и нейросетевым решением в слоях. На рис. 1 представлена динамика изменения теплового баланса по слоям для варианта с гауссовым аппроксиматором, выход нейросетевой

модели был нормализован. Для остальных случаев вид графика аналогичный.

Решения для различных моментов времени для выбранных аппроксиматоров приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно насколько близко полученные нейросетевые решения совпадают с эталонным, что говорит о высокой точности метода. Различные аппроксиматоры дали незначительно отличающиеся по точности решения, абсолютное среднеквадратичное отклонение относительно МКР-решения составляет порядка 10^{-5} К.

Параллелизация алгоритма

Для увеличения производительности метода была проведена параллелизация алгоритма. Использовали библиотеку OpenMP [23, 24]. Вычисления проводили на 2 стендах и персональном (домашнем) компьютере:

– Домашняя система на базе Intel Core i74800Q, 4 физических ядра, 8 виртуальных, 8GB RAM, ОС Linux Ubuntu LTS 18.04, компилятор GCC 7.3.0, версия OpenMP 4.5.

– Специализированная вычислительная система на базе IBM PowerNV 8335–GTB, 8 физических ядер, 128 виртуальных, 512GB RAM, ОС Ubuntu LTS 16.04, компилятор IBL XLC_R 13.01.0005.0001, версия OpenMP 4.0.

– Специализированная вычислительная система на базе IBM PowerNV 8335–GTB, 10 физических ядер, 160 виртуальных, 512GB RAM, ОС CentOS Linux release 7.3.1611 (AltArch), компилятор IBL XLC_R 13.01.0005.0001, версия OpenMP 3.1.

В качестве отправной точки использовали последовательную реализацию алгоритма, далее рас-

чет вели с увеличением числа потоков. Результаты сведены в табл. 2—4. В строке ускорение указано увеличение скорости счета относительно последовательного режима. Совместный результат представлен на рис. 3.

Из табл. 2—4 видно, что параллелизация существенно сократила время счета для вычислительных систем. Результаты для домашнего компьютера демонстрируют сублинейное ускорение от количества потоков, в том числе при использовании виртуальных ядер (последний столбец): производительность хоть и незначительно (~10 %), но выросла.

Для компьютеров Power8 все не так однозначно. Так, для второго стенда при увеличении числа потоков с 1 до 8 (число физических ядер) наблюдается стабильный сублинейный рост скорости (для 1—4 практически линейный). Далее, для 16 потоков скорость оказалась незначительно ниже, чем для 8 потоков, 32 и 64 потока демонстрируют ускорение. Версия с 128 потоками выполнялась аномально долго, сопоставимо с вариантом с 4 потоками. По-видимому, это связано с недостаточно тонкой настройке библиотеки OpenMP. Аналогичная ситуация наблюдается с третьим стендом: стабильный

Таблица 2

Время счета и ускорение на Intel i74800Q
[Count time and acceleration on the Intel i74800Q]

Параметр	Число потоков			
	1	2	4	8
Время счета, с	350,04	202,18	154,41	139,58
Ускорение	1	1,73	2,27	2,51

Таблица 3

Время счета и ускорение на PowerNV 8335–GTB с 8 ядрами
[Counting time and acceleration on PowerNV 8335–GTB with 8 cores]

Параметр	Число потоков							
	1	2	4	8	16	32	64	128
Время счета, с	198,997	101,793	55,344	34,494	35,47	30,245	28,303	50,862
Ускорение	1	1,955	3,59	5,769	5,610	6,579	7,03	3,912

Таблица 4

Время счета и ускорение на PowerNV 8335–GTB с 10 ядрами
[Counting time and acceleration on PowerNV 8335–GTB with 10 cores]

Параметр	Число потоков										
	1	2	4	8	10	16	32	64	80	128	160
Время счета, с	202,37	114,41	56,64	39,31	30,7	39,1	38,95	31,69	26,11	36,05	73,38
Ускорение	1	1,769	3,57	5,14	6,59	5,17	5,2	6,39	7,75	5,61	2,76

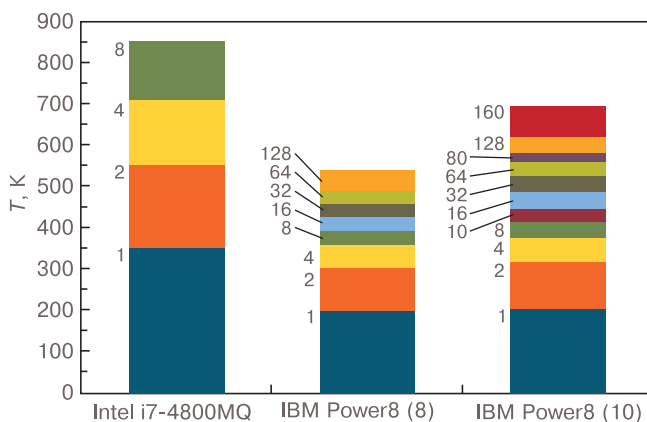


Рис. 3. Изменение времени счета в зависимости от числа потоков (чем короче полоска, тем быстрее)

Fig. 3. Change in counting time depending on the number of flows (the shorter the bar, the faster)

рост производительности, если число потоков не превышает число физических ядер, и неоднозначное поведение при дальнейшем увеличении числа потоков.

Из рис. 3 видно, что специализированные вычислительные платформы существенно быстрее домашнего компьютера на рассматриваемой задаче, особенно при использовании большого числа ядер. Максимальная производительность Power8 стенов была достигнута при расчете в 64 потока для второго стеноа с 8-ми физическими ядрами и в 80 потоков для третьего стеноа.

Заклучение

Рассмотрен гибридный конечно-разностный нейросетевой метод для расчета теплового режима гетерогенных наноструктур. Продемонстрирована высокая точность алгоритма для различных радиально-базисных аппроксиматоров. Для увеличения скорости счета реализована параллелизация метода. Показано, что с использованием многоядерных систем можно добиться существенного роста производительности. Отмечено, что при задействовании виртуальных ядер компьютеров не обязательно происходит ускорение.

Библиографический список

1. Njuguna J., Pielichowski K. Polymer nanocomposites for aerospace applications: properties // *Adv. Eng. Mater.* 2003. V. 5, Iss. 11. P. 769—778. DOI: 10.1002/adem.200310101
2. Endo M., Strano M. S., Ajayan P. M. Potential applications of carbon nanotubes // In: *Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* / (Eds.) A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. P. 13—62. DOI: 10.1007/978-3-540-72865-8_2
3. Zweben C. Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging // *JOM*. 1998. V. 50, Iss. 6. P. 47—51. DOI: 10.1007/s11837-998-0128-6
4. Nitin Mehra, Liwen Mu, Tuo Ji, Xutong Yang, Jie Kong, Junwei Gu, Jiahua Zhu. Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces // *Appl. Mater. Today*. 2018. V. 12. P. 92—130. DOI: 10.1016/j.apmt.2018.04.004

5. Norris P. M., Le N. Q., Baker C. H. Tuning phonon transport: from interfaces to nanostructures // *J. Heat Transfer*. 2013. V. 135, Iss. 6. P. 061604. DOI: 10.1115/1.4023584
6. Tavman I. H., Akinci H. Transverse thermal conductivity of fiber reinforced polymer composites // *Int. Commun. Heat Mass Transfer*. 2000. V. 27, Iss. 2. P. 253—261. DOI: 10.1016/S0735-1933(00)00106-8
7. Kochetov R., Korobko A. V., Andritsch T., Morshuis P. H. F., Picken S. J., Smit J. J. Modelling of the thermal conductivity in polymer nanocomposites and the impact of the interface between filler and matrix // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44, N 39. P. 395401. DOI: 10.1088/0022-3727/44/39/395401
8. Zeng L., Chiloyan V., Huberman S., Maznev A. A., Peraud J.-P. M., Hadjiconstantinou N. G., Nelson K. A., Chen G. Monte Carlo study of non-diffusive relaxation of a transient thermal grating in thin membranes // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108, Iss. 6. P. 063107. DOI: 10.1063/1.4941766
9. Vasilyev A. N., Kolbin I. S., Reviznikov D. L. Meshfree computational algorithms based on normalized radial basis functions / In: L. Cheng, Q. Liu, A. Ronzhin (Eds). *Advances in neural networks – ISSN 2016. Lecture Notes in Computer Science*. Springer International Publishing, 2016. V. 9719. P. 583—591. DOI: 10.1007/978-3-319-40663-3_67
10. Колбин И. С., Ревизников Д. Л. Решение задач математической физики с использованием нормализованных радиально-базисных сетей // *Нейрокомпьютеры: разработка, применение*. 2012. № 2. С. 12—19.
11. Васильев А. Н., Тархов Д. А. Нейросетевое моделирование. Принципы, алгоритмы, приложения. СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2009. 528 с.
12. Chen W. New RBF Collocation Methods and Kernel RBF with Applications / In: M. Griebel, M. A. Schweitzer (Eds.). *Meshfree Methods for Partial Differential Equations. Lecture Notes in Computational Science and Engineering*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2003. V. 26. P. 75—86. DOI: 10.1007/978-3-642-56103-0_6
13. Воробьев Д. А., Хвесюк В. И. Метод расчета нестационарного нагрева наноструктур // *Наука и образование*. 2013. С. 541—550. DOI: 10.7463/0913.0617255
14. Haykin S. S. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. Prentice-Hall, 1999. 874 p.
15. Benaim M. On the functional approximation with normalized Gaussian units // *Neural Computation*. 1994. V. 6, Iss. 2. P. 319—333. DOI: 10.1162/neco.1994.6.2.319
16. Bugmann G. Normalized Gaussian radial basis function networks // *Neurocomputing*. 1998. V. 20, N 1-3. P. 97—110. DOI: 10.1016/S0925-2312(98)00027-7
17. Bugmann G., Koay K. L., Barlow N., Phillips M., Rodney D. Stable encoding of robot trajectories using normalised radial basis functions: Application to an autonomous wheelchair // *Proc. 29th Int. Symposium on Robotics (ISR)*. Birmingham (UK), 1998. P. 232—235.
18. Hardy R. L. Multiquadric equations of topography and other irregular surfaces // *J. Geophysical Research*. 1971. V. 76, N 8. P. 1905—1915. DOI: 10.1029/JB076i008p01905
19. Hardy R. L. Theory and applications of the multiquadric-biharmonic method 20 years of discovery 1968—1988 // *Computers & Mathematics with Applications*. 1990. V. 19, N 8-9. P. 163—208. DOI: 10.1016/0898-1221(90)90272-L
20. Kansa E. J. Multiquadrics — A scattered data approximation scheme with applications to computational fluid-dynamics — I surface approximations and partial derivative estimates // *Computers & Mathematics with Applications*. 1990. V. 19, N 8-9. P. 127—145. DOI: 10.1016/0898-1221(90)90270-T
21. Kansa E. J. Multiquadrics — A scattered data approximation scheme with applications to computational fluid-dynamics — II solutions to parabolic, hyperbolic and elliptic partial differential equations // *Computers & Mathematics with Applications*. 1990. V. 19, N 8-9. P. 147—161. DOI: 10.1016/0898-1221(90)90271-K
22. Sarra S. A., Kansa E. J. Multiquadric Radial Basis Function Approximation Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations // *Advances in Computational Mechanics*. 2009. V. 2. URL: <http://www.techscience.com/acm/2009/v2.html> (дата обращения: 20.12.2016).

23. Honghoon Jang, Anjin Park, Keechul Jung. Neural network implementation using CUDA and OpenMP // *Digital Image Computing: Techniques and Applications*. 2008. DOI: 10.1109/DICTA.2008.82

24. Cramer T., Schmidl D., Klemm M., an Mey D. OpenMP programming on Intel® Xeon Phi™ coprocessors: An early performance comparison // *Many-core Applications Research Community Symposium*. Aachen (Germany), 2012.

Работа выполнена с использованием ЦКП ФИЦ ИУ РАН и ДВО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по гранту № 16-08-01178 А и гранту № 18-29 03100 мк.

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 175—181. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-175-181

Calculation of heat transfer in nanoscale heterostructures

K. K. Abgarian^{1,2,*}, I. S. Kolbin¹

¹ *Dorodnicyn Computing Centre, Federal Research Center «Computer Science and Control» of Russian Academy of Sciences, 40 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia*

² *Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Shosse, Moscow 125993, Russia*

Abstract. The article discusses the calculation of the temperature regime in nanoscale AlAs/GaAs binary heterostructures. When modeling heat transfer in nanocomposites, it is important to take into account that heat dissipation in multilayer structures with layer sizes of the order of the mean free path of energy carriers (phonons and electrons) occurs not at the lattice, but at the layer boundaries (interfaces). In this regard, the use of classical numerical models based on the Fourier law is limited, because it gives significant errors. To obtain more accurate results, we used a model in which the heat distribution was assumed to be constant inside the layer, while the temperature was stepwise changed at the interfaces of the layers. A hybrid approach was used for the calculation: a finite-difference method with an implicit scheme for time approximation and a mesh-free model based on a set of radial basis functions for spatial approximation. The calculation of the parameters of the bases was carried out through the solution of the systems of linear algebraic equations. In this case, only weights of neuroelements were selected, and the centers and «widths» were fixed. As an approximator, a set of frequently used basic functions was considered. To increase the speed of calculations, the algorithm was parallelized. Calculation times were measured to estimate the performance gains using the parallel implementation of the method.

Keywords: numerical simulation, heat transfer, nanoscale heterostructures, interface

References

1. Njuguna J., Pielichowski K. Polymer nanocomposites for aerospace applications: properties. *Adv. Eng. Mater.*, 2003, vol. 5, no. 11, pp. 769—778. DOI: 10.1002/adem.200310101
2. Endo M., Strano M. S., Ajayan P. M. Potential applications of carbon nanotubes. In: *Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, pp. 13—62. DOI: 10.1007/978-3-540-72865-8_2
3. Zweben C. Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging. *JOM*, 1998, vol. 50, no. 6, pp. 47—51. DOI: 10.1007/s11837-998-0128-6
4. Nitin Mehra, Liwen Mu, Tuo Ji, Xutong Yang, Jie Kong, Junwei Gu, Jiahua Zhu. Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces. *Appl. Mater. Today*, 2018, vol. 12, pp. 92—130. DOI: 10.1016/j.apmt.2018.04.004
5. Norris P. M., Le N. Q., Baker C. H. Tuning phonon transport: from interfaces to nanostructures. *J. Heat Transfer*, 2013, vol. 135, no. 6, p. 061604. DOI: 10.1115/1.4023584
6. Tavman I. H., Akinci H. Transverse thermal conductivity of fiber reinforced polymer composites. *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 2000, vol. 27, no. 2, pp. 253—261. DOI: 10.1016/S0735-1933(00)00106-8
7. Kochetov R., Korobko A. V., Andritsch T., Morshuis P. H. F., Picken S. J., Smit J. J. Modelling of the thermal conductivity in polymer nanocomposites and the impact of the interface between filler and matrix. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, vol. 44, no. 39, p. 395401. DOI: 10.1088/0022-3727/44/39/395401
8. Zeng L., Chiloyan V., Huberman S., Maznev A. A., Peraud J.-P. M., Hadjiconstantinou N. G., Nelson K. A., Chen G. Monte Carlo study of non-diffusive relaxation of a transient thermal grating in thin membranes. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 108, no. 6, p. 063107. DOI: 10.1063/1.4941766
9. Vasilyev A. N., Kolbin I. S., Reviznikov D. L. Meshfree computational algorithms based on normalized radial basis functions. In: *Advances in neural networks – ISNN 2016. Lecture Notes in Computer Science*. Springer International Publishing, 2016, vol. 9719, pp. 583—591. DOI: 10.1007/978-3-319-40663-3_67
10. Kolbin I. S., Reviznikov D. L. The solution of problems of mathematical physics using normalized radial basis networks. *Neurocomputers*, 2012, no. 2, pp. 12—19. (In Russ.)
11. Vasilev A. N., Tarkhov D. A. *Neiroseteovoe modelirovanie. Printsipy, algoritmy, prilozheniya* [Neural network modelling principles, algorithms, applications]. St. Petersburg: Izdatel'stvo Politehnicheskogo universiteta, 2009, 528 p. (In Russ.)
12. Chen W. New RBF Collocation Methods and Kernel RBF with Applications. In: *Meshfree Methods for Partial Differential Equations. Lecture Notes in Computational Science and Engineering*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2003, vol. 26, pp. 75—86. DOI: 10.1007/978-3-642-56103-0_6
13. Vorob'ev D. A., Hvesyuk V. I. Calculation method for non-stationary heating of nano-structures. *Science and Education of Bauman MSTU*, 2013, pp. 541—550. (In Russ.). DOI: 10.7463/0913.0617255
14. Haykin S. S. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. Prentice-Hall, 1999, 874 p.
15. Benaïm M. On the functional approximation with normalized Gaussian units. *Neural Computation*, 1994, vol. 6, no. 2, pp. 319—333. DOI: 10.1162/neco.1994.6.2.319

Information about authors:

Karine K. Abgarian^{1,2,*}: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Department (1,2) (kristal83@mail.ru); **Ilya S. Kolbin¹:** Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher (iskolbin@gmail.com)

* Corresponding author

16. Bugmann G. Normalized Gaussian radial basis function networks. *Neurocomputing*, 1998, vol. 20, no. 1–3, pp. 97–110. DOI: 10.1016/S0925-2312(98)00027-7
17. Bugmann G., Koay K. L., Barlow N., Phillips M., Rodney D. Stable encoding of robot trajectories using normalised radial basis functions: Application to an autonomous wheelchair. *Proc. 29th Int. Symposium on Robotics (ISR)*. Birmingham (UK), 1998, pp. 232–235.
18. Hardy R. L. Multiquadric equations of topography and other irregular surfaces. *J. Geophysical Research*, 1971, vol. 76, no. 8, pp. 1905–1915. DOI: 10.1029/JB076i008p01905
19. Hardy R. L. Theory and applications of the multiquadric-biharmonic method 20 years of discovery 1968–1988. *Computers & Mathematics with Applications*, 1990, vol. 19, no. 8–9, pp. 163–208. DOI: 10.1016/0898-1221(90)90272-L
20. Kansa E. J. Multiquadrics — A scattered data approximation scheme with applications to computational fluid-dynamics — I surface approximations and partial derivative estimates. *Computers & Mathematics with Applications*, 1990, vol. 19, no. 8–9, pp. 127–145. DOI: 10.1016/0898-1221(90)90270-T
21. Kansa E. J. Multiquadrics — A scattered data approximation scheme with applications to computational fluid-dynamics — II solutions to parabolic, hyperbolic and elliptic partial differential

equations. *Computers & Mathematics with Applications*, 1990, vol. 19, no. 8–9, pp. 147–161. DOI: 10.1016/0898-1221(90)90271-K

22. Sarra S. A., Kansa E. J. Multiquadric Radial Basis Function Approximation Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations. *Advances in Computational Mechanics*, 2009, vol. 2. URL: <http://www.techscience.com/acm/2009/v2.html> (accessed: 20.12.2016).

23. Honghoon Jang, Anjin Park, Keechul Jung. Neural network implementation using CUDA and OpenMP // *Digital Image Computing: Techniques and Applications*. 2008. DOI: 10.1109/DICTA.2008.82

24. Cramer T., Schmidl D., Klemm M., an Mey D. OpenMP programming on Intel® Xeon Phi™ coprocessors: An early performance comparison. *Many-core Applications Research Community Symposium*. Aachen (Germany), 2012.

Acknowledgments. *This work was performed using the Shared Use Center of the Federal Research Center «Computer Science and Control» of the Russian Academy of Sciences and the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.*

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research under grant No. 16-08-01178 A and grant No. 18-29 03100 мк.

Received December 11, 2018

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 3. С. 182—193.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-182-193

УДК 621.31.592

Влияние технологических факторов на характеристики омических контактов мощных AlGaIn/GaN/SiC-HEMT

© 2018 г. К. Л. Енишерлова[§], Б. К. Медведев, Э. М. Темпер, В. И. Корнеев

АО «НПП «Пульсар»,
Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия

Аннотация. Рассмотрено влияние микрорельефа, дислокационной структуры и других дефектов эпитаксиальных слоев в областях истока и стока нитридных транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT) на параметры формируемых омических контактов. Исследования проведены непосредственно на кристаллах мощных СВЧ-транзисторов, изготовленных на гетероструктурах GaN/AlGaIn/GaN/SiC. Омические вжигаемые контакты сформированы с использованием композиций Ti—Al—Mo—Au и Ti—Al—Ni—Au. Для оценки структурных особенностей контактных областей исследован микрорельеф поверхности на границе раздела «вжигаемый контакт/AlGaIn» и сформированные на ней дефекты. Установлено, что сопротивление областей исток и сток в значительной мере определяются микроструктурой поверхности на границе. Экспериментально показано формирование проводящего слоя в AlGaIn под вжигаемым омическим контактом. Продемонстрирована возможность образования нового вида структурных дефектов с высоким аспектным отношением в контактных и активных областях приборов при формировании омических вжигаемых контактов. Показано, что появление высоких плотностей такого рода дефектов приводит к увеличению токов утечки приборов.

Ключевые слова: гетероструктура, СВЧ-транзистор, HEMT, вжигаемый омический контакт, микрорельеф, ток утечки, удельное сопротивление

Введение

Для реализации полного потенциала высоких значений электрофизических параметров широкозонных нитридных гетероструктур в характеристиках СВЧ-HEMT (HEMT — транзистор с высокой подвижностью электронов, полевой транзистор), изготовленных на их основе, крайне важно наличие технологии получения воспроизводимых омических контактов с низким удельным сопротивлением. При формировании омических контактов на гетероструктурах AlGaIn/GaN чаще всего используют металлические композиции на основе Ti/Al, подвергнутые кратковременной термической обработке

при $T = 800\div 900$ °C [1]. В результате анализа технологического цикла предложен механизм формирования контактов [1—6]. Детально исследован процесс перераспределения металлов и образования интерметаллических фаз в области контакта в процессе нагрева [7, 8]. Значение удельного сопротивления, как правило, измеряется на специальных тестах методом **TLM** (*transmission line method*) [9].

Дальнейшее уменьшение сопротивления контактных областей (порядка 0,1 Ом/мм) достигается за счет использования современной прогрессивной технологии с невжигаемыми омическими контактами, основанной на процессе эпитаксиального доразрастворения контактного n^+ -GaN-слоя с последующим вскрытием активных областей прибора [2]. Тем не менее, в настоящее время технология вжигаемых металлических контактов, позволяет получить значения удельного сопротивления на уровне $\rho = 10^{-6}\div 10^{-7}$ Ом/см². Этот процесс используют в промышленном масштабе при изготовлении мощ-

Енишерлова Кира Львовна[§] — доктор техн. наук, начальник лаборатории, e-mail: Enisherlova@pulsarnpp.ru; Медведев Борис Константинович — старший научный сотрудник; Темпер Элла Моисеевна — старший научный сотрудник, Корнеев Вячеслав Игоревич — инженер

[§] Автор для переписки

ных СВЧ нитридных транзисторов сантиметрового диапазона (3—20 ГГц) [1, 7].

Помимо требований низкого омического сопротивления, контактные области должны быть химически и термически стабильны и иметь микро-рельеф, не мешающий формированию проволочного соединения. Однако на данном этапе развития производства нитридных приборов устойчивость технологии от процесса к процессу не всегда реализуется. Это приводит к уменьшению процента выхода годных кристаллов, их деградации в процессе работы и, как следствие, к уменьшению срока службы транзисторов.

Кроме того, на готовых приборах практически невозможно измерить реальные значения удельного сопротивления контактных областей, в частности областей истока и стока, поскольку результаты измерений даже на встроенных тестах методом TLM не всегда соответствуют данным для готового прибора.

Цель работы — исследование влияния микро-рельефа, дислокационной структуры и других дефектов в эпитаксиальных слоях областей истока и стока нитридных НЕМТ на параметры формируемых омических контактов.

Для ограничения явления рассеяния и увеличения подвижности электронов в 2D-канале используют гетероструктуры с нелегированным слоем AlGaIn (как правило, с верхним слоем GaN толщиной 1,5—2,0 нм). Для формирования омических контактов к этому слою обычно используют модификации композиций Ti/Al/Ni/Au или Ti/Al/Mo/Au с нижним слоем Ti и верхним слоем Au для уменьшения

сопротивления и минимизации процесса окисления. Никель или молибден играют роль барьерного слоя для предотвращения диффузии верхнего слоя золота внутрь области контакта. Одним из определяющих физико-химических процессов при отжиге является взаимодействие металла с элементами гетероструктуры. Нижний слой титана реагирует с азотом нитридных слоев, образуя слой TiN с низкой работой выхода электронов, и способствует, таким образом, генерации азотных вакансий V_N — доноров в поверхностном слое AlGaIn [1, 11, 14] (рис. 1).

Происходящие при отжиге химические реакции могут сопровождаться образованием агломератов металла [8, 12], поскольку уже при $T = 660$ °C алюминий переходит в жидкое состояние и собирается в капли. При дальнейшем повышении температуры может происходить растрескивание верхнего слоя золота и разделяющего слоя Ni (Mo) и образование фаз, например Ni—Al. Повышение температуры отжига до 900 °C может приводить к образованию соединения Al—O [12]. В работе [13] в области омических контактов после отжига при $T = 850$ °C обнаружена фаза оксида титана Ti_2O_3 . Предположительно, такая фаза может образоваться за счет взаимодействия атомов титана с пленкой естественного оксида и кислородосодержащих молекул адсорбента на поверхности эпитаксиальных слоев.

По мнению ряда авторов, на процесс формирования низкоомных областей определенное влияние оказывают также структурные дефекты эпитаксиальных слоев [1, 4]. В частности, в работе [1] предположено, что TiN может формироваться в виде шипа, проникающего в область эпитаксиальных нитридных слоев при диффузии титана по дислокациям. В работе [4] экспериментально проверено влияние плотности дислокаций в исходном материале гетероструктур на качество формируемых контактов. С этой целью металлические контактные области формировали на образцах AlGaIn/GaN, выращенных на кремниевых подложках, с плотностями дислокаций, отличающимися в три раза ($4 \cdot 10^9$ и $12 \cdot 10^9$ см⁻²). Экспериментально показано, что повышенная плотность дислокаций позволяет снизить температуру отжига для формирования качественных контактов до температуры 500 °C, а дальнейшее повышение температуры уже не приводит к снижению сопротивления контактных областей. При более низкой плотности дислокаций для формирования контактных областей требуются более высокие температуры (800—900 °C). Кроме того, авторы работы [4] исследовали влияние на сопротивление контактов плотности V-образных дефектов, которые представляют собой протяженные V-образные углубления и являются предположительно малоугловыми границами блоков, разориентированных относительно друг-друга. Предполагается, что

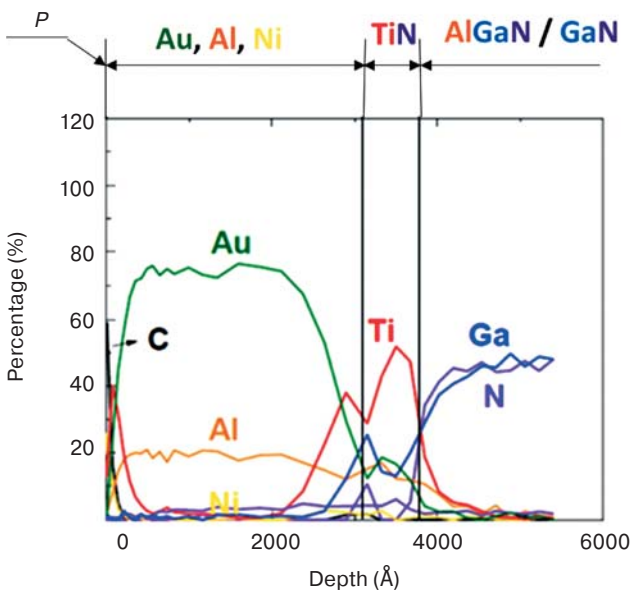


Рис. 1. Оптимальное распределение элементов по глубине в «металлической» области контакта после отжига (Оже-профиль) [14].
P — поверхность образца

Fig. 1. Optimal depth distribution of elements in the «metallic» contact region after annealing (Auger profile) [14].
P sample surface

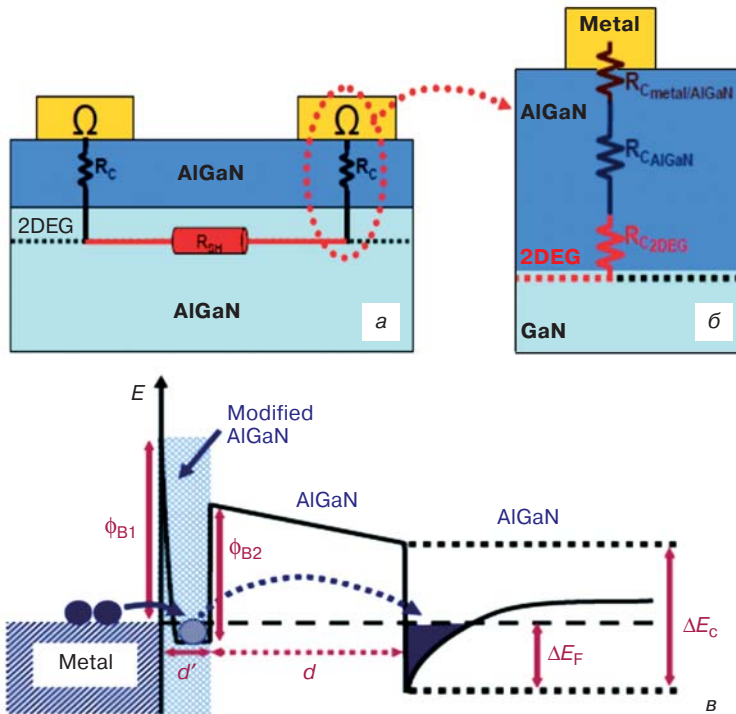


Рис. 2. Схема AlGaIn/GaN HEMT структуры с компонентами сопротивления цепочки сток—исток (а), элементы сопротивления, составляющие сопротивление контакта R_c (б) и энергетическая диаграмма структуры (в) [1]

Fig. 2. (a) diagram of the AlGaIn/GaN HEMT structure with the components of the resistance of the drain—source chain, (b) resistance elements making up the contact resistance R_c and (v) energy structure diagram [1]

наличие V-образных поверхностных дефектов влияет на процесс формирования омических контактов за счет создания каналов проводимости к двумерному электронному газу.

Для оценки качества областей с низким удельным сопротивлением у транзисторов используется понятие удельного контактного сопротивления R_{sd}^* —сопротивление контакта, отнесенное к квадрату (Ом/□) или единице длины (Ом/мм) [15]. Однако надо учитывать, что при транзисторном включении общее сопротивление R_c омических контактов, в частности областей истока и стока ($R_{c,ис}$ и $R_{c,ст}$), определяется как переходным, так и слоевым сопротивлением полупроводниковой структуры. Величину R_c можно описать функцией $f(\rho_c, R_c^*)$, где R_c^* — слоевое сопротивление гетероструктуры. В работе [1] рассмотрена электрическая схема замещения включения контактов и показано, что общее сопротивление омических контактов исток и сток включает набор сопротивлений областей, соединенных последовательно (рис. 2, а и б):

- «металлическая» область — композиция напыленных металлов и интерметаллических фаз, образовавшихся при отжиге;
- модифицированный слой AlGaIn, предположительно обогащенный алюминием;
- немодифицированный слой AlGaIn и канал двумерного газа.

Для создания омических контактов с низким удельным сопротивлением при технологии вжигаемых контактов важно пространственное расположение «металлической» области относительно канала с двумерным электронным газом [1]. При этом возможны следующие варианты:

- «металлическая» область проникает только в верхнюю часть барьерного слоя AlGaIn;
- «металлическая» область захватывает почти весь барьерный слой, но не проникает в канал с двумерным электронным газом;
- «металлическая» область проникает в барьерный слой и область двумерного газа (*over-annealing case*).

В первых двух случаях, чем тоньше оставшаяся часть слоя AlGaIn, тем с большей вероятностью электроны туннелируют в канал 2DEG. В этом даже предлагают дополнительно уменьшить расстояния между «металлической» областью и каналом двумерного газа, формируя с помощью фотолитографии до нанесения металлов сетку углублений в слое AlGaIn под контактом [3]. По данным работы [3] такая технология позволяет несколько снизить температуру отжига омических контактов и обеспечить улучшение их морфологии. Эта процедура также приводит к уменьшению нерегулярностей в металлическом слое после отжига и получению более гладких краев контактных областей.

В работе [1] рассмотрен «механизм» транспорта тока от омического контакта к структуре AlGaIn/GaN (рис. 2, в), в рамках которого на пути электронов из омического контакта в канал двумерного газа, находятся два барьера. Первый — на границе «металл — модифицированный слой AlGaIn». Эта область характеризуется высокой плотностью донорных вакансий, и через нее электроны туннелируют из металла в слой AlGaIn. При этом в модифицированном слое локальная зона проводимости значительно ниже уровня Ферми. Вклад первого барьера, по всей вероятности, незначителен. Вторая зона — это барьер, через который электроны инжектируются в оставшуюся часть слоя AlGaIn, а затем попадают в канал двумерного газа (рис. 2, в).

Ниже анализ электрических параметров и особенностей областей истока и стока проводили на реальных НЕМТ. При этом проводящие свойства областей с низким удельным сопротивлением оценивали с учетом особенностей эквивалентной электрической схемы планарных контактов к гетероструктурам в транзисторном варианте (см. рис. 2, а).

С учетом сказанного выше при исследовании структуры контактных областей анализировали особенности (главным образом микрорельеф) границы раздела AlGaIn/«металлическая» область в

омическом контакте и влияние этого микрорельефа на некоторые параметры НЕМТ.

Образцы и методы исследования

Исследовали две группы кристаллов мощных СВЧ-транзисторов с большой периферией затвора (*long gate periphery*) *S*- и *X*-диапазона разных производителей. Группы отличались шириной и длиной затвора:

– В первой группе приборов длина затвора изменялась в диапазоне 0,25–0,34 мкм, а ширина — в диапазоне $(5–7) \cdot 10^3$ мкм.

– Во второй группе длина затвора составляла 0,4–0,48 мкм, а ширина затвора — $(1,0–2,5) \times 10^4$ мкм.

Все транзисторы имели планарное расположение контактных окон к областям истока, затвора и стока.

Транзисторы изготавливали на гетероструктурах GaN/AlGaIn/GaN, выращенных MOCVD-технологией на подложках SiC с ориентацией на рабочую поверхность грани (0001) с барьерным не легированным слоем *i*-AlGaIn толщиной 18–20 нм при мольной доле алюминия 0,26–0,3 и буферным слоем GaN толщиной от 1,5 до 2,5 мкм. Омические контакты формировали с использованием композиций Ti–Al–Mo–Au и Ti–Al–Ni–Au с последующим высокотемпературным отжигом. В качестве пассивирующего слоя использовали слои Si_xN_y .

Для измерения сопротивления контактных областей истока и стока транзисторов применяли измерительный прибор фирмы Agilent Desktop B1500A. Снимали вольт–амперные зависимости цепи исток–сток с напряжением на затворе $U_3 = 0$ (I_d – V_d Pwr Device) с установкой зондов непосредственно на поверхность приборного кристалла. Из зависимостей $I_{\text{ст}} = f(U_{\text{исток–сток}})$ в диапазоне напряжений от 0 до 400 мВ определяли общее сопротивление $R_{\text{и–с}}$ цепи исток–сток и рассчитывали с учетом количества пальцев затвора сопротивление одной ячейки исток–сток $R_{\text{яч}}$, а затем удельное сопротивление контакта $R_{\text{sd}}^* = R_{\text{кон}}/b$, где b — ширина одного пальца затвора прибора (сопротивление $R_{\text{яч}} = R_{\text{канала}} + 2R_{\text{кон}}$).

Для анализа структурных особенностей рабочих областей анализируемых кристаллов НЕМТ использовали атомно–силовой микроскоп (АСМ) фирмы AIST–NT, модель Smart SPM. Перед исследованиями на АСМ в растворе HF у кристаллов транзисторов удаляли пассивирующие слои и большую часть металлических контактов для вскрытия переходной границы: «металлическая» область — модифицированный слой AlGaIn. Вскрываемые таким образом поверхности (рис. 3, а, поверхность «А–А’») анализировали путем сканирования зондом Кельвина в контактном режиме. По микрофотогра-

фиям «вскрываемых» областей (рис. 3, б) оценивали их профиль (рис. 3, в) и микрорельеф.

На том же микроскопе в режиме измерения растекания токов оценивали однородность проводимости анализируемых участков поверхностей. В этом случае проводящий зонд находился под потенциалом в постоянном контакте с поверхностью,

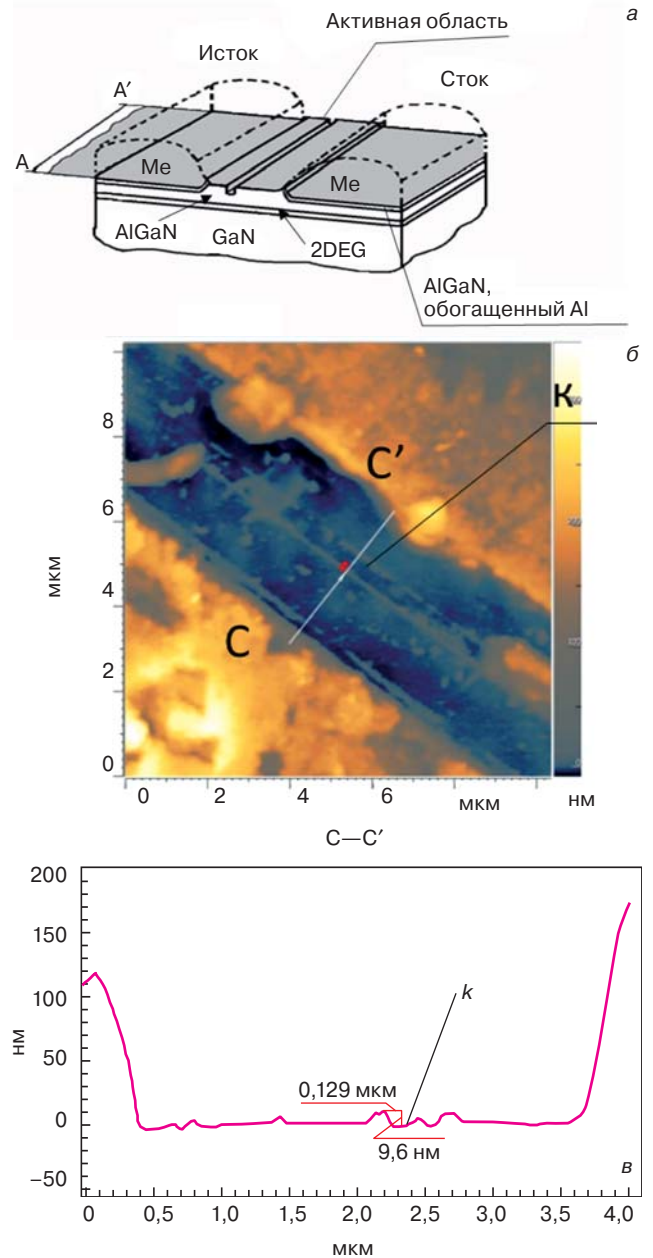


Рис. 3. Схематическое изображение рабочей области НЕМТ (а), микрофотография рабочей области прибора после травления в HF (б) и профиль рабочей области прибора по C–C' после травления HF (в):

а: пунктир — «металлические» области стока и истока, удаляемые при травлении; А–А'—поверхность, вскрываемая при травлении; в: k — углубление под ножку затвора

Fig. 3. (a) schematic representation of the HEMT working area, (б) micrograph of the working area of the device after etching in HF and (в) profile of the working area of the device according to C–C' after etching of HF:

а: dotted line is «metal» areas of runoff and source, removed by etching; А–А' surface revealed by etching; в: k is recess for shutter foot

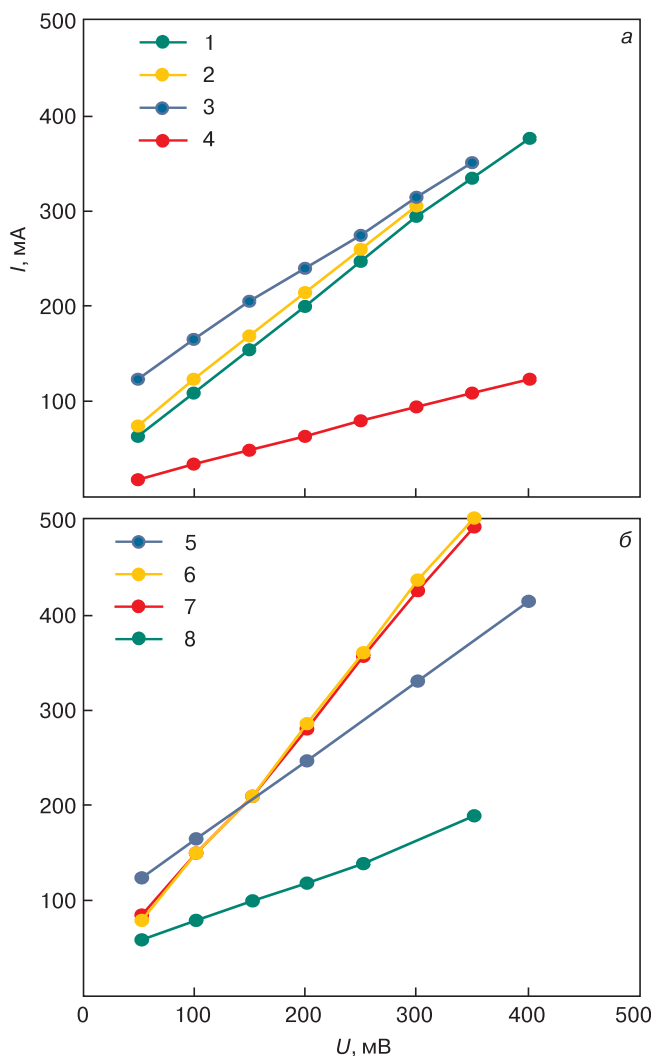


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики анализируемых HEMT при $U_3 = 0$:
а — группа 1; б — группа 2

Fig. 4. The current-voltage characteristics of the analyzed HEMT at $U_{\text{gate}} = 0$:
(a) group 1; (b) group 2

формируя практически барьер Шотки к образцу. Измерения тока, протекающего между зондом и поверхностью, проводили при подаче обратного положительного потенциала смещения на зонд с одновременным снятием топографии поверхности. Это позволяло сопоставить неоднородность проводимости поверхности кристалла с особенностями ее рельефа.

Для снятия элементного состава на участках истока и стока использовали сканирующий электронный микроскоп CAMSCAS4 с рентгеновской приставкой INCAENERGY. Исследования проводили при ускоряющем напряжении в диапазоне 50—20 кВ. Кроме того, определяли плотность винтовых дислокаций в активных областях кристаллов. Для этого кристаллы после травления в HF и исследования в АСМ и растровом электронном микроскопе подвергали травлению на дислокации в ортофосфорной кислоте при $T = 300^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 4. даны зависимости тока стока от напряжения в цепи исток—сток при $U_3 = 0$ для двух групп транзисторов. Как видно из рис. 4, наблюдается значительный разброс в значениях угла наклона кривых для транзисторов каждой группы, что свидетельствует о существенном различии сопротивления цепи исток—сток у анализируемых приборов.

В таблице приведены рассчитанные значения удельного сопротивления контактов областей истока и стока R_{sd}^* . Наблюдение поверхностей кристаллов транзисторов до химической обработки в HF выявило различие в шероховатости периферии «металлических» областей истоков и стоков. Например, для кристалла № 8 (см. таблицу) на периферии областей исток и сток наблюдаются отдельные крупные включения (рис. 5, а), в отличие от практически

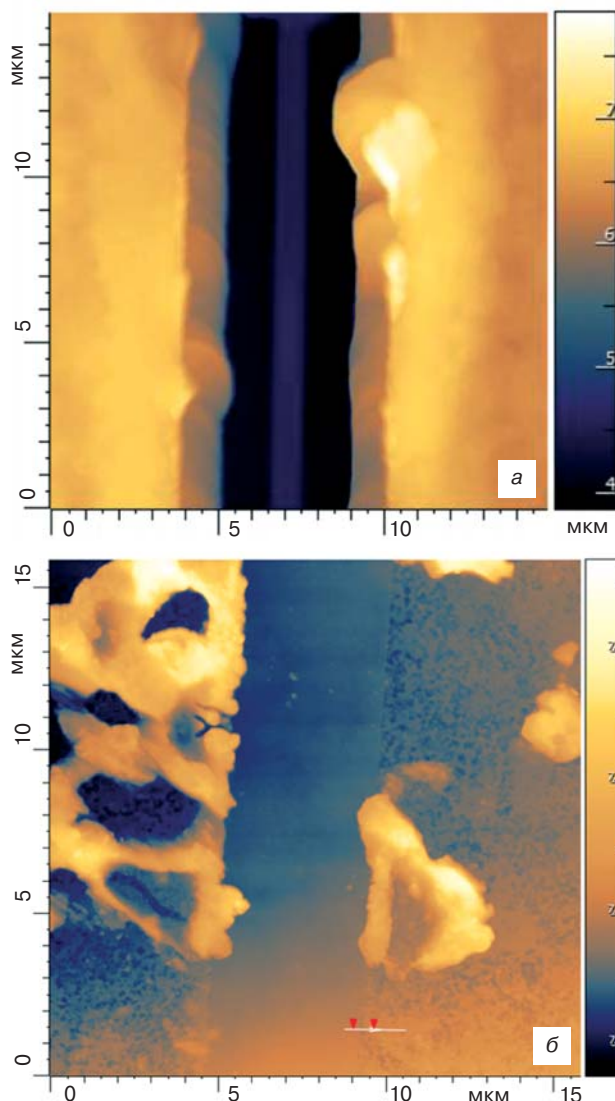


Рис. 5. 2D-топография (АСМ) областей истока, стока, затвора HEMT после удаления слоя пассивации (а) и частичного удаления верхнего слоя золота (б)

Fig. 5. 2D topography (AFM) of the source, drain, and HEMT (a) regions after removal of the passivation layer and (b) partial removal of the upper gold layer

Сопротивление и особенности структуры областей исток–сток [Resistance and structure features of source–drain areas]

Группа приборов	Номер прибора	Ширина активной области между истоком–стоком	Удельное контактное сопротивление R_{sd} , Ом/мм	Плотность (N , см ⁻²) и размер (d , мкм) агломератов	Микрорельеф вскрываемых областей истока и стока, нм		Плотность дефектов с высоким аспектным отношением, см ⁻²	Плотность дислокаций, 10^6 см ⁻²	Токи утечки, А ($U_{3-c} = -5$ В)
					центр	край			
1	1	2,6	2,2	$N = 8 \cdot 10^6$, $d = 1-2$	$\pm 1,5$ — $\pm 2,5$	15—20	—	6,8	$8 \cdot 10^{-7}$
	2	3,9	2,8	$N = 1,3 \cdot 10^5$, $d = 2,0-2,2$	$\pm 0,5$ — ± 1	$\pm 2,5$ — ± 3	$< 10^7$	—	$(8-8,5) \cdot 10^{-5}$
	3	4,4	2,3	$N = 3 \cdot 10^8$, $d = 0,5-1,0$	$\pm 3,5$ — ± 5	10—25	—	0,6	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	4	2,5	8,0—9,0	$N = 4 \cdot 10^6$, $d = 2,0-2,5$	± 5 — ± 7	15—30	$2 \cdot 10^8$	8,2	$7,4 \cdot 10^{-7} — 1 \cdot 10^{-6}$
2	5	4,8	5,6	—	$\pm 0,5$ — ± 1	2—3	—	6,4	$8 \cdot 10^{-4}$
	6	5,0	7,0	$N = 5 \cdot 10^6$, $d = 0,5-0,8$	$\pm 0,25$ — $\pm 0,5$	1—2	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$
	7	6,0	8,2	$N = 8 \cdot 10^6$, $d = 0,5-2,0$	± 3 — ± 5	5—7 (отдельные до 15)	$2 \cdot 10^7$	9,5—10	$9 \cdot 10^{-6}$
	8	4,0	19	—	—	≤ 35	$8 \cdot 10^8$	0,2—15	$5,8 \cdot 10^{-7}$

гладких периферийных областей истока и стока кристалла № 7. Кратковременное травление кристаллов в растворе HF с удалением верхнего толстого слоя золота и пассивирующего покрытия активных областей, затеняющего наблюдаемую картину, более отчетливо вскрывает микроструктуру контактных областей истока и стока. На поверхности в результате сканирования в АСМ проявляется наличие крупных и мелких агломератов различной формы (рис. 5, б).

Эксперименты показали, что для большинства анализируемых кристаллов длительное травление в растворе HF приводило практически к полному удалению «металлической» области контактных участков и вскрытию поверхностей «А—А'» по границе Me—AlGaIn (см. рис. 3, а). Однако у одного из исследуемых кристаллов (см. таблица, кристалл № 8) на отдельных участках удалить «металлическую» часть контакта не удалось даже при травлении кристалла в царской водке. По-видимому, в данном случае на стадии вжигания омических контактов произошел перегрев образца, что привело к интенсивной диффузии металла.

Исследования с помощью АСМ-изображения топологии «вскрытых» травлением поверхностей по границе «А—А'» (см. рис. 3, а), позволили:

- уточнить размеры активной области между истоком и стоком, где обычно располагается «ножка» затвора (рис. 6, а);

- оценить микрорельеф вскрытых поверхностей границы раздела между «металлической» областью контакта и оставшимся слоем AlGaIn в области истока и стока, а также микрорельеф поверхности барьерного слоя AlGaIn (активная область) между этими областями.

Из рис. 6 и таблицы видно, что микрорельеф (R_z — средняя высота рельефа) «вскрытых» областей истока и стока существенно различается у исследуемых кристаллов: от $R_z = 1-2$ нм (рис. 6, в), до $R_z = 20-300$ нм (см. таблицу, приборы 3 и 4), т. е. размер отдельных «углублений», получаемых при травлении,

может превышать толщину барьерного слоя кристалла (рис. 6, б), причем наиболее грубый микро-рельеф наблюдался по периметру областей истока и стока (см. рис. 6).

Как правило, после длительного травления поверхность активных областей между истоком и стоком несколько выше (на 5—15 нм), чем уровень поверхности областей истока и стока (см. рис. 6, б, ступенька «а»). Однако, у ряда приборов даже длительное травление в HF не позволило удалить полностью «металлическую» область истока и стока.

Приведенные в таблице данные по микро-рельефу поверхностей исток и сток после удаления «металлической» области контактов (см. таблицу; рис. 3, поверхность плоскости «А—А'») демонстрируют заметную корреляцию между микро-рельефом и сопротивлением контактов.

Анализ «вскрытых» травлением поверхностей на границе «металлическая» область — оставшийся слой AlGaIn исследуемых кристаллов HEMT показал, что для двух кристаллов (таблица, кристаллы № 4 и 8) характерно наличие высоких плотностей особых дефектов. Причем для активных областей приборов плотности этих дефектов выше, чем в областях истока и стока (рис. 7). Исследование формы обнаруженных дефектов на АСМ показало, что они имеют высоту от 5 до 15 нм и высокое аспектное отношение 9 (см. рис. 7, в). Для этих двух приборов, как видно из таблицы, характерны высокие значения сопротивления контактных областей истока и стока при напряжении на затворе $U_z = 0$ (см. рис. 4).

Анализ методом растекания тока распределения проводимости по поверхности прибора после удаления пассивации и «металлических» областей истока и стока показал, что значение тока в областях омических контактов почти в 2—2,5 раза выше, чем в активной области прибора (рис. 8). Таким образом, удельное сопротивление оставшегося после травления слоя AlGaIn в областях истока и стока меньше, чем в активных областях, что экспериментально подтверждает наличие слоя с более низким удельным сопротивлением под металлической областью контакта.

Травление кристаллов, обработанных в плавиковой кислоте, на дислокации выявил достаточно высокую плотность винтовых дислокаций (см. таблицу) практически при равномерном распределении этих дефектов по поверхности приборов.

Таким образом, сопротивления областей истока $R_{ис}$ и стока $R_{ст}$ в значительной мере определяются микроструктурой «металлических» областей контакта. Это следует из установленной в работе корреляции сопротивления контактов и микро-рельефа поверхностей, формирующихся в областях истока и стока после травления в HF (см. таблицу).

Образование островковых включений (агломератов) отмечено практически во всех работах,

посвященных анализу металлических вжигаемых контактов нитридных гетероструктур на основе Ga и Al [4, 5]. Наличие таких включений разного размера и разного состава может приводить к различной

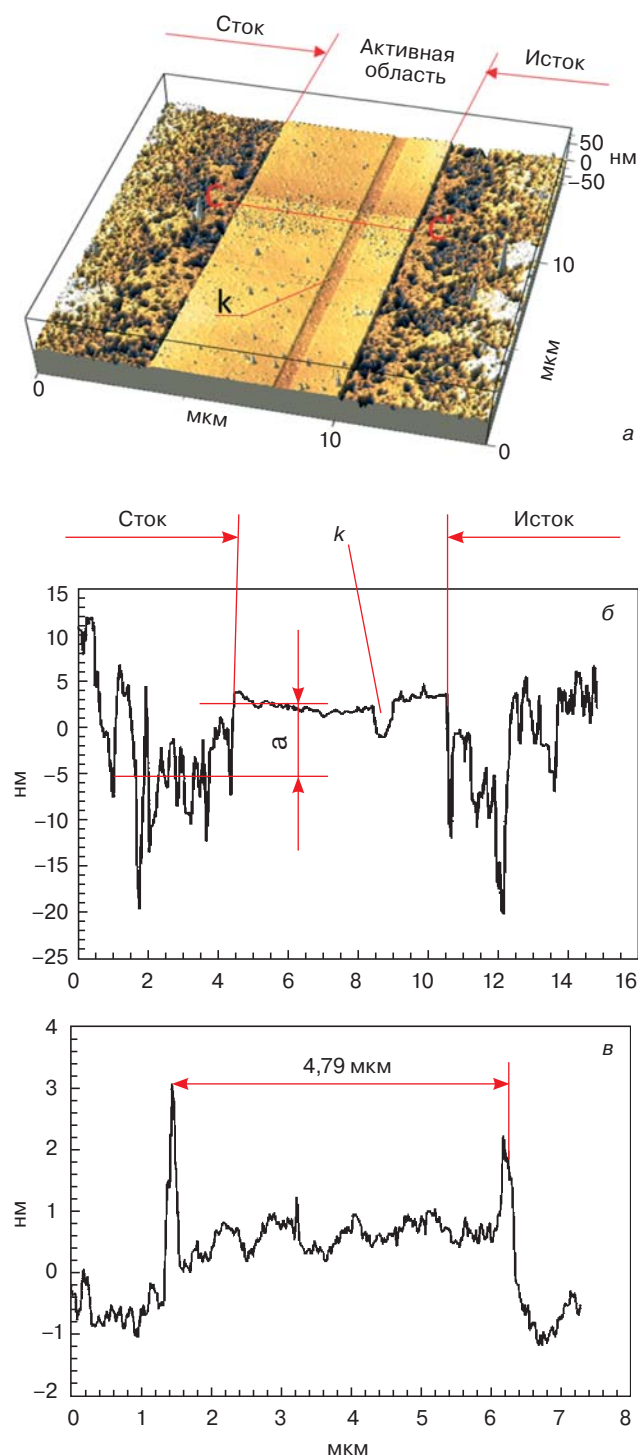


Рис. 6. 3D-изображение (АСМ) «вскрытой» поверхности стока, истока кристалла № 7 (а), микро-рельеф по сечению С—С' этого прибора (б) и микро-рельеф аналогичного сечения кристалла № 5 (в). k — углубление под ножку затвора

Fig. 6. (a) 3D image (AFM) of the «exposed» surface of the drain, the source of crystal No. 7, (б) microrelief along the C—C' section of this device, and (в) microrelief of a similar section of crystal No. 5. k is recess for the shutter foot

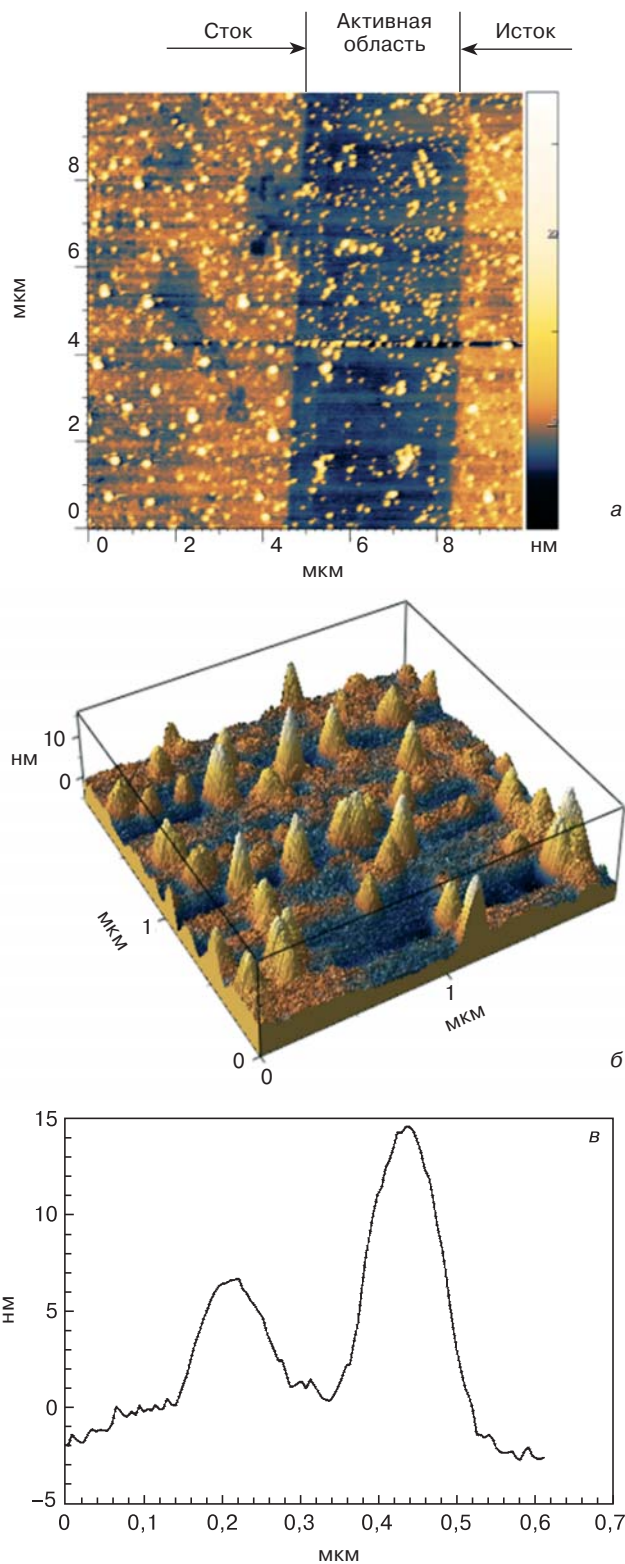


Рис. 7. Микрофотография областей исток—сток НЕМТ кристалла № 8 (а), 3D-изображение «вскрытой» поверхности прибора (б) и поперечное сечение дефектов (в)
Fig. 7. (a) micrograph of the source–drain areas of HEMT crystal No. 8, (б) 3D image of the «exposed» surface of the device and (в) cross section of defects

скорости травления металлических композиций и, как следствие, к развитому рельефу поверхностей, получаемых после травления. В большинстве работ [7, 11] показано, что основой агломератов, как прави-

ло, являются островки Ni—Al (никель имеет тенденцию к образованию островков для уменьшения граничной энергии образующихся фаз [11]). Такие островки, как правило, окружены раствором Au—Al. Эти образования обычно видно на микрофотографиях в виде светлого кольца (см. рис. 5, б).

Как указывалось ранее, в состав металлических областей могут входить и оксиды [12, 13]. Использование Mo вместо Ni в качестве барьера для предотвращения проникновения золота в нижние слои металлической композиции, обогащенной Ti, Ni и Al, также не предотвращает ухудшение морфологии. Как было показано в работе [8], при T выше 700°C слой Mo имеет тенденцию к образованию различных фаз. В частности, могут образовываться соединения с галлием GaMo_3 , с алюминием Al_xMo , а также фазы Al_2Au .

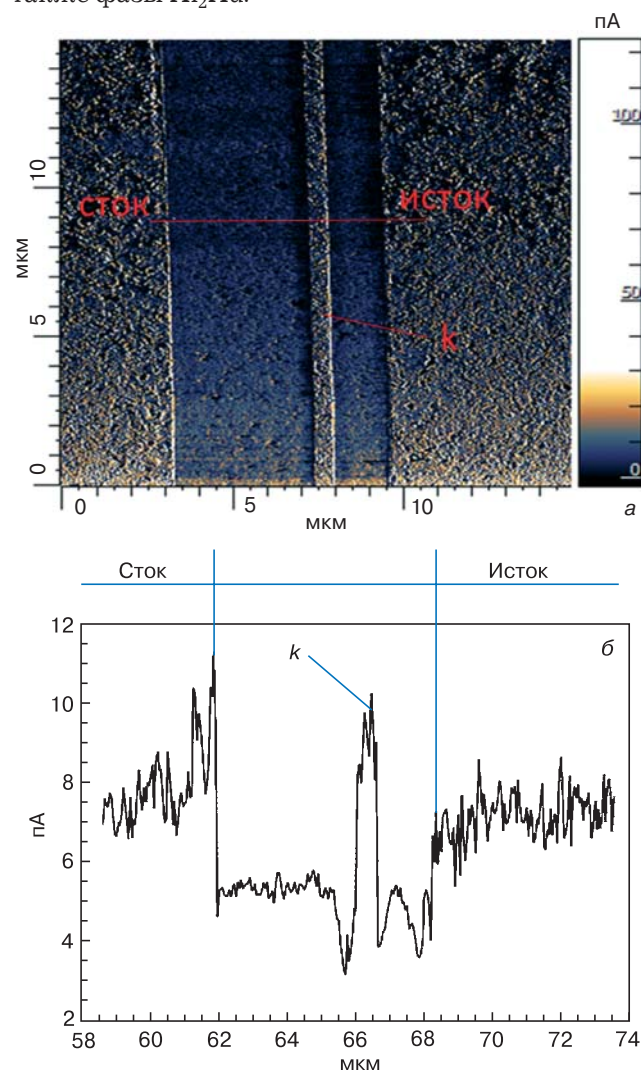


Рис. 8. Микрофотография поверхности кристалла № 7 после травления в HF, полученное с помощью АСМ в режиме оценки проводимости (а) и изменение тока при сканировании по поверхности кристалла в области между стоком и истоком (б)
Fig. 8. (a) micrograph of the surface of crystal No. 7 after etching in HF, obtained using an AFM in the mode of conductivity assessment and (б) change in current when scanning over the crystal surface in the region between the drain and source

ло, являются островки Ni—Al (никель имеет тенденцию к образованию островков для уменьшения граничной энергии образующихся фаз [11]). Такие островки, как правило, окружены раствором Au—Al. Эти образования обычно видно на микрофотографиях в виде светлого кольца (см. рис. 5, б).

Взаимодействие нанесенных металлов с барьерным слоем AlGaIn в процессе отжига может быть достаточно активным. У многих кристаллов приборов часть барьерного слоя «растворялась» в «металлической» области контакта (см. рис. 6, б, ступенька «а»). В работе [1] показано, что Ga барьерного слоя может диффундировать в металлическую часть и даже входить в окружение Au—Al вокруг агломератов, диффундируя через островки Ni—Al.

Наличие отдельных, наиболее крупных агломератов, приводит к развитому микрорельефу при травлении в HF, прежде всего, из-за разной скорости травления их компонентов. Так, Ti, Ni и Al, входящие в кольцо агломератов, травятся в растворе HF, а Au — не травится. Увеличение микрорельефа может происходить также из-за механических напряжений, возникающих при наличии температурного градиента. Наиболее крупные агломераты, вкрапленные в металлическую композицию, при остывании могут вызывать напряжения, и, как следствие, растрескивание металлической области контактов. Об этом, например, свидетельствует анализ углубления, полученного при травлении и удалении крупного агломерата (рис. 9).

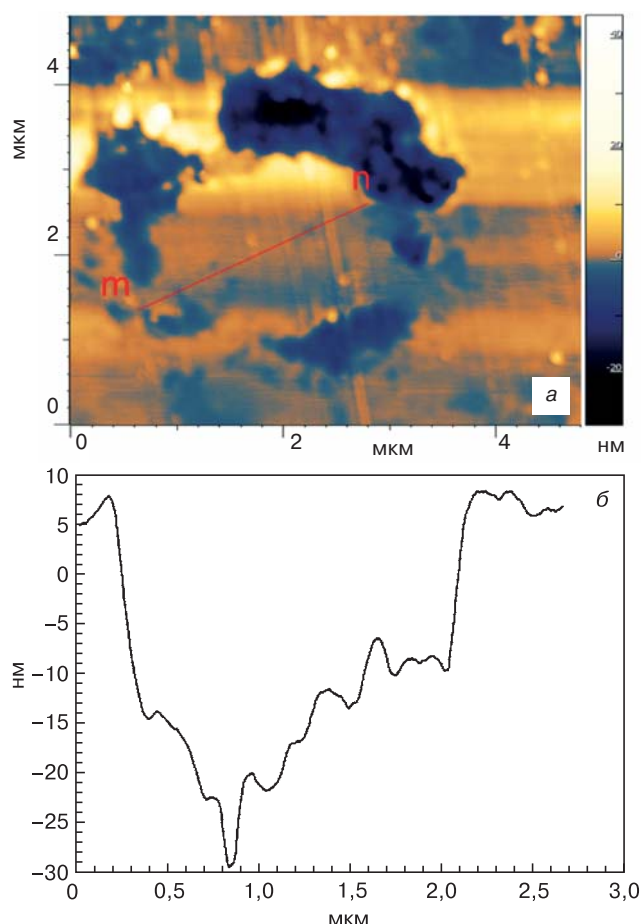


Рис. 9. Микрофотография крупного агломерата (а) и профиль углубления по сечению $m-n$ после удаления агломерата травлением в HF (б)

Fig. 9. (a) Micrograph of large agglomerate and (б) profile of the recess along the $m-n$ cross section after removal of the agglomerate by etching in HF

Образование наиболее крупных агломератов обычно происходит на периферии областей истока и стока, что наблюдалось в нашей работе. Рост сопротивления с ростом размеров агломератов, по-видимому, связан с наличием большого количества границ фаз, а также пустот, образующихся при растрескивании металлических слоев. Наличие включений интерметаллических фаз разного объема, таким образом, может приводить к деградации контактов транзисторов.

Наиболее интересным результатом проведенных исследований является обнаруженная авторами возможность образования в процессе формирования металлических вжигаемых контактов дефектов с высоким аспектным отношением. Само появление высоких плотностей такого рода дефектов крайне негативно для приборов, поскольку приводит к существенному возрастанию омического сопротивления (в 3—4 раза, см. таблицу).

По-видимому, одна из причин появления дефектов с высоким аспектным отношением может быть связана с некачественной операцией ФТЛ, поскольку операцию формирования металлических вжигаемых контактов проводят на начальном этапе технологического цикла формирования НЕМТ. Если происходит локальное попадание металла в активную область прибора, то в дальнейшем при проведении операции вжигания (800—900 °С) на этих локальных местах может происходить образование наблюдаемых дефектов, аналогично формированию нитевидных дефектов [16, 17] на кремнии. Это одно из предположений механизма появления такого рода дефектов; необходимы дальнейшие работы по анализу состава таких дефектов и причин их появления. Проведенное исследование этих дефектов в АСМ в контактном режиме свидетельствует об их механической прочности. Дополнительное исследование «вскрываемых» травлением поверхностей всех анализируемых приборов показало, что дефекты такого рода могут наблюдаться в активных областях некоторых приборов (рис. 10, а), но их плотности на полтора и более порядков ниже, чем у кристаллов № 4 и 8 (см. таблицу). Более того, оказалось, что, например, у кристалла № 5 такие дефекты высокой плотности наблюдаются на периферии областей истока и стока (рис. 10, б). Это, по-видимому, и объясняет уменьшение угла наклона вольт-амперных характеристик кристалла № 5 (см. рис. 4, таблицу) по сравнению с другими кристаллами. Кроме того, у кристалла № 5 очень высокие токи утечки (см. таблицу), что также обусловлено формированием дефектов такого типа в активных областях прибора. В работе [18] рассматривали возможное влияние некоторых особенностей омических контактов, связанных с возникновением локальных точек (*sharp pints*) — омических шипов (*ohmic spikes*) в области контакта на токи утечки приборов. Наличие таких

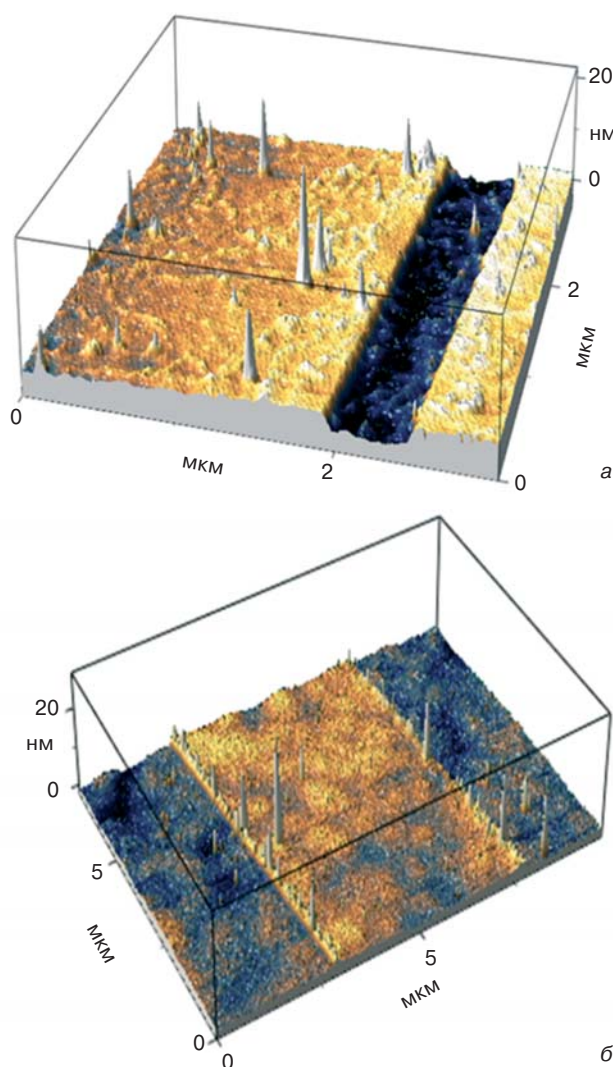


Рис. 10. 3D-изображения (АСМ) дефектов с высоким аспектным отношением в активной области прибора (а) и на границе областей истока и стока, «вскрытые» травлением в HF (б)

Fig. 10. (a) 3D images (AFM) of defects with a high aspect ratio in the active area of the device and (б) the boundary of the source and drain areas, «opened» by etching in HF

шипов приводит, по мнению авторов этой работы, к образованию локальных пиков электрических полей в контактных областях.

В нашей работе было также показано, что оптимальным при использовании вжигаемых металлических контактов является процесс, при котором «металлическая» область «захватывает» лишь часть барьерного слоя. Оптимальное заглубление «металлической» части в барьерном слое составляет 7–15 нм при толщине барьерного слоя 18–22 нм.

Таким образом, из сказанного выше следует, что технология вжигаемых металлических контактов при изготовлении AlGaIn/GaN HEMT требует жесткого соблюдения всех параметров технологического процесса их изготовления. При этом желательно, по возможности, снижать температуру отжига и контролировать равномерность температурных режимов по всей площади гетероструктуры во

избежание неуправляемого роста агломератов в «металлических» областях контактов. В настоящее время наблюдается тенденция к переходу на технологию создания омических контактов методом формирования сильно легированных слоев в процессе эпитаксиального роста гетероструктур с дальнейшим вскрытием активных областей, что перспективно с позиции уменьшения температуры вжигания и оптимизации структуры омических контактов [2, 15].

Заключение

Экспериментально установлена корреляция между сопротивлением контактных областей истока и стока и структурой «металлических» областей контактов: наличие крупных островковых выделений (агломератов), образующихся при отжиге, может приводить непосредственно к росту сопротивления этих областей. Экспериментально продемонстрировано наличие проводящего (с меньшим удельным сопротивлением) слоя на границе «металлическая» область/AlGaIn при формировании вжигаемых омических контактов.

Обнаружен вид дефектов с большим аспектным отношением, эти дефекты могут образоваться в рабочих областях приборов при формировании вжигаемых омических контактов. Показано, что наличие больших плотностей таких дефектов может приводить к росту сопротивления контактов, а высокая плотность таких дефектов на периферии областей истока и стока — к росту токов утечки прибора.

Библиографический список

1. Greco G., Iucolano F., Roccaforte F. Ohmic contacts to Gallium Nitride materials // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 383. P. 324–345. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.016
2. Jessen G. H., Fitch R. C., Gillespie J. K., Via G., Crespo A., Langley D., Denninghoff D. J., Trejo M., Heller E. R. Short-channel effect limitations on high-frequency operation of AlGaIn/GaN HEMTs for T-gate devices // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2007. V. 54, N 10. P. 2589–2597. DOI: 10.1109/TED.2007.9044476
3. Kefeng Han. Employing hole-array recess of barrier layer of AlGaIn/GaN Heterostructures to reduce annealing temperature of Ohmic contact // *Semicond. Sci. Technol.* 2017. V. 32, N 10. P. 105010. DOI: 10.1088/1361-6641/aa867f
4. Greco G., Iucolano F., Bongiorno C., Giannazzo F., Kryskoc M., Leszczynski M., Roccaforte F. Ti/Al ohmic contacts on AlGaIn/GaN heterostructures with different defect density // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 314. P. 546–551. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.018
5. Liu Z. H., Arulkumaran S., Ng G. I. Temperature dependence of Ohmic contact characteristics in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors from –50 to 200 °C // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94, Iss. 14. P. 142105. DOI: 10.1063/1.3114422
6. Li Y., Ng G. I., Arulkumaran S., Kumar C. M. M., Ang K. S., Anand M. J., Wang H., Hofstetter R., Ye G. Low-contact-resistance non-gold Ta/Si/Ti/Al/Ni/Ta ohmic contacts on undoped AlGaIn/GaN high-electron-mobility transistors grown on silicon // *Appl. Phys. Express*. 2013. V. 6, N 11. P. 116501. DOI: 10.7567/APEX.6.116501
7. Daryoush H. Zadeh, Shinichi Tanabe, Noriyuki Watanabe, Hideaki Matsuzaki. Characterization of interface reaction of Ti/Al-based ohmic contacts on AlGaIn/GaN epitaxial layers on GaN substrate // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016. V. 55, N 5S. P. 05FH06. DOI: 10.7567/JJAP.55.05FH06
8. Кондаков М. Н., Черных С. В., Черных А. В., Подгорный Д. А., Гладышева Н. Б., Дорофеев А. А., Диденко С. И., Ка-

пров Д. Б., Жукова Т. А. Влияние режимов отжига на электрические параметры, морфологию и микроструктуру омических контактов на основе Mo/Al/Mo/Au к гетероструктурам AlGaIn/GaN // Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2018. Вып. 2(249). С. 40—47.

9. Morkoc H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 1311 p. (P. 40). DOI: 10.1002/9783527628438

10. Федоров Ю. В., Михайлович С. В. Нитридные HEMT против арсенидных: последняя битва? // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 1. С. 16—22. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-16-22

11. Macherzynski W., Indykiewicz K., Paszkiewicz B. Chemical analysis of Ti/Al/Ni/Au ohmic contacts to AlGaIn/GaN heterostructures // Optica Applicata. 2013. V. XLIII, N 1. P. 67—72. DOI: 10.5277/oa130109

12. Klein B. A., Baca A. G., Armstrong A. M., Allerman A. A., Sanchez C. A., Douglas E. A., Crawford M. H., Miller M. A., Kotula P. G., Fortune T. R., Abate V. M. Planar ohmic contacts to Al_{0.45}Ga_{0.55}N/Al_{0.3}Ga_{0.7}N high electron mobility transistors // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2017. V. 6, N 11. P. S3067—S3071. DOI: 10.1149/2.0181711jss

13. Енишерлова К. Л., Лютцау А. В., Сейдман Л. А. и др. Технологические особенности формирования омических контактов в системе Ni—Al—Ni—Au—n—AlGaIn—GaN // Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2013. № 2 (231). С. 35—47.

14. Ya-Hsi Hwang, Shihyun Ahn, Chen Dong, Weidi Zhu, Byung-Jae Kim, Lingcong Le, Fan Ren, Lind A. G., Dahl J., Jones K. S., Pearton S. J., Kravchenko I. I., Ming-Lan Zhang. Degradation mechanisms of Ti/Al/Ni/Au-based Ohmic contacts on AlGaIn/GaN HEMTs // J. Vac. Sci. Technol. B. 2015. V. 33, Iss. 3. P. 031212. DOI: 10.1116/1.4919237

15. Shinohara K., Regan D., Corrión A., Brown D., Tang, Y., Wong J., Candia G., Schmitz A., Fung H., Kim S., Micovic M. Self-aligned-gate GaN—HEMTs with heavily-doped n⁺—GaN ohmic contacts to 2DEG // International Electron Devices Meeting. 2012. P. 27.2.1—27.2.4. DOI: 10.1109/IEDM.2012.6479113

16. Гиваргизов Е. И. Кристаллические висцеры и наноострия // Природа. 2003. № 11. С. 20—25.

17. Lee S.-M., Cho S.-N., Cheon J. Anisotropic shape control of colloidal inorganic nanocrystals // Adv. Mater. 2003. V. 15, N 5. P. 441—444. DOI: 10.1002/adma.200390102

18. Dora Y., Chakraborty A., Heikman S., McCarthy L., Keller S., DenBaars S. P., Mishra U. K. Effect of ohmic contacts on buffer leakage of GaN transistors // IEEE Electron Device Lett. 2006. V. 27, N 7. P. 529—531. DOI: 10.1109/LED.2006.876306

Статья поступила в редакцию 12 февраля 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 182—193. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-182-193

Influence of technological factors on the characteristics of ohmic contacts of powerful AlGaIn/GaN/SiC HEMT

K. L. Enisherlova^{1,§}, B. K. Medvedev¹, E. M. Temper¹, V. I. Korneev¹

J&C «S&PE «Pulsar»,

27 Okruzhnoy Proezd, Moscow 105187, Russia

Abstract. In this paper are considers the effect of the microrelief, dislocation structure and other defects of the epitaxial layers of the source and drain regions of the nitride HEMT transistors on the parameters of the formed ohmic contacts. The studies were carried out directly on high-power microwave transistors made of GaN/AlGaIn/GaN/SiC heterostructures. Ohmic burning contacts were formed using the compositions Ti—Al—Mo—Au and Ti—Al—Ni—Au. To estimation the structural features of the contact areas, the surface microrelief at the interface of the burned contact/AlGaIn and the defects formed on its surface was studied. It is shown that the resistance of the source and drain regions is largely determined by the surface microstructure at the boundary. Experimentally shown is the formation of a conducting layer in AlGaIn under the ohmic contacts. The possibility of the formation of a new type of structural defects with a high aspect ratio in the contact and active areas of the devices during the formation of ohmic burned contacts is demonstrated. It is shown that the appearance of high densities of such defects leads to an increase of the device leakage currents.

Keywords: heterostructure, microwave transistor, HEMT transistor, burning ohmic contact, microrelief, leakage current, resistivity

References

1. Greco G., Iucolano F., Roccaforte F. Ohmic contacts to Gallium Nitride materials. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, vol. 383, pp. 324—345. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.016

2. Jessen G. H., Fitch R. C., Gillespie J. K., Via G., Crespo A., Langley D., Denninghoff D. J., Trejo M., Heller E. R. Short-channel effect limitations on high-frequency operation of AlGaIn/GaN HEMTs for T-gate devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2007, vol. 54, no. 10, pp. 2589—2597. DOI: 10.1109/TED.2007.904476

Information about authors:

Kira L. Enisherlova^{1,§}: Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory (Enisherlova@pulsarpp.ru); **Boris K. Medvedev**¹: Senior Researcher; **Ella M. Temper**¹: Senior Researcher; **Vyacheslav I. Korneev**¹: Engineer

§ Corresponding author

3. Kefeng Han. Employing hole-array recess of barrier layer of AlGaIn/GaN Heterostructures to reduce annealing temperature of Ohmic contact. *Semicond. Sci. Technol.*, 2017, vol. 32, no. 10, pp. 105010. DOI: 10.1088/1361-6641/aa867f

4. Greco G., Iucolano F., Bongiorno C., Giannazzo F., Kryskoc M., Leszczynski M., Roccaforte F. Ti/Al ohmic contacts on AlGaIn/GaN heterostructures with different defect density. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, vol. 314, pp. 546—551. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.018

5. Liu Z. H., Arulkumaran S., Ng G. I. Temperature dependence of Ohmic contact characteristics in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors from -50 to 200 °C. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, no. 14, pp. 142105. DOI: 10.1063/1.3114422

6. Li Y., Ng G. I., Arulkumaran S., Kumar C. M. M., Ang K. S., Anand M. J., Wang H., Hofstetter R., Ye G. Low-contact-resistance non-gold Ta/Si/Ti/Al/Ni/Ta ohmic contacts on undoped AlGaIn/GaN high-electron-mobility transistors grown on silicon. *Appl. Phys. Express*, 2013, vol. 6, no. 11, p. 116501. DOI: 10.7567/APEX.6.116501

7. Daryoush H. Zadeh, Shinichi Tanabe, Noriyuki Watanabe, Hideaki Matsuzaki. Characterization of interface reaction of Ti/Al-based ohmic contacts on AlGa_{0.3}N/GaN epitaxial layers on GaN substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016. V. 55, N 5S, p. 05FH06. DOI: 10.7567/JJAP.55.05FH06
8. Kondakov M. N., Chernykh S. V., Chernykh A. V., Podgorny D. A., Gladysheva N. B., Dorofeev A. A., Didenko S. I., Kaprov D. B., Zhukova T. A. Effect of annealing conditions on electrical properties, surface morphology and microstructure of Mo/Al/Mo/Au ohmic contacts on AlGa_{0.3}N/GaN heterostructures. *Elektronnaya tekhnika, Ser. 2. Poluprovodnikovye pribory = Electron. Eng. Ser. 2. Semicond. Devices*, 2018, no. 2, pp. 40—47. (In Russ.)
9. Morkoc H. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 1311 p. DOI: 10.1002/9783527628438
10. Fedorov Yu. V., Mikhaylovich S., vol. Nitride HEMTs vs arsenides: The ultimate battle? *Modern Electron. Materials*, 2016, vol. 2, no. 1, pp. 1—6. DOI: 10.1016/j.moem.2016.08.006
11. Macherzynski W., Indykiewicz K., Paszkiewicz B. Chemical analysis of Ti/Al/Ni/Au ohmic contacts to AlGa_{0.3}N/GaN heterostructures. *Optica Applicata*, 2013, vol. XLIII, no. 1, pp. 67—72. DOI: 10.5277/oa130109
12. Klein B. A., Baca A. G., Armstrong A. M., Allerman A. A., Sanchez C. A., Douglas E. A., Crawford M. H., Miller M. A., Kotula P. G., Fortune T. R., Abate V. M. Planar ohmic contacts to Al_{0.45}Ga_{0.55}N/Al_{0.3}Ga_{0.7}N high electron mobility transistors. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, vol. 6, no. 11, pp. S3067—S3071. DOI: 10.1149/2.0181711jss
13. Enisherlova K. L., Lutzau A. V., Seidman L. A., Temper E. M., Konovalov A. M. Technological features of the ohmic contact formation in Ti-Al-Ni-Au-n-AlGa_{0.3}N-GaN system. *Elektronnaya tekhnika, Ser. 2. Poluprovodnikovye pribory = Electron. Eng. Ser. 2. Semicond. Devices*, 2013, no. 2, pp. 35—47. (In Russ.)
14. Ya-Hsi Hwang, Shihyun Ahn, Chen Dong, Weidi Zhu, Byung-Jae Kim, Lingcong Le, Fan Ren, Lind A. G., Dahl J., Jones K. S., Pearton S. J., Kravchenko I. I., Ming-Lan Zhang. Degradation mechanisms of Ti/Al/Ni/Au-based Ohmic contacts on AlGa_{0.3}N/GaN HEMTs. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2015, vol. 33, no. 3, p. 031212. DOI: 10.1116/1.4919237
15. Shinohara K., Regan D., Corrion A., Brown D., Tang, Y., Wong J., Candia G., Schmitz A., Fung H., Kim S., Micovic M. Self-aligned-gate GaN-HEMTs with heavily-doped n⁺-Ga_{0.3}N ohmic contacts to 2DEG. *International Electron Devices Meeting*, 2012, pp. 27.2.1—27.2.4. DOI: 10.1109/IEDM.2012.6479113
16. Givargizov E. I. Crystalline whiskers and nanotips. *Priroda*, 2003, no. 11, pp. 20—25. (In Russ.)
17. Lee S.-M., Cho S.-N., Cheon J. Anisotropic shape control of colloidal inorganic nanocrystals. *Adv. Mater.*, 2003, vol. 15, no. 5, pp. 441—444. DOI: 10.1002/adma.200390102
18. Dora Y., Chakraborty A., Heikman S., McCarthy L., Keller S., DenBaars S. P., Mishra U. K. Effect of ohmic contacts on buffer leakage of GaN transistors. *IEEE Electron Device Lett.*, 2006, vol. 27, no. 7, pp. 529—531. DOI: 10.1109/LED.2006.876306

Received February 12, 2019

* * *

Владимир Михайлович НОВОТОРЦЕВ (1946—2018)

23 августа 2018 г. ушел из жизни академик РАН Владимир Михайлович Новоторцев.

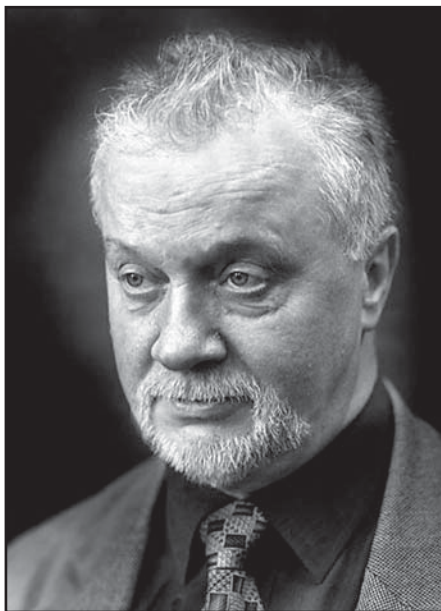
Владимир Михайлович Новоторцев родился 30 марта 1946 г. в ст. Платнировская Кореновского района Краснодарского края.

В 1964 г. после окончания средней школы № 19 г. Таллина поступил в Московский физико-технический институт (МФТИ) на факультет молекулярной и химической физики, который окончил в 1970 г. Проработав с августа 1970 г. по январь 1971 г. в Институте нефте-химического синтеза АН СССР, поступил в аспирантуру МФТИ. В августе 1973 г. перешел в заочную аспирантуру и поступил на работу в Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Вся его дальнейшая судьба была связана с Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, где он прошел путь от стажера-исследователя до директора. С 2015 г. являлся научным руководителем и заведующим лабораторией магнитных материалов, а также профессором МГУ.

В 1975 г. Новоторцев В. М. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1989 г. — докторскую. В 2000 г. избран членом-корреспондентом РАН, а в 2008 г. — академиком РАН (отделение химии и наук о материалах (неорганическая химия)).

В. М. Новоторцев — крупный ученый в области синтеза и исследования магнитных материалов на основе оксидов и халькогенидов переходных металлов и изучения строения и природы химической связи в неорганических веществах и материалах.

Под его руководством разработаны методы направленного синтеза полиядерных кластеров переходных металлов, на базе которых выявлены основные корреляции, позволяющие направленно модифицировать свойства функциональных материалов нового поколения — молекулярных магнетиков. Научные достижения В. М. Новоторцева легли в основу создания инновационных магнитно-оптических устройств, позволили разработать оригинальные методы изучения электронного строения соединений, позволяющие моделировать механизмы формирования свойств с изменением состава и структуры. В рамках исследований под руководством Владимира Михайловича впервые проанализированы на молекулярном уровне негайзенберговские формы магнитных обменных взаимодействий и показано, что антисимметричный обмен вызывает слабый ферромагнетизм, а анизотропный обмен определяет важнейшие характеристики молекулярных магне-



тиков — направление и скорость релаксации вектора намагниченности. Неоценим вклад В. М. Новоторцева в развитие исследований магнитных взаимодействий. Предложенные им подходы позволили рассчитать набор микро- и макропараметров, определяющих свойства магнитоактивных веществ, а также понять природу обменных взаимодействий и объяснить магнитные, магнитооптические и электрические свойства не только модельных систем, но и практически важных твердофазных материалов.

Научные достижения Владимира Михайловича, опубликованы более чем в 400 статьях и

обзорах, и до сих пор вызывают интерес среди выдающихся российских и зарубежных ученых. Под руководством Владимира Михайловича успешно защитились более 20 кандидатов и докторов наук.

В. М. Новоторцев являлся заместителем академика-секретаря и руководителем Секции науки о материалах ОХНМ РАН, долгие годы являлся председателем Экспертного совета по неорганической химии ВАК и председателем диссертационного совета по защите докторских диссертаций.

Лауреат Государственной премии Российской Федерации (2002 г.) за работу «Полиядерные соединения: молекулярные магнетики и катализ», лауреат премии им. Л. А. Чугаева РАН (1995 г., за работу «Синтез, строение и магнетохимия гетерометаллических обменных кластеров»), награжден золотой медалью имени Н. С. Курнакова (2015 г., за цикл работ «Разработка новых классов неорганических магнитных материалов, методов направленного конструирования их физико-химических характеристик на молекулярном уровне, а также способов их диагностики»), орденом Почёта и орденом Дружбы.

В течение многих лет был заместителем главного редактора «Журнала неорганической химии», членом редакционных советов журналов «Координационная химия», «Известия Академии наук. Серия химическая» и «Вода: химия и экология» и «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники».

Образ талантливого ученого и организатора науки, обаятельной личности Владимира Михайловича навсегда останется в памяти его друзей и коллег.

*Коллеги, друзья, ученики,
редколлегия журнала*