ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

материалы электронной 1/19 техники

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



Учредитель:

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

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 1(85).

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 11.08.2019. Формат 60×90/8. Печать офсетная. Заказ № 10204. Бумага офсетная. Печ. л. 8,5. Тираж 150. Цена свободная.

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

Редактор М. И. Воронова Корректор А. В. Щемерова 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) **Двуреченский А. В.,** проф., член-корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия) Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия) Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Ковалев А. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Литовченко В. Г., акад. УК 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) 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».

@ «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2019@ НИТУ «МИСиС», 2019

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of vol. 22 Electronics 1/19 Engineering



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. Kosmynina

EDITORIAL BOARD

- 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
 - 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., loffe 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».

R. Kh. Akchurin, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,

SB RAS, Novosibirsk, Russia

«MISiS», Moscow, Russia

Novosibirsk. Russia

Moscow. Russia

Moscow, Russia

Moscow. Russia

Moscow, Russia

«MISiS», Moscow, Russia

V. T. Bublik. Dr. Sci. (Phys.-Math.). Prof.,

Lomonosov Moscow State University

of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

National University of Science and Technology

Yu. A. Chaplygin, Corresponding Member of the Russian

Yu. V. Gulyaev, Academician of the Russian Academy

A. V. Dvurechenskii, Corresponding Member of the

Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,

A. G. Kazanskii, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Lomonosov

S. D. Kaloshkin, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., National

University of Science and Technology «MISiS»,

S. P. Kobeleva, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof.,

National University of Science and Technology

A. N. Kovalev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., National

L. V. Kozhitov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., National

N. S. Kozlova, Cand. Sci. (Phys.-Math.), National

University of Science and Technology «MISiS»,

University of Science and Technology «MISiS»,

University of Science and Technology «MISiS»,

Moscow State University, Moscow, Russia

of Sciences (RAS), Kotelnikov Institute of Radio

Academy of Sciences (RAS), Prof., National Research

University of Electronic Technology, Moscow, Russia

Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,

Sciences (RAS), Institute of Semiconductor Physics,

A. L. Aseev, Academician of the Russian Academy of



Founders: National University of Science and Technology «MISiS»

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 1

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

Address of correspondence:

National University of Science and Technology «MISIS», 4 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

> © «Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki», 2019 © National University of Science and Technology «MISiS», 2019

ISSN 1609–3577 (print) ISSN 2413–6387 (online)

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019, том 22, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

А. М. Кислюк, Т. С. Ильина, И. В. Кубасов, Д. А. Киселев, А. А. Темиров,
А. В. Турутин, М. Д. Малинкович, А. А. Полисан, Ю. Н. Пархоменко
Формирование стабильных индуцированных доменов в области заряженной
междоменной границы в ниобате лития с помощью зондовой микроскопии
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ
В. Е. Асадчиков, И. Г. Дьячкова, Д. А. Золотов, Ю. С. Кривоносов, В. Т. Бублик, А. И. Шихов
О связи протонного облучения и термической обработки монокристаллического кремния с его структурой
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ
В. М. Касимова, Н. С. Козлова, О. А. Бузанов, А. П. Козлова, Е. В. Забелина
Влияние солегирования Ca ²⁺ и Zr ⁴⁺ на оптические характеристики
монокристаллов Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ : Ce
В. М. Тимохин, В. М. Гармаш, В. А. Теджетов
Спектральная диагностика колебательных центров в кристаллах с водородными связями
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ
В. В. Сиксин
Алгоритм работы электронного тракта детектора телевизионного типа и теоретические модели
для описания модифицированной кривой Брэгга45
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
Ю. С. Гайдук, А. А. Хорт, М. А. Моховиков, А. А. Савицкий
Структура и газочувствительные свойства оксидных композиций WO_3 — In_2O_3 и WO_3 — CO_3O_4 53
ПОЗДРАВЛЯЕМ С ЮБИЛЕЕМ!
Юрию Николаевичу Пархоменко — 70 лет!67
На обложке — Микрофотография поверхности In ₂ O ₃ , полученная методом
сканирующей электронной микроскопии
(предоставлено авторами статьи «Структура и газочувствительные свойства оксидных
композиций WO ₂ —In ₂ O2 и WO2—CO2O4» (Ю.С.Гайлук, А.А.Хорт, М.А.Моховиков, А.А.Савицкий).

см. С. 53—66).

ISSN 1609–3577 (print), ISSN 2413–6387 (online) Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 1

CONTENTS

 A. M. Kislyuk, T. S. Ilina, I. V. Kubasov, D. A. Kiselev, A. A. Temirov, A. V. Turutin, M. D. Malinkovich, A. A. Polisan, Yu. N. Parkhomenko Formation of stable induced domains at charged domain boundary in lithium niobate using scanning probe microscopy
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS
 V. E. Asadchikov, I. G. Dyachkova, D. A. Zolotov, Yu. S. Krivonosov, V. T. Bublik, A. I. Shikhov On the relationship of proton irradiation and heat treatment of monocrystalline silicon with its structure
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS
V. M. Kasimova, N. S. Kozlova, O. A. Buzanov, A. P. Kozlova, E. V. Zabelina Influence of Ca ²⁺ and Zr ⁴⁺ codoping on the optical characteristics of Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce single–crystal
V. M. Timokhin, V. M. Garmash, V. A. Tedzhetov Spectral diagnostics of vibrational centers in crystals with hydrogen bonds
SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS
 V. V. Siksin Algorithm of the electronic path of the TTD detector and theoretical models for the description of the modified Bragg curve
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY
Yu. S. Haiduk, A. A. Khort, M. A. Makhavikou, A. A. Savitsky Structure and gas sensitive properties of oxide compositions WO ₃ —In ₂ O ₃ and WO ₃ —CO ₃ O ₄
For the 70th anniversary of the birth of Yuri N. Parkhomenko

Формирование стабильных индуцированных доменов в области заряженной междоменной границы в ниобате лития с помощью зондовой микроскопии

© 2019 г. А. М. Кислюк^{1,§}, Т. С. Ильина¹, И. В. Кубасов¹, Д. А. Киселев¹, А. А. Темиров¹, А. В. Турутин¹, М. Д. Малинкович¹, А. А. Полисан¹, Ю. Н. Пархоменко^{1,2}

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

² АО «Гиредмет», Электродная ул., д. 2 стр. 1, Москва, 111524, Россия

Аннотация. Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития (LiNbO₃) с искусственно сформированной доменной структурой находят широкое применение в оптических системах генерации кратных гармоник лазерного излучения, акустооптике, прецизионных актюаторах, датчиках вибрации и магнитного поля, в том числе предназначенных для применения при повышенных температурах, в перспективе — в запоминающих устройствах ЭВМ. Исследовано влияние заряженной междоменной границы на формирование индуцированных доменных структур в конгруэнтных кристаллах ниобата лития (LiNbO₃) неполярного *x*-среза. Методами диффузионного отжига на воздухе вблизи температуры Кюри и инфракрасного отжига в бескислородной среде в образцах были сформированы би- и полидоменные сегнетоэлектрические структуры, содержащие заряженные доменные границы типа «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту». В режиме Кельвин-моды атомносилового микроскопа (ACM) исследован поверхностный потенциал в окрестности заряженной междоменной границы. Исследованы приповерхностные клиновидные индуцированные микродомены, сформированные в области заряженной междоменной границы и вдали от нее путем приложения электрического потенциала на кантилевер АСМ, находящийся в контакте с поверхностью кристалла. Продемонстрирована зависимость морфологии индуцированной доменной структуры от электропроводности кристаллов. Показано экранирующее действие заряженной междоменной границы типа «голова-к-голове» на форму и размер домена, индуцированного в непосредственной близости к доменной стенке. Описано разбиение одиночных клиновидных доменов, образующихся при локальной переполяризации кристаллов восстановленного ниобата лития с помощью кантилевера АСМ, на семейства микродоменов, имеющих форму сонаправленных лучей, выходящих из общего центра зарождения. Обнаружено влияние заряженной междоменной границы на топографию образцов, заключающееся в возникновении при восстановительном отжиге протяженного углубления, совпадающего с линией заряженной границы.

Ключевые слова: ниобат лития, бидоменный кристалл, заряженная междоменная граница, диффузионный отжиг, силовая микроскопия пьезоотклика, поверхностный потенциал

Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития (LiNbO₃) с искусственно сформированной доменной структурой находят широкое применение в оптических системах генерации кратных гармоник лазерного излучения, акустооптике, прецизионных актюаторах, датчиках вибрации и магнитного поля, в том числе предназначенных для применения при повышенных температурах, в перспективе — в запоминающих устройствах ЭВМ [1—12]. Несмотря на наличие ряда отработанных технологий создания кристаллов с заданной доменной сегнетоэлектрической структурой, а также устройств на их основе, не уменьшается интерес исследователей к фундаментальным свойствам доменных структур, методам их получения, кинетике образования, способам описания на микро- и макроскопическом уровне [13—17].

В связи с тем, что ниобат лития относится к 180°-ным сегнетоэлектрикам, в этом материале

Кислюк Александр Михайлович[§] — инженер 1-й категории, e-mail: akislyuk94@gmail.com; Ильина Татьяна Сергеевна инженер, e-mail: iltany94@mail.ru; Кубасов Илья Викторович – ассистент, e-mail: kubasov.ilya@gmail.com; Киселев Дмитрий Александрович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: dm.kiselev@gmail.com; Темиров Александр Анатольевич — ассистент, e-mail: temirov.alex@yandex.ru; Турутин Андрей Владимирович — инженер 1-й категории, e-mail: aturutin92@gmail.com; Малинкович Михаил Давыдович — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: malinkovich@yandex. ru; Полисан Андрей Андреевич — профессор каф. МПиД, e-mail: apolisan@mail.ru; Пархоменко Юрий Николаевич доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой МПиД, e-mail: parkh@rambler.ru

§ Автор для переписки

возможно существование трех типов междоменных границ: «голова-к-хвосту», «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту» [18, 19]. В доменных границах, относящихся к первому из названных типов, линия, разделяющая два соседних домена, параллельна векторам спонтанной поляризации. Междоменные границы типа голова-к-хвосту обладают невысокой свободной энергией, так как являются либо незаряженными, либо слабозаряженными. Напротив, границы, относящиеся к типам голова-к-голове и хвост-к-хвосту, составляют с векторами спонтанной поляризации граничащих доменов угол, близкий к 90°, за счет чего обладают собственным связанным зарядом (положительным в случае границ голова-к-голове и отрицательным в случае границ хвост-к-хвосту). Такой заряд повышает свободную энергию кристалла и компенсируется подвижными носителями зарядов, что приводит к локальному изменению электрофизических свойства в области доменной стенки.

Возникновение в кристалле заряженной доменной границы является невыгодным с энергетической точки зрения процессом. Однако, в полидоменном кристалле сегнетоэлектрика, прошедшем достаточно медленное охлаждение при фазовом переходе параэлектрик → сегнетоэлектрик, всегда можно обнаружить доменные границы типа голова-к-голове и хвост-к-хвосту или близкие к ним. Существуют методы, позволяющие увеличить концентрацию зараженных доменных границ. В частности, показана возможность поляризации кристаллов ниобата лития и танталата лития таким образом, чтобы во всем объеме кристалла существовала лишь одна протяженная междоменная граница, разделяющая два домена и являющаяся при макроскопическом рассмотрении перпендикулярной по отношению к направлению спонтанной поляризации. Методики получения таких «бидоменных» структур основаны на формировании в объеме кристалла некоторого внутреннего силового поля, связанного с градиентом температуры [20— 24] или градиентом концентрации [25—31] при фазовом переходе параэлектрик → сегнетоэлектрик. Так как указанные выше процессы поляризации проводят при высоких температурах (~1100 °C), значительное влияние на морфологию границы оказывают свободные носители заряда, способные экранировать электрическое поле заряженных междоменных границ и снижать их свободную энергию. Этим, по-видимому, объясняется более изрезанный вид границы в бидоменных кристаллах LiTaO₃ по сравнению с кристаллами LiNbO₃ при микроскопическом рассмотрении: более низкая температура Кюри характеризуется невысокой объемной электропроводностью при фазовом переходе и, следовательно, преобладанием границ типа голова-к-хвосту [23].

Иная ситуация должна наблюдаться в случае возникновения и роста доменов в би- и полидоменных кристаллах при низких температурах, например, при локальной переполяризации внешним электрическим полем. Чрезвычайно низкая концентрация собственных носителей заряда снижает эффективность объемного экранирования в обширных монодоменных областях. При этом в области заряженной междоменной границы наблюдается повышенная или пониженная концентрация собственных носителей заряда, что должно приводить к росту иных по сравнению с монодоменной областью новых доменов. Одновременно с этим дополнительное влияние может оказывать собственное электрическое поле соседних доменов. Так, ранее отмечалось необычное поведение доменов в области заряженной доменной стенки в кристаллах ниобата лития, заключающееся в изменении знака иглообразного микродомена, проходящего через такую границу [24].

Одним из экспериментальных методов, позволяющих не только получать данные о доменной структуре, но и направленно изменять ее строение in situ, является силовая микроскопия пьезоотклика (СМП), реализуемая в качестве одного из режимов работы атомно-силового микроскопа (АСМ). Прикладывая к кантилеверу электрический потенциал, можно осуществлять локальную поляризацию даже сегнетожестких материалов, к которым относится LiNbO₃. Ранее было неоднократно показано, что сегнетоэлектрические домены, возникающие при поляризации кристаллов ниобата лития, имеют достаточно сложную форму, зависящую от целого ряда факторов: кристаллографической ориентации образца, величины и времени приложения электрического напряжения к зонду, способа перемещения зонда относительно поверхности, электропроводности образца, приповерхностного слоя и условий окружающей среды [32—38]. Комплексный характер явления доменообразования связан с фундаментальной нестабильностью заряженной доменной границы, образующейся в результате приложения электрического потенциала к кантилеверу: электропроводность кристалла при комнатной температуре мала, и поле растущего домена не успевает полностью экранироваться объемными носителями заряда. Это приводит, с одной стороны, к возникновению относительно неглубоких доменов, а с другой к увеличению свободной энергии кантилевера и междоменной границы. Результатом конкуренции этих двух процессов в условиях наличия дополнительных внешних факторов становится возникновение различных по форме доменных структур [32].

Цель работы — изучение процессов локальной переполяризации в кристаллах ниобата лития под действием зонда ACM в области заряженной междоменной границы.

Образцы и методы исследования

В исследовании использовали коммерческие пластины кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава кристаллографических срезов *z*-и *y* + 128°. Из пластин вырезали прямоугольники размером $10 \times 10 \times 0.5$ мм³, в которых затем методом диффузионного отжига на воздухе [25, 26, 29] формировали бидоменную сегнетоэлектрическую структуру типа голова-к-голове. Температура Кюри исследованных кристаллов, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, составляла 1138 ± 2 °С. После формирования бидоменной структуры два образца z-среза были подвергнуты термообработке в бескислородной среде для увеличения электропроводности (так называемый «восстановительный отжиг»). Один образец был кратковременно отожжен выше точки Кюри при температуре 1150 °С для получения полидоменной сегнетоэлектрической структуры, второй — в течение 100 мин при температуре 1050 °C для увеличения электропроводности в бидоменном кристалле. Отжиги проводили в печи инфракрасного нагрева ULVAC VHC-P610 в атмосфере осушенного азота. Электропроводность



Рис. 1. Схема подготовки образцов для исследования Fig. 1. Scheme for the preparation of samples for research

восстановленных кристаллов составляла не менее 10^{-8} Ом⁻¹ · см⁻¹ (согласно экспресс—оценке с помощью лабораторного мультиметра на контрольных образцах), что согласуется с литературными данными [39, 40]. Полагали, что электропроводность исходных (не прошедших восстановительный отжиг) кристаллов составляет 10^{-18} Ом⁻¹ · см⁻¹.

Для проведения исследований на ACM по методике, описанной в работах [22, 24], подготавливали тонкие поперечные срезы кристаллов так, чтобы полярная ось z находилась в плоскости образца, а перпендикулярная ей неполярная ось x была направлена перпендикулярно поверхности. Таким образом, все образцы являлись кристаллами x-среза. Схема подготовки образцов представлена на рис. 1. После утонения и полировки кристаллов их приклеивали на проводящую серебряную пасту к металлической подложке.

Сводная информация по исследованным кристаллам приведена в таблице.

Локальную поляризацию сегнетоэлектрических доменов, исследование сформированных доменных структур и измерение сигнала поверхностного потенциала производили с помощью сканирующего

> зондового микроскопа (СЗМ) MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) с применением кантилеверов марки Asyelec-01 (Asylum Research, США) в режимах СМП и Кельвин-моды. В настоящей работе для поляризации доменов электрический потенциал прикладывали к кантилеверу относительно заземленной подложки с приклеенным образцом. Среди кристаллографических срезов ниобата лития с латеральным расположением полярной оси z наибольшее пороговое поле переключения

Образец	Формирование бидоменной структуры	Восстановительный отжиг	Доменна <i>я</i> структура
#X_SD		_	Монодоменная
#Y128_HH			
#Z_HH	Отжиг на воздухе в течение		Бидоменная
#Z_HH_B	120 мин при 1140 °C	Отжиг в атмосфере осушенного азота марки 6.0 в течение 100 мин при 1050 °С	голова-к-голове
#X_PD_B	_	отжиг в атмосфере осушенного азота марки 6.0 в течение 5 мин при 1150 °C	Полидоменная

Параметры исследованных образцов ниобата лития [The parameters of the studied samples of lithium niobate]

и, как следствие, рост домена наименьшей длины наблюдается в кристаллах *x*-среза [33, 34]. Поэтому в настоящем исследовании использовали достаточно высокие значения электрического потенциала, прикладывавшегося к кантилеверу (от 160 до 200 В).

Все эксперименты выполняли при комнатной температуре без принятия специальных мер по стабилизации влажности и освещенности в области сканирования. На всех приведенных в работе СМП– изображениях доменной структуры темный цвет соответствует направлению спонтанной поляризации влево, в светлый цвет — направлению спонтанной поляризации вправо в плоскости рисунка.

Результаты и их обсуждение

С целью определения зарядового состояния поверхности кристалла в районе междоменной границы и оценки ширины области, в которой наличие заряженной доменной стенки может приводить к изменению электрофизических свойств, исследовали образцы в режиме Кельвин-моды (рис. 2). Анализ полученных данных показал, что как в кристалле #Z_HH, не прошедшем восттановительнвый отжиг, так и в образце #Z_HH_B, наблюдается наличие неоднородного распределения поверхностного потенциала в области междоменной границы. В обоих случаях потенциал, сосредоточенный на границе, по амплитуде выше фонового, что согласуется с экспериментальными данными работы [41]. На полученных в режиме Кельвин-моды сканах контраст, ассоциированный с заряженной междоменной границей, лучше в том из кристаллов, который не подвергался восстановительному отжигу (см. рис. 2, б), что может быть связано с меньшей электропроводностью этого образца. Ширина области с измененным поверхностным состоянием — ~20 мкм в неотожженном кристалле и ~2 мкм в кристалле, прошедшем восстановительный отжиг.

Исследование топографии поверхности образца #Z_HH_В показало, что отжиг кристалла *x*-среза в бескислородной среде привел к возникновению на поверхности образца протяженной «канавки», совпадающей с линией заряженной междоменной границы на СМП-скане (рис. 3). Глубина и ширина канавки составляют приблизительно 0,5 нм и 1 мкм соответственно. Возможные причины возникновения углубления на рельефе обсуждены ниже.

Ранее рядом авторов отмечалось [32, 42, 43], что в зависимости от способа проведения процесса локальной переполяризации в кристаллах LiNbO₃ с помощью кантилевера СЗМ возможно образование

> доменов различной формы, длины и конфигурации. В частности, наблюдалось влияние на индуцируемую доменную структуру расположения зонда по отношению к поверхности кристалла. Если при перемещении от одной переполяризуемой точки к другой зонд оставался в контакте с поверхностью образца, формировались домены с вектором спонтанной поляризации, направленным против электрического поля кантилевера [32], а также побочные микро- и нанодомены в направлении перемещения кантилевера [42, 43]. Указанные явления наблюдались при приложении к кантилеверу только отрицательного электрического потенциала. В случае отрыва кантилевера от поверхности кристалла перед перемещением его в следующую точку направления спонтанной поляризации формирующихся доменов совпадали по направлению с электрическим полем кантилевера, а возникновение побочных микродоменов не наблюдалось.

> Для определения влияния контакта кантилевера с поверхностью образца при перемещении его от одной позиции приложения



Рис. 2. Результаты визуализации заряженной доменной границы типа «голова–к–голове» в образцах #Z_HH (*a*, *б*) и #Z_HH_B (*b*, *r*) с помощью СМП (*a*, *b*) и Кельвин–моды (*б*, *r*)

Fig. 2. Results of visualization of a charged head–to–head domain boundary in samples $\#Z_HH(a, 6)$ and $\#Z_HH_B(B, r)$ using the PFM (a, B) and Kelvin modes (6, r)



Рис. 3. Изменение рельефа поверхности в области заряженной междоменной границы в образце #Z_HH_B: *а* — топография; *б* — профиль рельефа (1) и график изменения фазы пьезоотклика (2) вдоль указанного на рисунке сечения

Fig. 3. The change in surface topography in the region of the charged interdomain boundary in sample #Z_HH_B:
(a) topography; (δ) profile of the relief (1) and the graph of the phase change of the piezoelectric response (2) along the section indicated in the figure

электрического потенциала к другой на морфологию поляризованных доменов были получены домены при различных условиях. В образце #Y128_HH, были поляризованы по 10 доменов в области междоменной границы, а также справа и слева вдали от нее при приложении к кантилеверу положительного и отрицательного электрического потенциала 200 В в течение различных промежутков времени (рис. 4, а-в). При приложении положительного потенциала в течение 10 с и более происходит поляризация сложной доменной структуры. Такая структура содержит протяженный домен со спонтанной поляризацией, соответствующей приложенному электрическому полю (основной домен), и два небольших (побочных) домена, симметричных относительно точки приложения потенциала и обладающих спонтанной поляризацией, направленной противоположно приложенному электрическому полю. Увеличение времени приложения положительного потенциала приводит к уширению и некоторому удлинению основного домена и практически не изменяет форму побочных доменов.

Приложение идентичного по амплитуде отрицательного потенциала приводит к возникновению двух различных типов доменной структуры. В случае достаточно короткой по времени выдержки (~10 с) возникает сложная доменная структура, близкая по своей морфологии к случаю приложения положительного потенциала (один основной и два побочных домена). Дальнейший рост времени воздействия электрического поля кантилевера (30 с и более) приводит к полному исчезновению основного и содержащегося в нем побочного доменов и незначительному росту второго побочного домена, имеющего направление спонтанной поляризации противоположное электрическому полю кантилевера. Образование микродоменов в направлении перемещения кантилевера не обнаружено ни при положительной, ни при отрицательной полярности прикладываемого потенциала. Результаты поляризации в режиме контакта при перемещении между точками согласуются с данными, полученными в работе [32] на кристаллах *и*-среза, и объясняются различной скоростью экранирования электрических полей, индуцированных в кристалле и приповерхностной области положительным и отрицательным электрическими потенциалами на кантилевере соответственно.

Иную картину можно наблюдать, если кантилевер отрывается от поверхности кристалла при перемещении его к следующей точке переполяризации. В этом случае направления роста иглообразных микродоменов совпадают с направлением электрического поля кантилевера как в случае приложения к нему положительного, так и отрицательного потенциалов (см. рис. 4, г—е). С увеличением электропроводности кристалла, определяемой временем и температурой восстановительного отжига, возрастает роль подвижных носителей заряда в экранировании электрического поля кантилевера. Это приводит к размытию границ поляризуемых кантилевером доменов и изменению их формы до почти круглой. В отличие от исходного кристалла, в котором индуцированные домены имеют близкие друг другу линейные размеры, в образцах, прошедших восстановительный отжиг, площадь домена, поляризованного отрицательным потенциалом кантилевера, в 3—4 раза больше площади домена, поляризованного положительным потенциалом. Этот эффект может быть связан как с контактными явлениями между материалом кантилевера и ниобатом лития, так и с различиями в подвижности и концентрации носителей заряда, обладающих эффективным положительным и отрицательным знаком.



Рис. 4. Домены, сформированые в кристаллах LiNbO₃ в случае контакта кантилевера с поверхностью (*a*—*b*) и его отрыва (*r*—*e*) при перемещении от одной точки к другой:

a—в — в образце #Y128_HH слева (*a*), в окрестности (*б*) и справа (*в*) от междоменной границы; в образце #X_SD (*г*), в монодоменной области образца #X_PD_B (*д*) и образца #Z_HH_B (*е*). Время приложения потенциала указано на сканах

Fig. 4. Domains formed in LiNbO₃ crystals in the case of cantilever contact with the surface (a-B) and its detachment (r-e) when moving from one point to another:

(a-B) — sample # Y128_HH to the left (a), in the vicinity (δ) and to the right (B) of the interdomain boundary; sample #X_SD (r), in the single domain region of sample #X_PD_B (α) and sample #Z_HH_B (e). Potential application time indicated on scans

Поляризация с отрывом кантилевера от поверхности без выдержки позволяет получать доменные структуры, обладающие большей контрастностью и визуально различимым окончанием луча. В то же время при использовании этой методики поляризация массива соседних точек занимает более длительное время, чем при поляризации в контакте с поверхностью. Это приводит к смещению точек относительно друг друга и междоменной границы вследствие несовершенства системы позиционирования СЗМ.

Индуцированные доменные структуры являются стабильными во времени и обнаруживаются неизменными через несколько дней после поляризации как при контакте кантилевера с поверхностью, так и в случае отрыва от нее при перемещении от одной точки приложения потенциала к другой.

Исследование процесса доменообразования под действием электрического поля кантилевера в полидоменном кристалле #Х_PD_В позволило установить, что в зависимости от типа доменной границы (голова-к-голове или хвост-к-хвосту) по-разному происходит рост домена при приложении потенциала непосредственно на междоменной границе. В случае поляризации в непосредственной близости границы хвост-к-хвосту положительным потенциалом и границы голова-к-голове отрицательным потенциалом наблюдается практически полное отсутствие роста нового домена (рис. 5, а и г). Это явление можно объяснить сонаправленностью электрического поля кантилевера с вектором спонтанной поляризации в каждом из соседних доменов. По аналогичному механизму происходит рост индуцированного домена вблизи междоменной границы типа хвост-к-хвосту при приложении к кантилеверу отрицательного потенциала. В этом случае электрическое поле кантилевера направлено навстречу направлениям спонтанной поляризации соседствующих доменов, в каждом из которых происходит рост доменов и, как следствие, площадь переполяризованной области удваивается (рис. 5, б).

Иным образом происходит рост индуцированного домена при приложении положительного потенциала на границе типа голова-к-голове. В этом случае образуются два встречноориентированных домена субмикрометровых размеров, а поляризация области, вдвое большей площади индуцированного домена в монодоменной области образца, не



происходит. Граница при этом является барьером для прорастания иглообразного домена в соседние макродомены (рис. 5, *в*). Размеры индуцированных доменов не превышают 1 мкм. Следует отметить, что признаков образования домена удвоенной площади не обнаруживается также ни на фазовом, ни на амплитудном сигнале латерального пьезооотклика.

Сравнение форм доменов, образующихся в кристаллах невосстановленного и восстановленного ниобата лития, показывает, что в определенных условиях возможно разбиение одного иглообразного домена на семейство соседствующих параллельных узких клиновидных доменов (лучей), исходящих из одного центра зарождения. Примеры такого роста доменов можно заметить на рис. 4, ∂ , а также на рис. 6. Такой «многолучевой» рост наблюдался только в кристаллах восстановленного ниобата лития, причем лучей у домена обнаруживается тем больше, чем длительнее была термообработка в бескислородной среде. Длина отдельных лучей, выходящих из домена, в общем случае больше в тех областях локальной переполяризации, где к кантилеверу прикладывали отрицательный потенциал. Можно предположить, что описываемое явление связано с объемным экранированием электрического поля в области контакта кантилевера с поверхностью кристалла.

Если в бидоменном кристалле рост домена происходит в направлении границы, то по достижении некоторого минимального расстояния от точки приложения электрического потенциала до заряженной доменной стенки (~4 мкм) можно наблюдать рост симметричного полукруглого домена по направлению от границы навстречу поляризуемому кантилевером клиновидному домену (см. рис. 5, б и 6, г). Вектор спонтанной поляризации такого индуцируемого домена сонаправлен с электрическим полем кантилевера.

Морфология индуцированной доменной структуры, полученной в результате локальной поляризации сегнетоэлектрических доменов на поверхности кристаллов LiNbO₃ неполярного *x*-среза при помощи кантилевера АСМ, зависит от ряда внутренних и внешних факторов. К первым можно отнести электропроводность кристалла, качество подготовки поверхности, время приложения электрического потенциала к образцу, направление электрического поля кантилевера, ко вторым — условия (температура, влажность) и способ проведения эксперимента (наличие или отсутствие контакта кантилевера с поверхностью кристалла при перемещении от одной точки приложения потенциала к другой). В случае, когда кристалл не является монодоменным, к этим факторам добавляется также влияние заряженных

междоменных границ голова-кголове и хвост-к-хвосту.

Заряженная доменная граница в би- или полидоменном кристалле окружена областью с измененным поверхностным потенциалом. Ширина этой области варьируется от 20 мкм в «изолирующих» кристаллах (не подвергавшихся отжигу в бескислородной среде) до 2 мкм в образцах с высокой электропроводностью. Наибольшее отличие электрофизических свойств наблюдается между объемом и междоменной границей, где, согласно литературным данным [41], поверхностный потенциал имеет максимум в случае границы голова-к-голове и минимум в случае границы хвостк-хвосту.

Электропроводность нелегированных кристаллов ниобата лития при комнатной температуре оценивается как 10^{-15} — 10^{-18} Ом⁻¹ · см⁻¹. Восстановительный отжиг повышает электропроводность до значений порядка 10^{-7} — 10^{-8} Ом⁻¹ · см⁻¹ [39, 40, 44]. Заряженная междоменная граница обладает электропроводностью, отличной от электропроводности монодоменной области, и может достигать 10^{-2} Ом⁻¹ · см⁻¹ в легированных магнием кристаллах, что на ~13 поРис. 6. Многолучевые домены, индуцированные при приложении к кантилеверу электрического потенциала амплитудой 160 В положительной (*a*, *b*) и отрицательной (*б*, *г*) полярности в кристаллах LiNbO₃, термически восстановленных в бескислородной среде в течение 5 мин при температуре 1150 °C (*a*, *б*) и в течение 100 мин при температуре 1050 °C (*в*, *г*)

Fig. 6. Multipath domains induced upon application of an electric potential to the cantilever with an amplitude of 160 V of positive (*a*, *b*) and negative (*b*, *r*) polarity in LiNbO₃ crystals thermally reduced in an oxygen–free medium for 5 min at a temperature of 1150 ° C (*a*, *b*) and for 100 min at a temperature of 1050 ° C (*b*, *r*)

рядков больше темновой электропроводности конгруэнтного ниобата лития *as*-*grown* [45]. Следует отметить, что литературные данные по электропроводности междоменной границы в термически восстановленных кристаллах ниобата лития чрезвычайно скудны. Широкий диапазон возможных значений электропроводности, анизотропия электрофизических свойств, а также наличие отличной от объемной приповерхностной проводимости приводят к возможности поляризации в кристаллах доменов различной формы и размера.

При локальной поляризации доменов в монодоменном образце или монодоменной области бидоменного образца даже небольшое количество свободных носителей заряда, содержащихся в материале при комнатной температуре, приводит к частичному экранированию поля кантилевера и появлению доменов асимметричной формы, известных [32] в микроскопии 180°-ных сегнетоэлектриков. При этом индуцированный домен имеет характерную клиновидную форму и вытянут в направлении оптической оси. Этот эффект не исчезает и в непосредственной близости от междоменной границы. Влияние роста электропроводности (вследствие восстановительного отжига) на индуцируемую доменную структуру выражается в изменении формы образующегося домена: от вытянутой иглообразной до размытой, близкой к округлой (см. рис. 4). Высокая концентрация носителей заряда (в термически восстановленных кристаллах LiNbO₃ — это поляроны [40, 46—50]) приводит к более эффективному экранированию электрического поля кантилевера и исчезновению побочных доменов. Последние возникают в «изолирующем» (неотожженном) LiNbO₃ под действием вторичной поляризации медленно рассасывающимся приповерхностным зарядом. С увеличением электропроводности кристаллов домен в форме единичного луча, выходящего из точки приложения электрического поля, постепенно разбивается сначала на 3—4 отдельных более коротких луча, а затем, с дальнейшим ростом концентрации носителей заряда, на 5 и более лучей. Отдельные лучи визуализируются даже на краях полукруглых доменов, формирующихся при локальной переполяризации образцов, прошедших длительную термообработку в бескислородной среде, и, по-видимому,



Размер и форма доменов, образующихся при установке кантилевера АСМ непосредственно на заряженную междоменную границу, зависят от ее типа и знака приложенного электрического потенциала. При приложении электрического поля, совпадающего по направлению с векторами спонтанной поляризации соседствующих макродоменов, рост индуцированных доменов, предсказуемо, не происходит. В случае, когда электрическое поле кантилевера направлено противоположно векторам спонтанной поляризации соседствующих макродоменов, образующаяся доменная структура зависит от типа уже имеющейся междоменной границы. В структуре хвост-к-хвосту прорастание индуцированного домена происходит по обе стороны от границы, что приводит к возникновению переполяризованной области большой площади. Напротив, на границе голова-к-голове рост доменов практически не идет (линейные размеры переполяризованной области не превышают 1 мкм при приложении потенциала 200 В в течение 60 с). Возможная причина этого явления — значительно более активное экранирование электрического поля кантилевера междоменной границей голова-к-голове вследствие повышенной концентрации электронов в ее окрестности. Такое повышение концентрации носителей заряда легко объясняется тем фактом, что в доменной структуре типа голова-к-голове на границе встречаются концы векторов спонтанной поляризации соседних доменов, ассоциируемые с катионами Li⁺ в кислородных октаэдрах элементарной ячейки. Компенсация двойного слоя положительных зарядов объемными электронами приводит к повышению электропроводности междоменной границы типа голова-кголове. Ранее это было подтверждено экспериментально авторами работы [41] с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии. Оценка подвижности носителей заряда в кристалле восстановленного LiNbO₃ с дебаевской длиной 1 мкм и электропроводностью 10⁻⁸ Ом⁻¹ · см⁻¹ в предположении электронной или поляронной проводимости дает значение µ ~ 10⁻³ см²/(В · с) при концентрации свободных носителей заряда ~10¹⁴ см⁻³. Это хорошо согласуется с полученными ранее значениями холловской подвижности в схожих образцах при комнатной температуре [44]. Доменная структура типа хвост-к-хвосту, соответствует двойному слою отрицательных зарядов в кристаллической структуре и не визуализируется проводящей атомно-силовой микроскопией [41]. Такая структура, по-видимому, не аккумулирует вокруг себя повышенную концентрацию свободных носителей с отрицательным знаком и, как следствие, не экранирует электрическое поле кантилевера и не препятствует росту индуцированных доменов в имеющемся макродоменном окружении.

Влияние заряженной междоменной границы не исчерпывается электрофизическими свойствами кристалла. Так, обнаружено, что восстановительный отжиг в бескислородной среде при температуре, заведомо ниже точки Кюри, кроме изменения цвета и повышения электропроводности кристалла за счет возникновения в нем центров окраски, приводит к изменению морфологии поверхности. Наряду с ожидаемым сглаживанием топографии [51, 52], связанным с рекристаллизацией приповерхностного слоя, нарушенного и, возможно, частично аморфизированного в ходе механической полировки образцов, восстановительный отжиг кристалла *х*-среза в привел к появлению на поверхности образца протяженной канавки, имеющей глубину ~0,5 нм, ширину ~1 мкм и совпадающей с линией заряженной междоменной границы типа голова-к-голове. Причинами возникновения такого углубления могут быть изменение энергии активации рекристаллизационного процесса с сопутствующим замедлением латерального

роста материала и усиленная возгонка вещества в непосредственной близости от междоменной границы. Необходимо проведение дальнейших детальных исследований для однозначного определения природы этого эффекта.

Заключение

Проведено исследование эффекта локальной переполяризации сегнетоэлектрических доменов с помощью приложения электрического потенциала к кантилеверу ACM в бидоменных кристаллах LiNbO₃ с заряженными границами типа голова-к-голове и хвост-к-хвосту. Установлены закономерности процесса переполяризации, зависимости размеров доменов от полярности приложенного электрического потенциала, времени и области его приложения. Показано экранирующее действие междоменной границы типа голова-к-голове на рост индуцированных доменов. Описан многолучевой рост доменов в кристаллах LiNbO₃, прошедших восстановительный отжиг в бескислородной среде.

Библиографический список

1. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2, N 4. P. 040601. DOI: 10.1063/1.4929917

2. Bazzan M., Fontana M. Preface to special topic: Lithium niobate properties and applications: reviews of emerging trends // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2, N 4. P. 040501. DOI: 10.1063/1.4928590

3. Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2, N4. P. 040603. DOI: 10.1063/1.4931601

 $\label{eq:2.1} \begin{array}{l} \text{4. Boes A., Corcoran B., Chang L., Bowers J., Mitchell A. Status and potential of lithium niobate on insulator (LNOI) for photonic integrated circuits // Laser & Photonics Rev. 2018. V. 12, N 4. P. 1700256. DOI: 10.1002/lpor.201700256 \end{array}$

5. Turutin A. V, Vidal J. V, Kubasov I. V, Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Low–frequency magnetic sensing by magnetoelectric metglas/bidomain LiNbO_3 long bars // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51, N
 21. P. 214001. DOI: 10.1088/1361-6463/aabda4

6. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. A Novel vibration sensor based on bidomain lithium niobate crystal // Acta Phys. Polonica A. 2018. V. 134, N 1. P. 106—108. DOI: 10.12693/ APhysPolA.134.106

7. Zhukov R. N., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Timushkin N. G., Temirov A. A., Kiselev D. A., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Vygovskaya E. A., Toporova O. V. Studying local conductivity in LiNbO₃ films via electrostatic force microscopy // Bull. Russian Academy of Sciences: Physics. 2014. V. 78, N 11. P. 1223—1226. DOI: 10.3103/ S106287381411029X

8. Kubasov I. V., Kislyuk A., Turutin A., Bykov A., Kiselev D., Temirov A., Zhukov R., Sobolev N., Malinkovich M., Parkhomenko Y. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal // Sensors. 2019. V. 19, N 3. P. 614. DOI: 10.3390/s19030614

9. Parkhomenko Y. N., Sobolev N. A., Kislyuk A. M., Kholkin A. L., Malinkovich M. D., Turutin A. V., Kobeleva S. P., Vidal J. V., Pakhomov O. V., Kubasov I. V. Magnetoelectric metglas/bidomain y + 140°-cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112, N 26. P. 262906. DOI: 10.1063/1.5038014

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

11. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Vibrational power harvester based on lithium niobate bidomain plate // Acta Phys. Polonica A. 2018. V. 134, N 1. P. 90—92. DOI: 10.12693/ APhysPolA.134.90

12. Chen F., Kong L., Song W., Jiang C., Tian S., Yu F., Qin L., Wang C., Zhao X. The electromechanical features of LiNbO₃ crystal for potential high temperature piezoelectric applications // J. Materiomics. 2019. V. 5, N 1. P. 73—80. DOI: 10.1016/j.jmat.2018.10.001

13. Esin A. A., Akhmatkhanov A. R., Shur V. Y. Tilt control of the charged domain walls in lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114, N 9. P. 092901. DOI: 10.1063/1.5079478

14. Neradovskaia E. A., Neradovskiy M. M., Esin A. A., Chuvakova M. A., Baldil P., De Micheli M. P., Akhmatkhanov A. R., Forget N., Shur V. Y. Domain kinetics during polarization reversal in 36° Y-cut congruent lithium niobate // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 443. P. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/443/1/012024

15. Campbell M. P., McConville J. P. V., McQuaid R. G. P., Prabhakaran D., Kumar A., Gregg J. M. Hall effect in charged conducting ferroelectric domain walls // Nature Communications. 2016. V. 7, N 1. P. 13764. DOI: 10.1038/ncomms13764

16. Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric MgO : $LiNbO_3$ by applying electric fields // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69, N 11. P. 1565—1567. DOI: 10.1063/1.117031

17. Wolba B., Seidel J., Cazorla C., Godau C., Haußmann A., Eng L. M. Resistor network modeling of conductive domain walls in lithium niobate // Advanced Electronic Materials. 2018. V. 4, N 1. P. 1700242. DOI: 10.1002/aelm.201700242

18. Gureev M. Y., Tagantsev A. K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric // Phys. Rev. B. 2011. V. 83, N 18. P. 184104. DOI: 10.1103/Phys-RevB.83.184104

19. Strukov B. A., Levanyuk A. P. Ferroelectric phenomena in crystals. Berlin; Heidelberg: Springer, 1998. DOI: 10.1007/978-3-642-60293-1

20. Tasson M., Legal H., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie // Phys. Status Solidi (a). 1975. V. 31, N 2. P. 729—737. DOI: 10.1002/pssa.2210310246

21. Tasson M., Legal H., Gay J. C., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals at temperature close to the curie point // *Ferroelectrics*. 1976. V. 13, N 1. P. 479—481. DOI: 10.1080/00150197608236646

22. Bykov A. S., Grigoryan S. G., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method // Russian Microelectronics. 2014. V. 43, N 8. P. 536—542. DOI: 10.1134/S1063739714080034

23. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing // Crystallography Reports. 2016. V. 61, N 2. P. 258—262. DOI: 10.1134/S1063774516020115

24. Kubasov I. V., Timshina M. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Interdomain region in single–crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing // Crystallography Reports. 2015. V. 60, N 5. P. 700—705. DOI: 10.1134/S1063774515040136

25. Ohnishi N. An etching study on a heat–induced layer at the positive–domain surface of LiNbO₃ // Jpn. J. Appl. Phys. 1977. V. 16, N 6. P. 1069–1070. DOI: 10.1143/JJAP.16.1069

26. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO₃ plates and its applications to piezoelectric devices // IEEE 1986 Ultrasonics Symposium. 1986. P. 719—722. DOI: 10.1109/ULTSYM.1986.198828

27. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in $LiNbO_3$ plates by heat treatment // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50, N 20. P. 1413—1414. DOI: 10.1063/1.97838

28. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending vibrator consisting of a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26, NS2. P. 198. DOI: 10.7567/JJAPS.26S2.198

29. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using $LiNbO_3$ plates with a ferroelectric inversion layer // Ferroelectrics. 1989. V. 93, N 1. P. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348

30. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO₃ plates with an inversion layer // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32, Pt 1. N 5B. P. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415

31. Rosenman G., Kugel V. D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics // Ferroelectrics. 1995. V. 172, N 1. P. 7—18. DOI: 10.1080/00150199508018452

32. Ievlev A. V., Alikin D. O., Morozovska A. N., Varenyk O. V., Eliseev E. A., Kholkin A. L., Shur V. Y., Kalinin S. V. Symmetry breaking and electrical frustration during tip–induced polarization switching in the nonpolar cut of lithium niobate single crystals // ACS Nano. 2015. V. 9, N 1. P. 769—777. DOI: 10.1021/nn506268g

33. Alikin D. O., Ievlev A. V., Turygin A. P., Lobov A. I., Kalinin S. V., Shur V. Y. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106, N 18. P. 182902. DOI: 10.1063/1.4919872

34. Morozovska A. N., Ievlev A. V., Obukhovskii V. V., Fomichov Y., Varenyk O. V., Shur V. Y., Kalinin S. V., Eliseev E. A. Selfconsistent theory of nanodomain formation on nonpolar surfaces of ferroelectrics // Phys. Rev. B. 2016. V. 93, N 16. P. 165439. DOI: 10.1103/ PhysRevB.93.165439

35. Starkov A. S., Starkov I. A. Dependence of the ferroelectric domain shape on the electric field of the microscope tip // J. Appl. Phys. 2015. V. 118, N7. P. 072010. DOI: 10.1063/1.4927800

36. Morozovska A. N., Eliseev E. A., Kalinin S. V. Domain nucleation and hysteresis loop shape in piezoresponse force spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89, N 19. P. 192901. DOI: 10.1063/1.2378526

37. Turygin A., Alikin D., Alikin Y., Shur V. The formation of self–organized domain structures at non–polar cuts of lithium niobate as a result of local switching by an SPM tip // Materials. 2017. V. 10, N 10. P. 1143. DOI: 10.3390/ma10101143

38. Strelcov E., Ievlev A. V., Jesse S., Kravchenko I. I., Shur V. Y., Kalinin S. V. Direct probing of charge injection and polarization-controlled ionic mobility on ferroelectric $LiNbO_3$ surfaces // Advanced Materials. 2014. V. 26, N 6. P. 958—963. DOI: 10.1002/adma.201304002

39. Bordui P. F., Jundt D. H., Standifer E. M., Norwood R. G., Sawin R. L., Galipeau J. D. Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance // J. Appl. Phys. 1999. V. 85, N 7. P. 3766—3769. DOI: 10.1063/1.369775

40. Dhar A., Singh N., Singh R. R. K., Singh R. R. K. Low temperature dc electrical conduction in reduced lithium niobate single crystals // J. Phys. Chem. Solids. 2013. V. 74, N 1. P. 146—151. DOI: 10.1016/j.jpcs.2012.08.011

41. Pawlik A.-S., Kämpfe T., Haußmann A., Woike T., Treske U., Knupfer M., Büchner B., Soergel E., Streubel R., Koitzsch A., Eng L. M. Polarization driven conductance variations 42. Ievlev A. V., Morozovska A. N., Shur V. Y., Kalinin S. V. Ferroelectric switching by the grounded scanning probe microscopy tip // Phys. Rev. B. 2015. V. 91, N 21. P. 214109. DOI: 10.1103/ PhysRevB.91.214109

43. Turygin A. P., Alikin D. O., Kosobokov M. S., Ievlev A. V., Shur V. Y. Self–organized formation of quasi–regular ferroelectric nanodomain structure on the nonpolar cuts by grounded SPM tip // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. V. 10, N 42. P. 36211—36217. DOI: 10.1021/acsami.8b10220

44. Jösch W., Munser R., Ruppel W., Würfel P. The photovoltaic effect and the charge transport in $\rm LiNbO_3$ // Ferroelectrics. 1978. V. 21, N1. P. 623—625. DOI: 10.1080/00150197808237347

45. Werner C. S., Herr S. J., Buse K., Sturman B., Soergel E., Razzaghi C., Breunig I. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate // Scientific Reports. 2017. V. 7, N 1. P. 9862. DOI: 10.1038/s41598-017-09703-2

46. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0 47. Chien C. L., Westgate C. R. (Eds.) The Hall effect and its applications. Boston (MA) Springe, 1980. DOI: 10.1007/978-1-4757-1367-1

48. Dhar A., Mansingh A. On the correlation between optical and electrical properties in reduced lithium niobate crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. V. 24, N 9. P. 1644—1648. DOI: 10.1088/0022-3727/24/9/019

49. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2, N4. P. 040606. DOI: 10.1063/1.4931396

50. Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V., Pritulenko A. S., Sugak D. Y., Solskii I. M. Electrical properties of LiNbO₃ crystals reduced in a hydrogen atmosphere // *Phys. Solid State.* 2012. V. 54, N 11. P. 2231—2235. DOI: 10.1134/S1063783412110339

51. Saito A., Matsumoto H., Ohnisi S., Akai–Kasaya M., Kuwahara Y., Aono M. Structure of atomically smoothed $\rm LiNbO_3~(0001)$ surface // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43, N 4B. P. 2057—2060. DOI: 10.1143/JJAP.43.2057

52. Sanna S., Schmidt W. G. LiNbO $_3$ surfaces from a microscopic perspective // J. Physics: Condensed Matter. 2017. V. 29, N 41. P. 413001. DOI: 10.1088/1361-648X/aa818d

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–32–00941.

Исследования методами атомно-силовой микроскопии выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» в рамках Государственного задания (проект 11.9706.2017/7.8).

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering.* 2019, vol. 22, no. 1, pp. 5—17. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-5-17

Formation of stable induced domains at charged domain boundary in lithium niobate using scanning probe microscopy

A. M. Kislyuk^{1,§}, T. S. Ilina¹, I. V. Kubasov¹, D. A. Kiselev¹, A. A. Temirov¹, A. V. Turutin¹, M. D. Malinkovich¹, A. A. Polisan¹, Yu. N. Parkhomenko^{1,2}

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

² JSC «Giredmet», 2 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russia

Abstract. The influence of a charged domain wall on the formation of the induced domain structures in congruent *x*-cut lithium niobate crystals (LiNbO₃) is studied. By diffusion annealing in air ambient near Curie temperature, as well as infrared annealing in oxygen–free ambient bi– and multidomain ferroelectric structures containing charged domain walls «head–to–head» and «tail–to–tail» were formed. By Kelvin probe mode of atomic force microscopy (AFM) surface potential near the charged domain walls was investigated. We studied surface needle–shaped induced microdomains which were formed in a vicinity of the domain boundary and far from it by applying of voltage to the cantilever being in a contact with the surface of the sample. Dependence of morphology of the induced domain structure on the crystal's electric conductivity was demonstrated. Screening effect of charged «head–to–head» domain wall on a shape and size of the domain, that was induced near the boundary is shown. We described partition of the single needle–shaped domains formed by AFM cantilever to several microdomains having a shape of several beams based in a common nucleation point. We found an influence of the charged domain wall on the topography of the samples, which consisted in the appearance of a long groove corresponding to the domain boundary after the reducing annealing.

Information about authors:

Alexander M. Kislyuk^{1,§}: 1st Category Engineer (akislyuk94@gmail.com); Tatiana S. Ilina¹: Engineer (iltany94@mail.ru); Ilya V. Kubasov¹: Assistant (kubasov.ilya@gmail.com, ilya.kubasov@misis.ru); Dmitrii A. Kiselev¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, (dm.kiselev@gmail.com); Alexander A. Temirov¹: Assistant (temirov.alex@yandex.ru); Andrey V. Turutin¹: 1st Category Engineer (aturutin92@gmail.com); Mikhail D. Malinkovich¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (malinkovich@yandex.ru); Andrey A. Polisan¹: Professor (apolisan@mail.ru); Yuri N. Parkhomenko^{1,2}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of the Department (parkh@rambler.ru) **Keywords:** lithium niobate, bidomain crystal, charged domain wall, diffusion annealing, piezoresponse force microscopy, surface potential

References

1. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Z., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 040601. DOI: 10.1063/1.4929917

2. Bazzan M., Fontana M. Preface to special topic: Lithium niobate properties and applications: reviews of emerging trends. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 040501. DOI: 10.1063/1.4928590

3. Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 040603, DOI: 10.1063/1.4931601

4. Boes A., Corcoran B., Chang L., Bowers J., Mitchell A. Status and potential of lithium niobate on insulator (LNOI) for photonic integrated circuits. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, vol. 12, no. 4, pp. 1700256. DOI: 10.1002/lpor.201700256

5. Turutin A. V, Vidal J. V, Kubasov I. V, Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Low-frequency magnetic sensing by magnetoelectric metglas/bidomain LiNbO₃ long bars. J. Phys. D: Appl. Phys., 2018, vol. 51, no. 21, pp. 214001. DOI: 10.1088/1361-6463/aabda4

6. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. A novel vibration sensor based on bidomain lithium niobate crystal. *Acta Phys. Polonica A*, 2018, vol. 134, no. 1, pp. 106—108. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.106

7. Zhukov R. N., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Timushkin N. G., Temirov A. A., Kiselev D. A., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Vygovskaya E. A., Toporova O. V. Studying local conductivity in $LiNbO_3$ films via electrostatic force microscopy. *Bull. Russian Academy of Sciences: Phys.*, 2014, vol. 78, no. 11, pp. 1223—1226. DOI: 10.3103/S106287381411029X

8. Kubasov I. V., Kislyuk A., Turutin A., Bykov A., Kiselev D., Temirov A., Zhukov R., Sobolev N., Malinkovich M., Parkhomenko Y. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 614. DOI: 10.3390/s19030614

9. Parkhomenko Y. N., Sobolev N. A., Kislyuk A. M., Kholkin A. L., Malinkovich M. D., Turutin A. V., Kobeleva S. P., Vidal J. V., Pakhomov O. V., Kubasov I. V. Magnetoelectric metglas/bidomain y + 140°-cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields. Appl. Phys. Lett., 2018, vol. 112, no. 26, pp. 262906. DOI: 10.1063/1.5038014

10. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Equivalent magnetic noise in magnetoelectric laminates comprising bidomain LiNbO₃ crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2017, vol. 64, no. 7, pp. 1102—1119. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2694342

11. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Vibrational Power Harvester Based on lithium niobate bidomain plate. *Acta Phys. Polonica A*, 2018, vol. 134, no. 1, pp. 90—92. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.90

12. Chen F., Kong L., Song W., Jiang C., Tian S., Yu F., Qin L., Wang C., Zhao X. The electromechanical features of $LiNbO_3$ crystal for potential high temperature piezoelectric applications. *J. Materiomics*, 2019, vol. 5, no. 1, pp. 73—80. DOI: 10.1016/j. jmat.2018.10.001

13. Esin A. A., Akhmatkhanov A. R., Shur V. Y. Tilt control of the charged domain walls in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 114, no. 9, pp. 092901. DOI: 10.1063/1.5079478

14. Neradovskaia E. A., Neradovskiy M. M., Esin A. A., Chuvakova M. A., Baldil P., De Micheli M. P., Akhmatkhanov A. R., Forget N., Shur V. Y. Domain kinetics during polarization reversal in 36° Y-cut congruent lithium niobate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 443, pp. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/443/1/012024

15. Campbell M. P., McConville J. P. V., McQuaid R. G. P., Prabhakaran D., Kumar A., Gregg J. M. Hall effect in charged conducting ferroelectric domain walls. *Nature Communications*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 13764. DOI: 10.1038/ncomms13764

16. Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in fer-

roelectric MgO:LiNbO3 by applying electric fields. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, no. 11, pp. 1565—1567. DOI: 10.1063/1.117031

17. Wolba B., Seidel J., Cazorla C., Godau C., Haußmann A., Eng L. M. Resistor network modeling of conductive domain walls in lithium niobate. *Advanced Electronic Materials*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 1700242. DOI: 10.1002/aelm.201700242

18. Gureev M. Y., Tagantsev A. K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric. *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, no. 18, pp. 184104. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184104

19. Strukov B. A., Levanyuk A. P. Ferroelectric Phenomena in Crystals. Berlin; Heidelberg: Springer, 1998. DOI: 10.1007/978-3-642-60293-1

20. Tasson M., Legal H., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie. *Phys. Status Solidi (a)*, 1975, vol. 31, no. 2, pp. 729—737. DOI: 10.1002/pssa.2210310246

21. Tasson M., Legal H., Gay J. C., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals at temperature close to the curie point. *Ferroelectrics*, 1976, vol. 13, no. 1, pp. 479—481. DOI: 10.1080/00150197608236646

22. Bykov A. S., Grigoryan S. G., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method. *Russian Microelectronics*, 2014, vol. 43, no. 8, pp. 536—542. DOI: 10.1134/S1063739714080034

23. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing. *Crystallography Reports*, 2016, vol. 61, no. 2, pp. 258—262. DOI: 10.1134/S1063774516020115

24. Kubasov I. V., Timshina M. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Interdomain region in single–crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing. *Crystallography Reports*, 2015, vol. 60, no. 5, pp. 700—705. DOI: 10.1134/S1063774515040136

25. Ohnishi N. An etching study on a heat–induced layer at the positive–domain surface of LiNbO₃. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1977, vol. 16, no. 6, pp. 1069—1070. DOI: 10.1143/JJAP.16.1069

26. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO₃ plates and its applications to piezoelectric devices. *IEEE 1986 Ultrasonics Symposium*, 1986, pp. 719—722. DOI: 10.1109/ULTSYM.1986.198828

27. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in $\rm LiNbO_3$ plates by heat treatment. Appl. Phys. Lett., 1987, vol. 50, no. 20, pp. 1413—1414. DOI: 10.1063/1.97838

28. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Shimizu H. Bending vibrator consisting of a $\rm LiNbO_3$ plate with a ferroelectric inversion layer. Jpn. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, no. S2, pp. 198. DOI: 10.7567/JJAPS.26S2.198

29. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer. *Ferroelectrics*, 1989, vol. 93, no. 1, pp. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348

30. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO₃ plates with an inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 32, pt 1, no. 5B, pp. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415

31. Rosenman G., Kugel V. D., Shur D. Diffusion–induced domain inversion in ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1995, vol. 172, no. 1, pp. 7–18. DOI: 10.1080/00150199508018452

32. Ievlev A. V., Alikin D. O., Morozovska A. N., Varenyk O. V., Eliseev E. A., Kholkin A. L., Shur V. Y., Kalinin S. V. Symmetry breaking and electrical frustration during tip–induced polarization switching in the nonpolar cut of lithium niobate single crystal. *ACS Nano*, 2015, vol. 9, no. 1, pp. 769—777. DOI: 10.1021/nn506268g

33. Alikin D. O., Ievlev A. V., Turygin A. P., Lobov A. I., Kalinin S. V., Shur V. Y. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 106, no. 18, pp. 182902. DOI: 10.1063/1.4919872

34. Morozovska A. N., Ievlev A. V., Obukhovskii V. V., Fomichov Y., Varenyk O. V., Shur V. Y., Kalinin S. V., Eliseev E. A. Selfconsistent theory of nanodomain formation on nonpolar surfaces of ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, no. 16, pp. 165439. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.165439 35. Starkov A. S., Starkov I. A. Dependence of the ferroelectric domain shape on the electric field of the microscope tip. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 118, no. 7, pp. 072010. DOI: 10.1063/1.4927800

36. Morozovska A. N., Eliseev E. A., Kalinin S. V. Domain nucleation and hysteresis loop shape in piezoresponse force spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, no. 19, pp. 192901. DOI: 10.1063/1.2378526

37. Turygin A., Alikin D., Alikin Y., Shur V. The formation of self–organized domain structures at non–polar cuts of lithium niobate as a result of local switching by an SPM tip. *Materials*, 2017, vol. 10, no. 10, pp. 1143. DOI: 10.3390/ma10101143

38. Strelcov E., Ievlev A. V., Jesse S., Kravchenko I. I., Shur V. Y., Kalinin S. V. Direct probing of charge injection and polarization–controlled ionic mobility on ferroelectric LiNbO₃ surfaces. Advanced Materials, 2014, vol. 26, no. 6, pp. 958—963. DOI: 10.1002/ adma.201304002

39. Bordui P. F., Jundt D. H., Standifer E. M., Norwood R. G., Sawin R. L., Galipeau J. D. Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance. J. Appl. Phys., 1999, vol. 85, no. 7, pp. 3766—3769. DOI: 10.1063/1.369775

40. Dhar A., Singh N., Singh R. R. K., Singh R. R. K. Low temperature dc electrical conduction in reduced lithium niobate single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 2013, vol. 74, no. 1, pp. 146—151. DOI: 10.1016/j.jpcs.2012.08.011

41. Pawlik A.–S., Kämpfe T., Haußmann A., Woike T., Treske U., Knupfer M., Büchner B., Soergel E., Streubel R., Koitzsch A., Eng L. M. Polarization driven conductance variations at charged ferroelectric domain walls. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, no. 30, pp. 10933—10939. DOI: 10.1039/C7NR00217C

42. Ievlev A. V., Morozovska A. N., Shur V. Y., Kalinin S. V. Ferroelectric switching by the grounded scanning probe microscopy tip. *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 91, no. 21, pp. 214109. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.214109

43. Turygin A. P., Alikin D. O., Kosobokov M. S., Ievlev A. V., Shur V. Y. Self-organized formation of quasi-regular ferroelectric nanodomain structure on the nonpolar cuts by grounded SPM tip. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 42, pp. 36211– 36217. DOI: 10.1021/acsami.8b10220

44. Jösch W., Munser R., Ruppel W., Würfel P. The photovoltaic effect and the charge transport in LiNbO₃. *Ferroelectrics*, 1978, vol. 21, no. 1, pp. 623—625. DOI: 10.1080/00150197808237347

45. Werner C. S., Herr S. J., Buse K., Sturman B., Soergel E., Razzaghi C., Breunig I. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 9862. DOI: 10.1038/s41598-017-09703-2

46. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate, Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0

47. Chien C. L., Westgate C. R.Eds. The Hall Effect and Its Applications. Boston (MA): Springer, 1980. DOI: 10.1007/978-1-4757-1367-1

48. Dhar A., Mansingh A. On the correlation between optical and electrical properties in reduced lithium niobate crystals. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1991, vol. 24, no. 9, pp. 1644—1648. DOI: 10.1088/0022-3727/24/9/019

49. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 040606. DOI: 10.1063/1.4931396

50. Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V., Pritulenko A. S., Sugak D. Y., Solskii I. M. Electrical properties of LiNbO₃ crystals reduced in a hydrogen atmosphere. *Phys. Solid State*, 2012, vol. 54, no. 11, pp. 2231—2235. DOI: 10.1134/S1063783412110339

51. Saito A., Matsumoto H., Ohnisi S., Akai–Kasaya M., Kuwahara Y., Aono M. Structure of atomically smoothed LiNbO₃ (0001) surface. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, vol. 43, no. 4B, pp. 2057—2060. DOI: 10.1143/JJAP.43.2057

52. Sanna S., Schmidt W. G. LiNbO 3 surfaces from a microscopic perspective. J. Phys.: Condensed Matter, 2017, vol. 29, no. 41, pp. 413001. DOI: 10.1088/1361-648X/aa818d

Acknowledgments.

The study was performed with financial support from the Russian Foundation for Basic Research, Project No. 18– 32–00941.

Atomic force microscopy studies were carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation on premises of the Joint Use Center for Materials Science and Metallurgy of NUST MISIS within State Assignment (basic research, project No. 0718– 2020–0031 «New magnetoelectric composite materials based on oxide ferroelectrics having an ordered domain structure: production and properties»).

Received December 26, 2018

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 1. С.18—26. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-18-26

УДК 535.4:548.4

О связи протонного облучения и термической обработки монокристаллического кремния с его структурой

© 2019 г. В. Е. Асадчиков¹, И. Г. Дьячкова^{1,§}, Д. А. Золотов¹, Ю. С. Кривоносов¹, В. Т. Бублик², А. И. Шихов³

¹ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский просп., д. 59, Москва, 119333, Россия

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

³ Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ, Таллинская ул., д. 34, Москва, 123458, Россия

Аннотация. Метод двухкристальной рентгеновской дифрактометрии применен для контроля качества и совершенства монокристаллического кремния, получаемого с помощью имплантации ионов водорода и последующего термического отжига, который используется в ряде полупроводниковых технологий. Принципиальная особенность данного подхода состоит в возможности быстрого получения надежных экспериментальных результатов, что было подтверждено путем использования рентгеновской топографии. Представлены данные о состоянии нарушенного слоя кристаллов кремния *n*-типа проводимости ($\rho = 100 \text{ OM} \cdot \text{cm}$) ориентацией (111) толщиной 2 мм, имплантированных протонами с энергией *E* = 200, 300 и 100 + 200 + 300 кэВ и дозой имплантации *D* = 2 · 10¹⁶ см⁻² и подвергнутых последующей термической обработке в интервале температур *T* от 100 до 900 °C. С использованием метода интегральных характеристик установлена немонотонная зависимость интегральных характеристик нарушенного слоя, а именно: средней эффективной толщины $L_{3\phi\phi}$ и средней относительной деформации $\Delta a/a$ от температуры отжига, с максимальным уровнем искажений в области температуры ~300 °C. Показано, что полученные данные позволили оценить общее состояние нарушенного слоя при термообработке.

Ключевые слова: кремний, имплантация протонов, термический отжиг, рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская топография, метод интегральных характеристик

Введение

Исследования, выполненные в последние годы, показали перспективность облучения кремния легкими ионами (водород, гелий) для формирования особых свойств материала, недостижимых традиционными методами [1—3]. Такая обработка кремния перспективна для развития ряда полупроводниковых технологий и, в частности, при изготовлении *p*—*i*—*n*-фотодиодов с улучшенными характеристиками [4]. В результате проведенных ранее исследований [5—8], выполненных, в том числе, и авторами работы [9—14], был сделан вывод, что главные преимущества имплантации протонов

Асадчиков Виктор Евгеньевич¹ — доктор физ.–мат. наук, главный научный сотрудник, заведующий лаборатории, профессор, e-mail: asad@crys.ras.ru; **Дьячкова Ирина Геннадьевна**^{1,§} — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник, e-mail: sig74@mail.ru; **Золотов Денис Александрович**¹ — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: zolotovden@crys.ras.ru; **Кривоносов Юрий Станиславович**¹ — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: zolotovden@crys.ras.ru; **Кривоносов Юрий Станиславович**¹ — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник, e-mail: Yuri.S.Krivonosov@yandex.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич**² — доктор физ.–мат. наук, профессор, e-mail: bublik_vt@rambler.ru; **Шихов Александр Иванович**³ — канд. тех. наук, доцент, e-mail: ashikhov@hse.ru

[§] Автор для переписки

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

в кремний заключаются в возможности формировать так называемые «нарушенные» слои. Особенностью таких слоев является существование в них большого количества структурных дефектов, создаваемых имплантацией протонов и последующей термообработкой. В зависимости от режимов имплантации, температуры и времени отжига возможно создание областей, насыщенных дефектами различного вида:

 кластеры радиационно-индуцированных точечных дефектов (устранимых при последующей термообработке);

 совокупности дефектов и микропор, заполненных водородом, сохраняющихся в кристалле после термообработки;

 крупные пузыри водорода, приводящие к эрозии поверхности кристаллов, которая проявляется в виде отслаивания поверхностного слоя на глубине, примерно соответствующей проективному пробегу имплантируемых частиц (в рассматриваемом случае протонов).

Наличие каждого из названных структурных дефектов может быть использовано в технологических процессах [1, 3, 4].

В настоящее время наметились несколько направлений практического использования свойств нарушенных слоев, созданных имплантацией протонов и последующей термической обработкой:

 геттерирование рекомбинационных примесей;

 – разделение пластин кремния *n*– и *p*–типов проводимости, соединенных методом диффузионной сварки (Smart–cut–технология);

 увеличение адгезии осаждаемых на поверхность кремниевых пластин пленок;

повышение эффективности фотопреобразователей.

Цель работы — исследование структурных изменений, происходящих в кристаллах кремния в результате ионной имплантации, а также выявление их зависимости от последующей термообработки. Для решения поставленной задачи использовали методы двухкристальной рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской топографии. Показана чувствительность метода двухкристальной дифрактометрии к образующимся в результате имплантации и последующего отжига дефектам и эффективность его, как экспресс метода для исследования дефектных структур. Эти экспериментальные данные подтверждены путем использования рентгеновской топографии. Полученная в работе информация о структуре ионноимплантированных образцов дает возможность решить вопрос о подборе режимов ионной имплантации, а также температуры постимлантационного отжига с целью повышения качества и коэффициента выхода годных приборов.

Образцы и методы исследования

Образцы для исследования предоставили сотрудники московского завода «Сапфир». Образцы представляли собой монокристаллический кремний марки БДМ-(АВ), который используется, в том числе, для производства р—*i*—*n*-фотодиодов. Изучали пластины Si *n*-типа проводимости ($\rho = 100 \text{ Om} \cdot \text{сm}$) с ориентацией (111). Были выбраны следующие режимы облучения: энергия протонов Е 200 и 300 кэВ, доза имплантации $D \ 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Ряд образцов подвергали последовательному облучению протонами с разными энергиями 100 + 200 + 300 кэВс общей дозой имплантации 2 · 10¹⁶ см⁻². Облучение проводили при комнатной температуре на экспериментальной установке НИИ ЯФ МГУ, созданной на базе каскадного ускорителя КГ-500 [15]. Плотность тока протонов не превышала 1 мкА/см², что не приводило к повышению температуры кристаллов >50 °C.

Как показали результаты предварительных облучений, выполненных на предприятии «Сапфир» на готовых полупроводниковых структурах, параметры приборов для образцов кремния, подвергнутых облучению протонами, но не подвергавшихся термообработке не являются стабильными. Ранее была показана эффективность облучения периферии *n*⁺—*p*-переходов протонами для защиты поверхности *p*—*i*—*n*-фотодиодов и коррекции их характеристик с целью достижения минимальных темновых токов фоточувствительных площадок и охранного кольца [16]. Для повышения стабильности и коррекции электрофизических характеристик, связанных с увеличением влияния нарушенного слоя, изучали поведение нарушенных слоев после термической обработки. Отжиг облученных образцов проводили в вакууме постадийно при температуре от 100 до 900 °C с шагом 50 °C в течение 2 ч на каждой стадии. Нижний предел времени отжига обусловлен чувствительностью рентгенодифракционного метода исследования структуры нарушенного слоя. Увеличение времени отжига не приводило к существенным изменениям состояния нарушенного слоя при данной температуре.

Выбор дозы связан с необходимостью получения слоя с максимальным количеством нарушений и стабильными свойствами. Как известно из литературных данных [17], увеличение дозы $2 \cdot 10^{16}$ см⁻² приводит к формированию газовых пузырей и разрушению кристаллов кремния при последующей термообработке.

Выбор энергий имплантированных протонов обусловлен желанием создать нарушенный слой на глубинах, соизмеримых с глубиной залегания *p*—*n*-перехода в реальных заводских структурах (порядка 2 мкм).

Концентрационные профили распределения внедренных ионов водорода и дефектов в облученном кремнии (рис. 1) для энергий облучения 100, 200 и 300 кэВ были оценены по методу Пирсона [18] с использованием программы TRIM (Transport of Ionsin Matter) [19]. Как видно из рис. 1, положение концентрационных максимумов профилей распределения примеси и радиационных дефектов для одной энергии практически совпадают и соответствуют проективному пробегу протонов с соответствующей энергией. Однако рассчитанная концентрация точечных дефектов превышает концентрацию водорода: для энергии имплантации 100 кэВ в 1,4 раза, для энергии имплантации 300 кэВ в 1,7 раза. Профили распределения радиационных дефектов, построенные по методу Монте—Карло, имеют четко выраженную колокообразную форму с максимумом, смещающимся в глубь кристалла с ростом энергии [18]. Ширина профиля увеличивается с увеличением энергии ионов, а высота максимума уменьшается с ростом энергии. Однако в итоге, судя по площади кривой, с ростом энергии имплантации наблюдается прирост общего числа дефектов, приходящихся на один ион.



Рис. 1. Профили распределения имплантированного водорода (а) и радиационных дефектов (б) в образце Si, рассчитанные по программе TRIM, после имплантации с энергиями 100 (1), 200 (2) и 300 (3) кэВ

Fig. 1. Distribution profiles of (a) implanted hydrogen and (δ) radiation defects in a Si sample calculated using the TRIM program after implantation with energies of 100 (1), 200 (2) and 300 (3) keV Таким образом, при имплантации образца протонами с энергией, последовательно увеличивающейся от 100 до 300 кэВ, можно создать квазиоднородный, «размытый» по глубине кристалла нарушенный слой толщиной, большей, чем при имплантации с одной энергией. Для решения практических задач и повышения чувствительности рентгенодифракционного и рентгенотопографического методов исследования был получен образец, имплантированный ионами водорода с E = 100 ++ 200 + 300 кэВ.

Кривую дифракционного отражения (КДО) для исходного образца и кривые качания, т. е. угловые зависимости отраженной кристаллом интенсивности излучения для всех указанных режимов имплантации и отжига, снимали на рентгеновском дифрактометре в двухкристальной схеме (n, -n). Картина рентгеновской дифракции дает информацию о несовершенствах кристаллической структуры образца на глубине, равной экстинкционной длине L_{экс}, которая характеризуется изменением межплоскостного расстояния по глубине кристалла и степенью разупорядочения атомов. Поэтому для увеличения экстинкционной длины ($L_{
m psc} \approx 8,03$ мкм в рассматриваемом эксперименте) было использовано отражение третьего порядка от кристаллографической плоскости (111) излучения $CuK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0,1541$ нм).

При проведении измерений принимали положение «все в максимуме» за «нулевое», которое будет узлом обратной решетки, соответствующим используемому отражению. Для точной настройки на брэгговское отражение перед детектором ставилась щель шириной 1 мм. В процессе съемки кривых качания щель перед детектором убирали. Для коллимации исходного пучка использовали горизонтально ограничивающую щель 0,1 мм и вертикально ограничивающую щель 12 мм. Измерение КДО исходного кристалла кремния осуществляли автоматическим вращением исследуемого кристалла в угловом интервале от -25" до 25" вблизи угла дифракции ($\theta_{\rm B} = 47,5^{\circ}$), с шагом 0,1". Измерение кривых качания имплантированных и термически обработанных кристаллов кремния выполняли автоматическим вращением исследуемых кристаллов в угловом интервале от -90" до 30". вблизи угла дифракции, с шагом 0,5". Время набора импульсов в каждой точке составляло от 1 до 100 с на точку, для набора статистических данных — не менее 100 импульсов. На основании этих данных рассчитывали среднюю эффективную толщину $L_{\rm эф\phi}$ и среднюю относительную деформацию $\Delta a/a$ по методу интегральных характеристик [20]. Суть метода состоит в следующем.

Разность суммарной площади под кривой качания от кристалла с нарушенным слоем и от идеального кристалла можно записать в виде [20]

$$\Delta S^{(0)} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\left[P_R(\theta) - P_R^0(\theta)\right] d\theta}{\theta_0} =$$
$$= \frac{1}{L_{_{\rm DKC}}} \int_{0}^{\infty} \left\{ \exp\left[-2w(z)\right] - -\exp\left[-w(z)\right] \cos\left(K_h u(z)\right) \right\} dz, \qquad (1)$$

где $P_R(\theta)$ — интенсивность рассеяния системой и слой—подложка (здесь и далее: подложкой будем называть область кремневой структуры без нарушений); $P_R^0(\theta)$ — интенсивность рассеяния от подложки; θ_0 — ширина кривой дифракционного отражения; $L_{_{3 \mathrm{KC}}}$ — глубина экстинкции; w(z) — фактор Дебая—Валлера, характеризующий статическое хаотическое перемещение атомов от их положений в ненарушенном состоянии (Физически, фактор ехр(-w(z)) учитывает степень аморфизации нарушенного слоя за счет образования в ходе имплантации различного рода дефектов); K_h — вектор дифракции; u(z) — смещение атомных плоскостей нарушенного слоя по отношению к их положению в подложке.

При относительно больших изменениях *u*(*z*) теоретическая формула (1) упрощается:

$$\Delta S^{(0)} = \frac{1}{L_{\text{\tiny PKC}}} \int_{0}^{L_{\text{\tiny CJ}}} \exp\left[-2w(z)\right] \mathrm{d}z \cong \frac{L_{\text{\tiny CJ}}}{L_{\text{\tiny PKC}}},\tag{2}$$

другими словами, величина $\Delta S^{(0)}$ определяет толщину нарушенного слоя.

Запишем выражение для первого момента экспериментальной кривой качания:

$$\Delta S^{(1)} = \frac{2}{\pi \theta_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[P_R(\theta) - P_R^0(\theta) \right] \theta d\theta =$$

$$= \int_{0}^{L_{c\pi}} \Delta a(z) \exp\left[-w(z)\right] dz,$$
(3)

где *L*_{сл} — толщина нарушенного слоя.

При малой степени аморфизации, когда $\exp(-w(z)) \cong 1$, величина $\Delta S^{(1)}$ определяет среднее отклонение параметра кристаллической решетки нарушенного слоя, а именно:

$$\Delta S^{(1)} \approx \overline{\Delta a(z)} L_{\rm c.r.} \tag{4}$$

КДО исходного образца кремния представлена на рис. 2, а кривые качания облученного и отожженных образцов представлены на рис. 3.

Полуширина КДО исходного образца, не подвергавшегося никаким видам воздействия (см. рис. 2) составляет ~ 3", что соответствует рассчитанным теоретическим значениям [21]. Это свидетельствует о том, что исходный кристалл является высокосовершенным и содержит минимальное количество дефектов.

На кривых качания для облученных образцов (рис. 3), помимо интенсивности брэгговского пика, в

окрестности пика появилась область дополнительно рассеянной интенсивности. Величина дополнительно отраженной интенсивности невелика и составляет несколько процентов. Однако протяженность этой области дополнительной интенсивности значительна и достигает сотен угловых секунд. Появление такой области рассеяния связано с образованием вблизи поверхности облученных кристаллов тонкого нарушенного слоя, образованного введенными радиационными дефектами. Искажение решетки в слое приводит к изменению в нем среднего значения межплоскостного расстояния Δa и появлению лучей, рассеянных на углы, отличающиеся от точного значения угла Вульфа—Брэгга.

С помощью рентгеновской секционной топографии Ланга [22] получено изображение нарушенного слоя, созданного имплантацией протонов в поверхностном слое кристалла кремния (рис. 4). Исследования проводили на установке ROTAFLEXRU-200В [15], с использованием излучения МоК_{α1} с длиной волны 0,07093 нм. Использовали острофокусный источник с размером проекции фокуса 0.4×0.4 мм². Перед образцом формировался падающий лентообразный пучок шириной ~ 10 мкм для чего использовали узкие вертикальные щели: 1 щель ~ 100 мкм, установленная на расстоянии 1,9 м от источника; 2 щель ~ 10 мкм, установленная на расстоянии 0,25 м от первой щели. Кремниевый образец с ориентацией (111) настраивался до тех пор, пока не получался сильный дифракционный пучок для характеристической К_{α1}-линии и для дифракционной плоскости (133) ($\theta_{\rm E} = 16,5^{\circ}$). Таким образом, для увеличения размеров изображения нарушенного слоя на рентгеновской топограмме было выбрано косое отражение. Следует отметить, что угол между плоскостями (111) и (133) составляет ~ 22°, что обеспечивает увеличение регистрируемой толщины нарушенного слоя с 4 до 50 мкм. Влияние проекционного увеличения, обусловленного расходимостью излучения и расстоянием между образцом и фотопластинкой пре-



Рис. 2. Кривая дифракционного отражения исходного образца кремния

Fig. 2. Diffraction curve of the initial silicon sample



Рис. 3. Кривые качания образцов кремния, облученного протонами с *E* = 100 + 200 + 300 кэВ и *D* = 2 · 10¹⁶ см⁻² и отожженных при различной температуре *T*, °C: 1 - 0; 2 - 200; 3 - 250; 4 - 300; 5 - 600

Fig. 3. Rocking curves of silicon samples irradiated with protons with E = 100 + 200 + 300 keV and $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm⁻² and annealed at various temperatures *T*, °C: (1) 0; (2) 200; (3) 250; (4) 300; (5) 600



- Рис. 4. Изображение на секционной топограмме нарушенного слоя в кристалле кремния, облученного протонами с *E* = 100 + 200 + 300 кэВ, *D* = 2 · 10¹⁶ см⁻²
- Fig. 4. The image on the section topogram of the broken layer in a silicon crystal irradiated with protons with E = 100 + 200 + 300 keV, $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

небрежимо мало. В нашем случае для достижения высокого пространственного разрешения при вертикальной проекции фокуса 0,4 мм, расположенного на расстоянии 2300 мм от образца, было выбрано расстояние «образец—фотопластинка» 40 мм.

Размер первичных радиационных дефектов и комплексов мал по сравнению с разрешением рентгенотопографического метода, что не позволяет наблюдать их индивидуально. Нарушенный слой на рентгенотопографическом изображении виден, как темная полоса на фоне светлой матрицы. Строго говоря, условия, в которых получено изображение на рис. 4, не вполне соответствуют условиям получения секционных топограмм, так как ширина падающего пучка (~10 мкм) меньше толщины кристалла (~400 мкм), но заметно больше толщины нарушенного слоя (~3 мкм). По отношению к нарушенному слою такие топограммы являются проекционными. Однако на них все равно видна область наибольших нарушений и приповерхностный слой с малой концентрацией дефектов.

Обращает на себя внимание тот факт, что дополнительные когерентные осцилляции проявляются на кривых качания со стороны углов, преимущественно меньших брэгговского (см. рис. 3). Это свидетельствует о том, что в нарушенном слое параметр кристаллической решетки увеличен. Поэтому можно предположить, что основ-

ной вклад вносится дефектами межузельного типа. Поскольку импульс передается атомам мишени, как правило, в прямом направлении, это делает распределение междоузлий чуть глубже, чем вакансий. Следовательно, это создает богатую вакансиями область, расположенную близко к поверхности образца и богатую междоузлиями, ближе к концу длины пробега ионов. Известно, что межузельные дефекты искажают кристаллическую решетку сильнее, чем вакансионные в случае суперпозиции вакансионных и межузельных растворов (как в рассматриваемом случае), период решетки увеличен, что и выявлено в дифракционном эксперименте [23]. Дефекты вакансионного типа заметно проявляют себя при изучении электрофизических свойств [24, 25].

Отжиг при T = 300 °C приводит к образованию на кривых качания дополнительной области рассеяния, даже большей, чем непосредственно после облучения, которая практически полностью исчезает уже при 600 °C (см. рис. 3).

Результаты и их обсуждение

Для обработки экспериментальных результатов в работе использован метод интегральных характеристик [20]. В этом методе учитывается лишь интегральная величина рассеянной вблизи дифракционного максимума интенсивности (что определяет экспресность метода и создает возможность единообразной обработки результатов). Для обработки результатов была составлена программа для ЭВМ по расчету эффективной толщины нарушенного слоя $L_{эф\phi}$ и средней деформации в слое $\Delta a/a$. Значения эффективной толщины $L_{эф\phi}$ и средней относительной деформации $\Delta a/a$ нарушенного слоя в за-



Рис. 5. Зависимости эффективной толщины нарушенного слоя в кристаллах кремния от температуры отжига при имплантации протонов с энергиями *E*, кэВ: 1 — 200; 2 — 300; 3 — 100 + 200 + 300

Fig. 5. Dependences of the effective thickness of the damaged layer in silicon crystals on the annealing temperature during implantation of protons with energies *E*, keV: (1) 200; (2) 300; (3) 100 + 200 + 300



Рис. 6. Зависимости средней относительной деформации в нарушенном слое кристаллов кремния от температуры отжига при имплантации протонов с энергиями *E*, кэВ: 1 — 200; 2 — 300; 3 — 100 + 200 + 300

Fig. 6. Dependences of the average relative strain in the disturbed layer of silicon crystals on the annealing temperature during implantation of protons with energies *E*, keV:
(1) 200; (2) 300; (3) 100 + 200 + 300

(7) 200, (2) 300, (3) 100 + 200 + 300

висимости от режима облучения и температуры отжига представлены на рис. 5 и 6, соответственно. Из этих данных следует, что при облучении кристалла кремния с энергией 200 кэВ и дозой $2 \cdot 10^{16}$ см⁻² $L_{\rm эф\phi}$ соответствует пробегу протонов и составляет ~2,5 мкм, а при облучении с энергией 300 кэВ — 3,2 мкм. При комбинации энергии протонов 100 + 200 + 300 кэВ $L_{\rm эф\phi}$ возрастает до 4,5 мкм. Подобным же образом ведут себя значения средних деформаций в нарушенных слоях.

Общей чертой является немонотонное изменение интегральных характеристик с температурой. При отжиге увеличение его температуры до 200 °C приводит к линейному уменьшению $L_{\rm addb}$ для всех

режимов облучения, а при достижении $T = 250 \,^{\circ}\mathrm{C}$ L_{эфф} значительно возрастает. В интервале температур 200—300 °C обращает на себя внимание увеличение значений $L_{\rm odd}$ и
 $\Delta a/a,$ наблюдаемое для всех режимов облучения. Можно предположить, что в процессе отжига в этом интервале температур в результате трансформации, перегруппировки и перестройки дефектов, вызванных облучением, образуются комплексы и кластеры, состоящие из простых дефектов и атомов внедренного водорода. Можно предположить также образование микропор, заполненных водородом. Вероятно, ансамбль таких дефектов вызывает особенно сильное искажение в нарушенном слое, что выражается в увеличении значений интегральных характеристик во всех исследованных случаях.

С помощью рентгенотопографического метода исследования также выявлено немонотонное изменение толщины нарушенного слоя с ростом температуры отжига. На секционной топограмме, снятой для образца, подвергнутого постимплантационному отжигу при 300 °C, отмечено увеличение толщины нарушенного слоя, по сравнению с облученным образцом (рис. 7, *a*).

На рентгеновской топограмме для отожженного при 300 °C образца (см. рис. 7, *a*) зафиксировано также потемнение нарушенного слоя по сравнению с облученным кристаллом, не подвергнутым термической обработке (см. рис. 4). (Образцы снимали в одинаковых условиях и фотопластинки проявляли одновременно.) Это связано, по-видимому, с возросшей деформацией в нарушенном слое.

Дальнейшее повышение температуры до 400 °С изменяет значение L_{ij} индивидуально для каждого режима облучения. При этом для всего диапазона температур характерны симбатность зависимостей величин L_{ij} и $\Delta a/a$ от температуры отжига для своего режима облучения и отличие этих зависимостей для разных режимов. В случае энергий 200 и 300 кэВ пики температурной зависимости (при $T = 250 \div 350$ °C) существенно ниже и шире, чем в случае E = 100 + 200 + 300 кэВ и сдвинуты в сторону высоких температур.

При увеличении температуры от 400 до 900 °C происходит плавное уменьшение значений интегральных характеристик. При температуре 900 °C нарушения в слое малозаметны. Однако это не значит, что в нарушенном слое отсутствуют микродефекты. Исследования методом рентгеновской топографии показали, что при 900 °C действительно отжигается приповерхностный слой кристалла, где концентрация радиационных дефектов была ни столь велика, как на глубине, соответствующей проективному пробегу протонов, на которой восстановление структуры не происходит (рис. 7, б). Темные пятна на глубине кристалла соответствуют типичной картине коагуляции кислородных преципитатов



- Рис. 7. Изображение на секционной топограмме нарушенного слоя в кристалле кремния, облученного протонами с *E* = 100 + 200 + 300 кэВ, *D* = 2 · 10¹⁶ см⁻² и отожженного при *T* = 300 (*a*) и 900 (*б*) °C
- Fig. 7. The image on the section topogram of the broken layer in a silicon crystal irradiated with protons with E = 100 + 200+ 300 keV, $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm⁻² and annealed at T = 300 (a) and 900 (6) °C

при высокотемпературном отжиге кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского [23].

При температурах выше 500 °С метод двухкристальной рентгеновской дифрактометрии перестает чувствовать среднюю деформацию решетки. При этих температурах постимплантационного отжига образуются сложные комплексы точечных дефектов, кластеры и поры, которые оказывают меньшее влияние на период решетки кристалла, чем неассоциированные точечные дефекты, и создаваемые ими положительные и отрицательные деформации решетки компенсируются.

Заключение

Методами рентгеновской дифрактометрии и топографии изучено состояние нарушенного слоя в кристаллах кремния, подвергнутых облучению протонами с энергией E = 200, 300, 100 + 200 + 300 кэВ и дозой $D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻² и последующей термической обработке в интервале температур от 100 до 900 °C. Установлена немонотонная зависимость интеграль-

ных характеристик нарушенного слоя от температуры отжига с максимальным уровнем искажений в области температуры ~300 °С.

Показана чувствительность метода двухкристальной рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения к состоянию нарушенного слоя. Сочетание этого экспериментального метода с обработкой полученных данных путем применения метода интегральных характеристик создает возможность экспресс–анализа дефектных структур для отработки технологии создания ряда полупроводниковых приборов, связанной с введением радиационных дефектов.

Подробный анализ осцилляций на КДО для представленных в работе образцов, проведенный методом трехкристальной дифрактометрии в сочетании с методом электронной микроскопии будет являться предметом следующих публикаций.

Библиографический список

1. Козловский В. В. Модифицирование полупроводников пучками протонов. СПб: Наука, 2003. 268 с.

2. Смирнов И. С., Кузнецов Н. В., Соловьев Г. Г. Формирование слоев с особыми свойствами в кремнии путем имплантации протонов и термообработки // XVI Всесоюзная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллом. М.: МГУ, 1988. С. 78—81.

3. Bruel M. Silicon on insulator material technology // Electronics Lett. 1995. V. 31, N 14. P. 1201—1202. DOI: 10.1049/ el:19950805

4. Губарев В., Семенов А., Сурма А., Столбунов В. Технология протонного облучения и возможности ее применения для улучшения характеристик силовых диодов и тиристоров // Силовая электроника. 2011. № 5. С. 108—111.

5. Смирнов И. С., Соловьев Г. Г., Новоселова Е. Г., Гуринов Д. Э. Формирование слоев с особыми свойствами в кремнии путем имплантации протонов и термообработки // VII Межнациональное совещание «Радиационная физика твердого тела». М.: МГИЭМ, 1997. С. 230—231.

6. Irmscher K., Klose H., Maass K. Hydrogen–related deep levels in proton-bombarded silicon // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17, N35. P. 6317—6329. DOI: 10.1088/0022-3719/17/35/007

7. Kirnstötter S., Faccinelli M., Jelinek M., Schustereder W., Laven J. G., Schulze H. J., Hadley P. Multiple proton implantations into silicon: A combined EBIC and SRP study // Solid State Phenomena. 2014. V. 205–206. P. 311—316. DOI: 10.4028/www.scientific. net/SSP.205–206.311

8. Безродных И. П., Тютнев А. П., Семёнов В. Т. Радиационные эффекты в космосе. Ч. 3. Влияние ионизирующего излучения на изделия электронной техники. М.: АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 2017. 64 с.

9. Дьячкова И. Г., Новоселова Е. Г., Смирнов И. С. Имплантация пластин кремния протонами в условиях механически напряженного поверхностного слоя// XXIV Международная конференция «Радиационная физика твердого тела». М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2014. С. 512—518.

 Дьячкова И. Г., Новоселова Е. Г., Смирнов И. С. Влияние температуры на формирование нарушенных слоев в кремнии при протонном облучении // XXV Международной конференции «Радиационная физика твердого тела». М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2015. С. 539—549.

11. Смирнов И. С., Новоселова Е. Г., Дьячкова И. Г. Влияние температуры на формирование дефектов в кристаллах кремния при имплантации протонов // Седьмой международный научный семинар и Пятая международная молодежная научная школасеминар «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики». В. Новгород, 2015. С. 222—225.

12. Дьячкова И.Г., Новоселова Е.Г., Смирнов И.С. Трансформация радиационных дефектов в кремнии, имплантированном протонами, при низкотемпературной термообработке //XXIV

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Международная конференция «Радиационная физика твердого тела». М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2016. С. 362—370.

13. Дьячкова И. Г., Новоселова Е. Г., Смирнов И. С., Монахов И. С. Влияние механических напряжений на дефектообразование в кремнии при облучении протонами // 12 Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». Минск, 2017. С. 140—141.

14. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S. On the implantation of protons into silicon plates in the case of a mechanically stressed surface layer // Journal of Surface Investigation: X–ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V. 12, N 3. P. 613—618. DOI: 10.1134/S1027451018030278

15. Дьячкова И. Г. Формирование нарушенных слоев в кристаллах кремния, имплантированных протонами. Дисс. ... канд. физ.—мат. наук. М., 2004. 172 с.

16. Сорокин К.В. Исследование и разработка методов защиты поверхности кремниевых фотодиодов с применением ионной имплантации. Дисс. ... канд. техн. наук. М., 2000. 145 с.

17. Александров П. А., Баранова Е. К., Баранова И. В., Бударагин В. В., Литвинов В. Л. Влияние температуры отжига на выход имплантированного водорода из блистеров в кремнии // XII Международное совещание «Радиационная физика твердого тела». М.: НИИ ПМТ МГИЭМ (ТУ), 2002. С. 149—160. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск: БГУ, 1980.
 352 с.

19. Posselt M. Crystal-TRIM and its application to investigations on channeling effects during ion implantation // Radiation Effects and Defects in Solids. 1994. N 1. P. 87—119. DOI: 10.1080/10420159408219774

20. Афанасьев А. М., Александров П. А., Имамов Р. М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 152 с.

21. Пинскер З. Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 368 с.

22. Боуэн Д. К., Таннер Б. К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. СПб: Наука, 2002. 274 с.

 Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 216 с.
 24. Грехов И. В., Костина Л. С., Ломасов В. Н., Юсупова Ш. А.,

24. Грехов И. В., Костина Л. С., Ломасов В. Н., Юсупова Ш. А., Белякова Е. И. Формирование профилей распределения мелких доноров при протонном облучении кремния // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, Вып. 23. С. 67—73.

25. Емцев В. В., Иванов А. М., Козловский В. В., Лебедев А. А., Оганесян Г. А., Строкан Н. Б. Сравнительной изучение изменения электрических свойств кремния и карбида кремния при облучении протонами // ФТП. 2010. Т. 44. № 5. С. 706—712.

Авторы статьи выражают благодарность Кузнецову Николаю Викторовичу, с.н.с. НИИ ядерной физики МГУ, за облучение образцов на ускорителе КГ–500.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 1, pp. 18—26. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-18-26

On the relationship of proton irradiation and heat treatment of monocrystalline silicon with its structure

V. E. Asadchikov¹, I. G. Dyachkova^{1,§}, D. A. Zolotov¹, Yu. S. Krivonosov¹, V. T. Bublik², A. I. Shikhov³

¹ Institute of Crystallography of RAS, FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, 59 Leninsky Prospekt, Moscow 119333, Russia

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

³ HSE Tikhonov Moscow Institute of Electronics and Mathematics, 34 Tallinskaya Str., Moscow 123458, Russia

Abstract. The method of two–crystal X–ray diffractometry is used to control the quality and perfection of monocrystalline silicon obtained by implantation of hydrogen ions and subsequent thermal annealing, which is used in a number of semi-conductor technologies. The principal feature of this approach is the ability to quickly obtain reliable experimental results, which was confirmed in this paper by the use of X–ray topography. The presented data provide information on the state of the disturbed layer of silicon crystals of *n*–type conductivity ($\rho = 100 \text{ Om} \cdot \text{cm}$) by orientation (111), 2 mm thick, implanted by protons with energy *E* = 200, 300, 100 + 200 + 300 keV, dose *D* = 2 $\cdot 10^{16}$ cm⁻² and subjected to subsequent thermal treatment in the temperature range *T* from 100 to 900 °C. We have established a non–monotonic dependence of the integral characteristics of the disturbed layer, namely the average effective thickness *L*_{eff} and the average relative deformation $\Delta a/a$, on annealing temperature, with the maximum level of distortion in the field of temperature ~300 °C, using the method of integral characteristics. Obtained data allowed to assess the general condition of disturbed layer during thermal treatment.

Keywords: silicon, implantation of protons, thermal annealing, *X*-ray diffraction, *X*-raytopography, the method of integral characteristics

References

1. Kozlovski V. V. *Modifitsirovanie poluprovodnikov puchkami* protonov [Modification of semiconductors by proton beams]. St. Petersburg: Nauka, 2003. 268 p. (In Russ.)

2. Smirnov I. S., Kuznetsov N. V., Soloviev G. G. Formation of layers with special properties in silicon by implantation of protons and heat treatment. XVI Vsesoyuznaya konferentsiya po fizike vzaimodeistviya zaryazhennykh chastits s kristallom = XVI All-Union conference on physics of interaction of charged particles with crystal. Moscow: MGU, 1988, pp. 78–81. (In Russ.)

3. Bruel M. Silicon on insulator material technology. *Electronics* Lett. 1995, vol. 31, no. 14, pp. 1201—1202. DOI: 10.1049/el:19950805

4. Gubarev V., Semenov A., Surma A., Stolbunov V. Technology of proton irradiation and the possibility of its application to improve the characteristics of power diodes and thyristors. *Silovaya Elektronika*. 2011, no. 5, pp. 108—111. (In Russ.)

5. Smirnov I. S., Soloviev G. G., Novoselova E. G., Gurinov D. E. Formation of layers with special properties in silicon by implantation of protons and heat treatment. *VII Mezhnatsional'noe soveshchanie «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = VII International Meeting «Radiation physics of solids».* Moscow: MGIEM, 1997, pp. 230—231. (In Russ.)

6. Irmscher K., Klose H., Maass K. Hydrogen–related deep levels in proton–bombarded silicon. J. Phys. C: Solid State Phys., 1984, vol. 17, no. 35, pp. 6317—6329. DOI: 10.1088/0022-3719/17/35/007

7. Kirnstötter S.,Faccinelli M., Jelinek M., Schustereder W., Laven J. G., Schulze H. J., Hadley P. Multiple proton implantations into Silicon: A combined EBIC and SRP study. *Solid State Phenomena*, 2014, vol. 205–206, pp. 311—316. DOI: 10.4028/www.scientific. net/SSP.205-206.311

8. Bezrodnykh I. P., Tyutnev A. P., Semenov V. T. Radiatsionnye effekty v kosmose. Chast' 3. Vliyanie ioniziruyushchego izlucheniya na izdeliya elektronnoi tekhniki [Radiation effects in space. Pt 3. Influence of ionizing radiation on electronic products]. Moscow: AO «Korporatsiya «VNIIEM», 2017. 64 p. (In Russ.)

9. Dyachkova I. G., Novoselova E. G, Smirnov I. S. Implantation of a silicon wafer with protons under conditions of intense mechanical surface layer. XXIV Mezhdunarodnaya konferentsiya «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = XXIV International Conference «Radiation physics of solids». Moscow: FGBNU «NII PMT», 2014, pp. 512—518. (In Russ.)

10. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S. Influence of temperature on the formation of disturbed layers in silicon under proton irradiation. XXV Mezhdunarodnaya konferentsiya «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = XXV International Conference «Radiation physics of solids». Moscow: FGBNU «NII PMT», 2015, pp. 539—549. (In Russ.)

11. Smirnov I. S., Novoselova E. G., Dyachkova I. G. Influence of temperature on the formation of defects in silicon crystals during proton implantation. Sed'moi mezhdunarodnyi nauchnyi seminar i Pyataya mezhdunarodnaya molodezhnaya nauchnaya shkolaseminar «Sovremennye metody analiza difraktsionnykh danykh i aktual'nye problemy rentgenovskoi optiki» = The Seventh International Scientific Seminar and the Fifth International Youth Scientific School-seminar «Modern methods of the analysis of diffraction data and actual problems of X-ray optics». Velikiy Novgorod, 2015, pp. 222—225. (In Russ.)

Information about authors:

Victor E. Asadchikov¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief researcher, Head of Laboratory, Professor (asad@crys.ras.ru); Irina G. Dyachkova^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (sig74@mail.ru); Denis A. Zolotov¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (zolotovden@crys.ras.ru); Yuri S. Krivonosov¹: Cand. Sci. (Phys.– Math.), Researcher (Yuri.S.Krivonosov@yandex.ru); Vladimir T. Bublik²: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (bublik_vt@rambler.ru); Alexander I. Shikhov³: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (ashikhov@hse.ru)

§ Corresponding author

12. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S. Transformation of radiation defects in proton-implanted silicon during low-temperature heat treatment. XXVI XXVI Mezhdunarodnaya konferentsiya «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = XXVI International Conference «Radiation physics of solids». Moscow: FGBNU «NII PMT», 2016, pp. 362—370. (In Russ.)

13. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S., Monakhov I. S. Influence of mechanical stresses on defect formation in silicon under irradiation by protons. 12-ya Mezhdunarodnaya konferentsiya «Vzaimodeistvie izluchenii s tverdym telom» = 12th International Conference «Interaction of radiation with a solid body». Minsk, 2017, pp. 140—141. (In Russ.)

14. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S. On the implantation of protons into silicon plates in the case of a mechanically stressed surface layer. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2018, vol. 12, no. 3, pp. 613—618. DOI: 10.1134/S1027451018030278

15. Dyachkova I. G. The formation of damage layers in silicon crystals implanted with protons. Thesis of Cand. Sci. (Phys.–Math.). Moscow, 2004. 172 p. (In Russ.)

16. Sorokin K. V. Research and development of methods of surface protection of silicon photodiodes using ion implantation. Thesis of Cand. Sci. (Eng.). Moscow, 2000. 145 p. (In Russ.)

17. Aleksandrov P. A., Baranova E. K., Baranova I. V., Budaragin V. V., Litvinov V. L. The effect of annealing temperature on the output of implanted hydrogen blisters in silicon. XII Mezhdunarodnoe soveshchanie «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = XII International Conference «Radiation physics of solids». Moscow: NII PMT MGIEM (TU), 2002, pp. 149—160. (In Russ.)

18. Burenkov A. F., Komarov F. F., Kumakhov M. A., Temkin M. M. Tablitsy parametrov prostranstvennogo raspredeleniya ionno-implantirovannykh primesei [Tables of parameters of the spatial distribution of ion-implanted impurities]. Minsk: BGU, 1980. 352 p. (In Russ.)

19. Posselt M. Crystal–TRIM and its application to investigations on channeling effects during ion implantation. *Rad. Eff. Defects in Solids*, 1994, no. 1, pp. 87–119. DOI: 10.1080/10420159408219774

20. Afanas'ev A. M., Aleksandrov P. A., Imamov R. M. *Rent-genodifraktsionnaya diagnostika submikronnykh sloev* [X-ray diffraction diagnostics of submicron layers]. Moscow: Nauka, 1989. 152 p. (In Russ.)

21. Pinsker Z. G. *Dinamicheskoe rasseyanie rentgenovskikh luchei v ideal'nykh kristallakh* [Dynamical scattering of x-rays in perfect crystals]. Moscow: Nauka, 1974. 368 p. (In Russ.)

22. Bowen D. K., Tanner B. K. Vysokorazreshayushchaya rentgenovskaya difraktometriya i topografiya [High resolution xray diffractometry and topography]. St. Petersburg: Nauka, 2002. 274 p. (In Russ.)

23. Vavilov V. S., Kiselev V. F., Mukashev B. N. Defekty v kremnii i na ego poverkhnosti [Defects in silicon and on its surface]. Moscow: Nauka, 1990. 216 p. (In Russ.)

24. Grekhov I. V., Kostina L. S., Lomazow V. N., Yusupova S. A., Belyakova E. I. Formation of distribution profiles of small donors during proton irradiation of silicon. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki* = *Tech. Phys. Lett.*, 2014, vol. 40, no. 23, pp. 67—73. (In Russ.)

25. Emtsev V. V., Ivanov A. M., Lebedev A. A., Oganesyan G. A., Strokan N. B., Kozlovskii V. V. Comparative study of changes in electrical properties of silicon and silicon carbide upon proton irradiation. Semiconductors, 2010, vol. 44, no. 5, pp. 678—684. DOI: 10.1134/S1063782610050234

Acknowledgements. The authors of the article are grateful to Senior Researcher Nikolai V. Kuznetsov, Research Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, for irradiating samples at the KG-500 accelerator.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education as part of the work on the State assignment of the FSRC «Crystallography and Photonics» RAS.

Received December 11, 2018

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 1. С. 27—34. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-27-34

УДК 535.32

Влияние солегирования Ca²⁺ и Zr⁴⁺ на оптические характеристики монокристаллов Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ : Ce

© 2019 г. В. М. Касимова^{1,§}, Н. С. Козлова¹, О. А. Бузанов², А. П. Козлова¹, Е. В. Забелина¹

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

> ² **ОАО** «Фомос–Материалс», ул. Буженинова, д. 16, стр. 1, Москва, 107023, Россия

Аннотация. Сцинтилляционные материалы, способные преобразовывать поглощенные высокоэнергетические частицы в фотоны видимого излучения, находят множество областей применения, в частности в современных методах медицинской визуализации. Среди кислородсодержащих сцинтилляторов перспективным для использования в качестве детектирующего кристаллического элемента позитронно-эмиссионного томографа является Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Се за счет своих уникальных свойств: высокой плотности, высокого значения световыхода, радиационной стойкости и т. д. Однако его кинетические характеристики в настоящее время ограничивают использование кристалла для этих целей. Попытки изменения временных характеристик нарастания и спада люминесценции путем введения дополнительных примесей стали приоритетной задачей, которая рассматривается во многих работах. Анализ литературных данных показал, что оптические характеристики таких солегированных кристаллов исследованы недостаточно хорошо или вовсе не исследованы. В работе методами оптической спектроскопии в диапазоне длин волн 200-2200 нм исследованы кристаллы Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Се, солегированные Ca²⁺ и Zr⁴⁺. Измерены спектральные зависимости пропускания, поглощения и отражения, а также показатели преломления. Дисперсионные зависимости получены путем аппроксимации экспериментально измеренных показателей преломления методом Брюстера. Аппроксимацию проводили с использованием уравнения Коши. Оценены материальные константы этих уравнений для каждого из солегированных кристаллов.

Ключевые слова: Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Се, сцинтилляционный монокристалл, солегирование, спектрофотометрия пропускания, показатель поглощения, показатель преломления, метод Брюстера, аппроксимация

Введение

Сцинтилляторы — это «глаза» сканеров позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ), предоставляющие соответствующую информацию о каждом фотоне (точное местоположение, время его преобразования в детекторе, его энергию). Следовательно, выбор материала, обработка поверхности и тип отражателя влияют на время, энергию и пространственное разрешение датчика [1]. Для детекторов используются монокристаллы высокого оптического качества [2].

Необходимость получения высококачественного изображения налагает на чувствительные

Касимова Валентина Маратовна^{1,§} — аспирант, инженер, e-mail: kasimovavalya@mail.ru; Козлова Нина Семеновна¹ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kozlova_nina@mail.ru; Бузанов Олег Алексеевич² — канд. техн. наук, главн. науч. сотр., e-mail: buzanov@newpiezo.com; Козлова Анна Петровна¹ — ведущий инженер, e-mail: kozlova.ap@misis.ru; Забелина Евгения Викторовна¹ — канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер, e-mail:zabelina.ev@misi.ru

кристаллические элементы детекторов следующие требования [1, 3—7]:

 высокая плотность материала сцинтиллятора, гарантирующая высокую тормозную способность для излучения соответствующих энергий и высокую эффективность поглощения ионизирующего излучения;

 наличие высокого световыхода для улучшения энергетического и пространственного разрешения детектирующей системы и уменьшения шума изображения при низких уровнях сигнала;

 – быстрое нарастание сцинтилляционной вспышки, малое время спада сцинтилляции;

- радиационная стойкость;

 высокие механическая, химическая и температурная стабильность;

- отсутствие гигроскопичности;

 прозрачность к собственному излучению, позволяющая избежать внутреннее рассеяние света в сцинтилляторе;

 совместимость со спектральной чувствительностью фотодетектора;

– доступная цена.

Сцинтилляционный монокристалл Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce(GAGG: Ce) имеет перспективы применения в медицинской визуализации, поскольку удовлетворяет ряду перечисленных выше требований:

 – является материалом высокой плотности (6,63 г/см³ [1]);

 – обладает высоким световыходом — (40—60) · 10³ фотон/МэВ [8, 9];

– радиационно стойкий, негигроскопичный
 [6, 8, 9];

– максимум высвечивания $\lambda_{_{\rm ИЗЛ}} \approx (520 \div 530)$ нм хорошо совпадает с пиком чувствительности Siфотоэлектронного умножителя (Si-ФЭУ) на длине волны $\lambda \approx 500$ нм [4];

 прозрачен к собственному излучению (λ_{изл} ≈ (520÷530) нм).

Несмотря на наличие указанных выше свойств у данного материала существует недостаток в виде большого значения времени затухания люминесценции, значение быстрой компоненты достигает 88 нс [9]. Неудовлетворительные временные характеристики GAGG : Се являются препятствием для его практического применения. В ряде работ предлагается оптимизировать этот параметр путем введения в матрицу GAGG : Се солегирующих примесей [10, 11].

Чаще всего в качестве дополнительных примесей для солегирования GAGG : Се используют кальций (Ca²⁺) [10—14] и магний (Mg²⁺) [10, 15—17]. Однако эти элементы не являются единственными. Отдельные научные коллективы используют следующие солегирующие примеси: литий (Li⁺) [18], бор (B³⁺) [11, 19] и барий (Ba²⁺) [11], а также встречаются варианты мультилегированных кристаллов GAGG : Ce,Mg,Ti [8]. Таким образом, поиск оптимальных солегирующих примесей и их концентраций до сих пор остается актуальной задачей.

Анализ литературных источников показал, что наибольшее внимание уделяется исследованию сцинтилляционных свойств [14, 15, 17, 20], в то время как работы по оптическим свойствам солегированных GGAG : Се практически отсутствуют.

Цель работы — исследование и определение фундаментальных оптических характеристик кристаллов GGAG : Ce, солегированных Ca²⁺ (GAGG : Ce,Ca) и Zr⁴⁺(GAGG : Ce,Zr).

Образцы и методы исследования

В качестве образцов использованы кристаллы GAGG : Ce,Ca и GAGG : Ce,Zr, выращенные методом Чохральского в иридиевых тиглях в атмосфере аргона с добавлением 1—2 % кислорода в компании OAO «Фомос-Материалс». Исходное сырье для выращивания — предварительно синтезированная шихта. Для синтеза шихты применяли особо чистые оксиды (99,99 %) соответствующих элементов. Кристаллы выращивали вдоль направления (100), затем подвергали послеростовому высокотемпературному отжигу на воздухе при температуре 1400 °C. Пластины для исследования толщиной $d \approx 0,2$ см вырезали перпендикулярно к оси роста и полировали с двух сторон.

Исследования оптических свойств проводили в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» с использованием аттестованных спектрофотометрических методик выполнения измерений на поверенном оборудовании, контроль точности и стабильности результатов осуществлялся с использованием стандартных образцов [21].

Спектральные зависимости пропускания света естественной поляризации при нормальном падении (T, %) снимали на спектрофотометре Cary 5000 в диапазоне длин волн 200—2200 нм. На спектрофотометре с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA фирмы Agilent Теchnologies определяли коэффициенты отражения p-поляризованного света (R_p , %) при разных углах падения света, в том числе при угле Брюстера.

Значения показателей поглощения α (см⁻¹) в широком диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области 200—2200 нм [22] определяли по закону Бугера—Ламберта с учетом измеренных спектрофотометрическим методом коэффициентов пропускания:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{d},\tag{1}$$

где *d* — толщина образца, см.

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

Значения показателей преломления *n* оценивали спектрофотометрическим методом Брюстера, согласно которому интенсивность отражения *p*-поляризованного света при угле Брюстера равна нулю.

Для определения показателя преломления методом Брюстера измеряли спектрально-угловые зависимости отражения *p*-поляризованного света под разными углами падения в интервале длин волн 400—600 нм, где угол изменялся от 50° до 75° с шагом 5°. Далее определяли угол, соответствующий минимальному значению коэффициента отражения. Путем итерации (уменьшения шага до 0,05°) и накопления статистических данных проводили уточнение значения угла Брюстера [23].



Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента пропускания кристаллов GAGG : Ce (1); GAGG : Ce,Ca (2) и GAGG : Ce,Zr (3)

Fig. 1. Spectral dependences of the transmittance crystals



Рис. 2. Спектральные зависимости показателя поглощения кристаллов GAGG : Ce (1); GAGG : Ce,Ca (2) и GAGG : Ce,Zr (3)

Fig. 2. Spectral dependences of the absorption coefficient (1) GAGG : Ce; (2) GAGG : Ce, Ca and (3) GAGG : Ce, Zr Значения показателей преломления *n* для заданной длины волны вычисляли по найденному значению угла Брюстера $\phi_{\text{Бр}}$ в соответствии с формулой, предложенной в работах [22, 24]:

$$tg \phi_{\rm Ep} = n. \tag{2}$$

Метод Брюстера справедлив для определения обыкновенного показателя преломления. Полученные значения *n* дискретны, и построить дисперсионную зависимость можно только с помощью специальных аппроксимационных уравнений [25].

Метод Брюстера не требует особой формы образцов, единственное условие — наличие одной полированной грани, так как вычисление показателей преломления по этому методу не зависит от интенсивности отраженного света. Тем не менее, этот метод трудоемкий и требует статистического накопления данных и их дальнейшей метрологической обработки. Точность оценки значений показателя преломления по Брюстеру гарантированно обеспечивает третий знак после запятой. Это было установлено в ходе проведения метрологических испытаний на эталонных образцах [26].

Результаты и их обсуждение

Исследования спектральных зависимостей пропускания при нормальном падении света и оценку показателей поглощения проводили в диапазоне длин волн 200—2200 нм для всех образцов.

Данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что спектральные зависимости пропускания имеют немонотонный характер до 600 нм. В области более 600 нм полос поглощения не наблюдается. Поэтому на рис. 2 представлены спектральные зависимости показателя поглощения группы кристаллов GAGG : Ce; GAGG : Ce,Ca и GAGG : Ce,Zr, полученные в соответствии с уравнением (1) в диапазоне длин волн 200—600 нм.

Как свидетельствуют полученные результаты, солегирование кристаллической матрицы GAGG : Се оказывает влияние на пропускание таких кристаллов следующим образом:

 примесь Zr⁴⁺ незначительно увеличивает пропускательную способность в коротковолновой области;

 примесь Ca²⁺ уменьшает пропускание света в коротковолновой области.

Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что спектральные зависимости $\alpha(\lambda)$ для всех исследованных кристаллов имеют немонотонный характер с ярко выраженными сильными полосами поглощения. Так, на рис. 2 хорошо видны две полосы 340 и 440 нм, относящиеся к электронным переходам на уровнях 4*f*—5*d* Ce³⁺, и полосы 230 и 270 нм, а также область полос в районе ~310 нм, соответствующие электронным переходам на уровнях Gd^{3+} [27]. Очевидно, что солегирование Ca^{2+} и Zr^{4+} кристаллов GAGG : Се не привело к смещению полос поглощения, а повлияло только на интенсивность поглощения.

Значение показателей поглощения увеличивается в коротковолновой области при добавлении кальция Ca²⁺, что не противоречит результатам, полученным другими научными коллективами [11]. Согласно работам [10, 12], существует предположение, что увеличение поглощательной способности вызвано появлением Ce⁴⁺ вследствие перезарядки Ce³⁺.

В отличие от Ca^{2+} присутствие Zr^{4+} не столь значительно влияет на поглощение в кристаллах. Однако интенсивность поглощения в самой широкой цериевой полосе (440 нм) ниже, чем у GAGG : Ce.

Монокристалл GAGG : Се имеет кубическую структуру с пространственной группой симметрии Ia3d [20]. Такие кристаллы изотропны и характеризуются единственным показателем преломления *n* для каждой длины волны [28].

Для оценки значения *n* методом Брюстера были проведены измерения спектров отражения *p*-поляризованного света при разных углах падения на конкретной длине волны (рис. 3). Характерные углы падения для оценки показателя преломления диэлектриков находятся в диапазоне углов от 50° и более. Для поиска угла Брюстера мы выбрали диапазон углов 50—70° с шагом 5°.

Интенсивности спектральных зависимостей отражения уменьшались с увеличением угла падения света до ~60°, а при дальнейшем увеличение угла падения интенсивность света увеличивалась. На основе полученных спектров можно утверждать, что интенсивность при падении света под углом ~60° является минимальной и свидетельствует о нахождении угла Брюстера в этой области.

Для получения точного значения $\phi_{\rm Ep}$ проводили итерационные измерения коэффициента отражения $R_{\rm p}$ с уменьшением шага до 0,05°. При получении минимального значения $R_{\rm p}$ измерения повторяли не менее 11 раз с целью статистического уточнения значения $\phi_{\rm Ep}$. Такие измерения проводили для разных длин волн в диапазоне 300—650 нм.

Экспериментальные значения показателей преломления *n* аппроксимировали для получения дисперсионных зависимостей с использованием уравнений Коши, Хартманна, Селмейера и др. Наилучшим образом показатели преломления для всех исследованных кристаллов могут быть аппроксимированы только уравнением Коши:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \cdots,$$
(3)

где *А*, *В*, *С* — материальные константы уравнения.

Результаты дисперсионной зависимости показателя преломления GAGG : Се были оценены ранее двумя спектрофотометрическими методами [27, 29]. Сопоставляя показатели преломления кристалла исходного состава с полученными в данной работе значениями *n* солегированных кристаллов GAGG : Ce,Ca и GAGG : Ce,Zr, было установлено следующее:

 во всем исследуемом диапазоне значения показателей преломления солегированного Zr⁴⁺ кристалла GAGG : Ce,Zr меньше, чем у кристалла исходного состава GAGG : Ce;

– показатели преломления солегированного кристалла GAGG : Ce,Ca в диапазоне от 300 нм тоже меньше, чем у GAGG : Ce; тем не менее, в ультрафиолетовой области (< 300 нм) у кристаллов с примесью кальция значения и несколько выше, чем у GAGG : Ce.

Значения показателей преломления исследованных кристаллов приведены в табл. 1.

В табл. 2 даны значения материальных констант уравнения Коши для каждого исследованного кристалла.

Заключение

Методами оптической спектроскопии исследованы оптические характеристики сцинтилляционных монокристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Се в диапазоне длин волн 200—2200 нм, а также влияние солегирования примесями Ca^{2+} и Zr^{4+} на эти параметры.

Спектральные зависимости пропускания всех исследованных образцов (как GAGG : Се, так и солегированных кристаллов) представляют собой немонотонные зависимости с характерными полосами поглощения с максимумами $\lambda \approx 440, 340, 300-310, 270$ и 230 нм.



Рис. 3. Угловые зависимости отражения *p*-поляризованного света при разных углах падения: 1 — 55°; 2 — 60°; 3 — 65°; 4 — 70°; 5 — 75°

Fig. 3. Angular dependences of the reflection of *p*-polarized light at different angles of incidence: (1) 55°; (2) 60°; (3) 65°; (4) 70°; (5) 75° Таблица 1

Значения показателей преломления монокристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Се и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Се, солегированных Ca^{2+} и Zr^{4+} [The refractive indices of co-doped with Ca^{2+} and Zr^{4+} $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce and $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce]

Длина	Показатель преломления				
волны, нм	GAGG : Ce	GAGG : Ce,Ca	GAGG : Ce,Zr		
250	2,321	2,403	2,276		
300	2,074	2,083	2,032		
350	1,984	1,959	1,938		
370	1,955	1,938	1,921		
400	1,931	1,899	1,905		
420	1,922	1,894	1,892		
440	1,908	1,885	1,886		
450	1,909	1,881	1,890		
460	1,900	1,878	1,882		
500	1,898	1,870	1,878		
550	1,891	1,865	1,876		
589	1,889	1,865	1,875		
600	1,887	1,863	1,875		
650	1,888	1,863	1,875		

Обозначение: жирным в таблице обозначены экспериментально измеренные значения *n*.

Таблица 2

Материальные константы уравнения Коши для GAGG : Ce, GAGG : Ce,Ca и GAGG : Ce,Zr [The material constants of the Cauchy equation for GAGG : Ce, GAGG : Ce,Ca and GAGG : Ce,Zr]

Кристаллы	Материальные константы уравнения Коши		
	Α	B , нм 2	C , нм 4
GAGG : Ce	1,89	-6000,46	$2,07\cdot 10^9$
GAGG : Ce,Ca	1,88	-14394,91	$2,94\cdot 10^9$
GAGG : Ce,Zr	1,90	-14617,38	$2,39\cdot 10^9$

Добавление Ca²⁺ (кристалл GAGG : Ce, Ca) существенно увеличивает показатель поглощения в коротковолновой области. Влияние примеси Zr⁴⁺ оказывается не столь значительным, как для примеси Ca²⁺.

Впервые получены значения показателей преломления GAGG : Ce,Ca и GAGG : Ce,Zr спектрофотометрическим методом Брюстера. Построены дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ этих материалов с использованием аппроксимационного уравнения Коши, и представлены значения материальных констант уравнения.

Установлено, что во всем исследованном диапазоне значения показателей преломления кристаллов GAGG : Ce,Zr и GAGG : Ce,Ca (> 300 нм) меньше, чем у GAGG : Ce. В ультрафиолетовой области у кристалла GAGG : Ce,Ca показатели преломления несколько выше, чем у GAGG : Ce.

Библиографический список

1. Stewart A. G., Seitz B., O'Neill K., Wall L., Jackson J. C. Energy resolution of Ce : GAGG and Pr : LuAG scintillators coupled to 3 mm \times 3 mm silicon photomultipliers // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2016. V. 63, N 5. P. 2496—2501. DOI: 10.1109/TNS.2016.2574773

2. Yanagida T., Kamada K., Fujimoto Y., Yagi H., Yanagitani T. Comparative study of ceramic and single crystal Ce : GAGG scintillator // Optical Materials. 2013. V. 35, N 12. P. 2480—2485. DOI: 10.1016/j.optmat.2013.07.002

3. Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 809. P. 130—139. DOI: 10.1016/j. nima.2015.08.041

4. Seitz B., Stewart A. G., O'Neill K., Wall L., Jackson C. Performance evaluation of novel SiPM for medical imaging applications // IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). 2013. P. 1—4. DOI: 10.1109/NSS-MIC.2013.6829685

5. Kamada K., Shimazoe K., Ito S., Yoshino M., Endo T., Tsutsumi K., Kataoka J., Kurosawa S., Yokota Y., Takahashi H., Yoshikawa A. Development of a prototype detector using APD– arrays coupled with pixelized Ce: GAGG scintillator for high resolution radiation imaging // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2014. V. 61, N 1. P. 348—352. DOI: 10.1109/TNS.2013.2290319

6. Yeom J. Y., Yamamoto S., Derenzo S. E., Spanoudaki V. C., Kamada K., Endo T., Levin C. S. First performance results of Ce: GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers. IEEE transactions on nuclear science. 2013. V. 60, N 2. P. 988—992. DOI: 10.1109/TNS.2012.2233497

 Ханин В. М. Сцинтилляционные процессы в активированных церием керамиках со структурой граната: дисс. канд. физ.-мат. наук. СПб., 2017. 173 с.

8. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz U., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. Irradiation studies of a multi-doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ scintillator // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2019. V. 916. P. 226—229. DOI: 10.1016/j.nima.2018.11.101

9. Oshima T., Kataoka J., Kishimoto A., Fujita T., Kurei Y., Nishiyama T., Morita H., Yamamoto S., Ogawa K. Development of a high–precision color gamma–ray image sensor based on TSV–MPPC and diced scintillator arrays // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2015. V. 803. P. 8—14. DOI: 10.1016/j. nima.2015.08.068

10. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D trends in inorganic single–crystal scintillator materials for radiation detection // Advanced Optical Materials. 2015. V. 3, N 4. P. 463—481. DOI: 10.1002/adom.201400571

11. Meng F. Development and improvement of cerium activated gadolinium gallium aluminum garnets scintillators for radiation detectors by codoping: PhD diss. Knoxville, 2015. 159 p.

12. Wu Y., Meng F., Li Q., Koschan M., Melcher C. L. Role of Ce⁴⁺ in the scintillation mechanism of codoped Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ : Ce // Phys. Rev. Appl. 2014. V. 2, N 4. P. 044009. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.044009

13. Meng F., Koschan M., Wu Y., Melcher C. L. Relationship between Ca^{2+} concentration and the properties of codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce scintillators // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2015. V. 797. P. 138—143. DOI: 10.1016/j.nima.2015.06.043

14. Tyagi M., Rothfuss H. E., Donnald S. B., Koschan M., Melcher C. L. Effect of Ca^{2+} co-doping on the scintillation kinetics of Ce doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ // IEEE Transaction on Nuclear Science. 2014. V. 61, N 1. P. 297—300. DOI: 10.1109/TNS.2013.2276101

15. Yoshino M., Kamada K., Shoj Y., Yamaji A., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Yoshikawa A., Chani V. I. Effect of Mg co-doping on scintillation properties of Ce : $Gd_3(Ga, Al)_5O_{12}$ single crystals with various Ga/Al ratios // J. Crystal Growth. 2017. V. 468. P. 420—423. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.054

16. Babin V., Bohacek P., Grigorjeva L., Kucera M., Nikl M., Zazubovich S., Zolotarjovs A. Effect of Mg^{2+} ions co-doping on luminescence and defects formation processes in $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$: Ce single crystals // Optical Materials. 2017. V. 66. P. 48—58. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.01.039

17. Lucchini M. T., Babin V., Bohacek P., Gundacker S., Kamada K., Nikl M., Petrosyan, Yoshikawa A., Auffray E. Effect of Mg²⁺ ions co-doping on timing performance and radiation tolerance of Cerium doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 816. P. 176—183. DOI: 10.1016/j.nima.2016.02.004

18. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Yoshino M., Okumura S., Yamamoto S., Yeom J. Y., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshino M., Yosikawa A. 2 inch size Czochralski growth and scintillation properties of Li⁺ co–doped Ce:Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ // Optical Materials. 2017. V. 65. P. 52—55. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.005

19. Rawat S., Tyagi M., Netrakanti P. K., Kashyap V. K. S., Mitra A., Singh A. K., Desai D. G., Kumar G. A., Gadkari S. C. Pulse shape discrimination properties of $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$: Ce, B single crystal in comparison with CsI : Tl // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 840. P. 186—191. DOI: 10.1016/j.nima.2016.09.060

20. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Yoshikawa A. 2–inch size single crystal growth and scintillation properties of new scintillator; Ce: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ // Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). 2011. P. 1927—1929. DOI: 10.1109/NSSMIC.2011.6154387

21. Kozlova N. S., Goreeva Zh. A., Zabelina Ev. V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base // IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017. P. 15—22. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681

22. Ландсберг Г. С. Оптика. М.: Наука, 1976. 296 с.

23. Application note. URL: https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-refractive-index-cary-5000-uv-vis-5994-0052en-us-agilent.pdf (дата обращения: 15.02.2019).

24. Борисенко С. И., Ревинская О. Г., Кравченко Н. С., Чернов А. В. Показатель преломления света и методы его экспериментального определения. Томск: Томский политехнический университет, 2014. 146 с.

25. Palik E. D. Handbook of optical constants of solids. New York: Academic Press, 1998. 3224 p.

26. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters // IEEE 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017. P. 281—288. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120724

27. Kozlova N. S., Buzanov O. A., Kasimova V. M., Kozlova A. P., Zabelina E. V. Optical characteristics of single crystal $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce // Modern Electronic Materials. 2018. V. 4, N 1. P. 7—12. DOI: 10.3897/j.moem.4.1.33240

28. Переломова Н. В., Тагиева М. М. Кристаллофизика: сборник задач с решениями. М.: МИСиС, 2013. 408 с.

29. Kozlova N. S., Busanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Kasimova V. M. Optical properties and refractive indices of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce^{3+} crystals // Crystallography Reports. 2016. V. 61, N 3. P. 474—478. DOI: 10.1134/S1063774516030160

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания вузу № 3.2794.2017/ПЧ, № 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 28 марта 2019 г.

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 1, pp. 27—34. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-27-34

Influence of Ca²⁺ and Zr⁴⁺ codoping on the optical characteristics of Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce single-crystal

V. M. Kasimova^{1,§}, N. S. Kozlova¹, O. A. Buzanov², A. P. Kozlova¹, E. V. Zabelina¹

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

² JSC Fomos-Materials, 16 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russia

Abstract. Scintillation materials that can convert absorbed high–energy particles into photons of visible radiation find many applications, in particular in modern methods of medical imaging. $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce is promising single crystal for use as a detecting crystal element of the positron emission tomographs due to its unique properties: high density, high light output, radiation hardness, etc. However, its scintillation kinetics currently limit the use of this crystal. Changing of these kinetics by codoping becomes a priority task, which is considered in many papers. The literature data analysis showed that the optical characteristics of such codoped crystals were not well enough studied or were not investigated at all. In this regard, the spectral dependences of transmission, absorption and reflection are measured using optical spectroscopy for $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce, $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce, Ca and $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce,Zr. Dispersion dependences of refractive in dices are obtained by approximating the refractive indices measured using the Brewster method. The approximation was carried out using the Cauchy equation. The material constants of this equation are estimated.

Keywords: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce, scintillation single–crystal, codoping, transmission spectrophotometry, absorption coefficient, refractive index, method of Brewster, approximation

References

1. Stewart A. G., Seitz B., O'Neill K., Wall L., Jackson J. C. Energy resolution of Ce : GAGG and Pr : LuAG scintillators coupled to 3 mm \times 3 mm silicon photomultipliers. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2016, vol. 63, no. 5, pp. 2496—2501. DOI: 10.1109/TNS.2016.2574773

2. Yanagida T., Kamada K., Fujimoto Y., Yagi H., Yanagitani T. Comparative study of ceramic and single crystal Ce : GAGG scintillator. *Optical Materials*, 2013, vol. 35, no. 12, pp. 2480—2485. DOI: 10.1016/j.optmat.2013.07.002

3. Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2016, vol. 809, pp. 130–139. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.041

4. Seitz B., Stewart A. G., O'Neill K., Wall L., Jackson C. Performance evaluation of novel SiPM for medical imaging applications. *IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference* (*NSS/MIC*), 2013, pp. 1—4. DOI: 10.1109/NSSMIC.2013.6829685

5. Kamada K., Shimazoe K., Ito S., Yoshino M., Endo T., Tsutsumi K., Kataoka J., Kurosawa S., Yokota Y., Takahashi H., Yoshikawa A. Development of a prototype detector using APD– arrays coupled with pixelized Ce: GAGG scintillator for high resolution radiation imaging. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2014, vol. 61, no. 1, pp. 348—352. DOI: 10.1109/TNS.2013.2290319

6. Yeom J. Y., Yamamoto S., Derenzo S. E., Spanoudaki V. C., Kamada K., Endo T., Levin C. S. First performance results of Ce : GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers. *IEEE transactions on nuclear science*, 2013, vol. 60, no. 2, pp. 988—992. DOI: 10.1109/TNS.2012.2233497

7. Hanin V.M. Stsintillyatsionnyye protsessy v aktivirovannykh tseriyem keramikakh so strukturoy granata [Scintillation processes in cerium-activated ceramics with garnet structure]: dis. PhD in physico-mathematical sciences. St. Petersburg, 2017. 173 p. (In Russ.)

8. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz U., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. Irradiation studies of a multi-doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Ac*- celerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2019, vol. 916, pp. 226–229. DOI: 10.1016/j.nima.2018.11.101

9. Oshima T., Kataoka J., Kishimoto A., Fujita T., Kurei Y., Nishiyama T., Morita H., Yamamoto S., Ogawa K. Development of a high-precision color gamma-ray image sensor based on TSV-MPPC and diced scintillator arrays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, vol. 803, pp. 8–14. DOI: 10.1016/j. nima.2015.08.068

10. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D trends in inorganic single–crystal scintillator materials for radiation detection. *Advanced Optical Materials*, 2015, vol. 3, no. 4, pp. 463—481. DOI: 10.1002/adom.201400571

11. Meng F. Development and Improvement of Cerium Activated Gadolinium Gallium Aluminum Garnets Scintillators for Radiation Detectors by Codoping: PhD diss. Knoxville, 2015. 159 p.

12. Wu Y., Meng F., Li Q. Koschan M., Melcher C. L. Role of Ce^{4+} in the scintillation mechanism of codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$: Ce. *Phys. Rev. Appl.*, 2014, vol. 2, no. 4, p. 044009. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.044009

13. Meng F., Koschan M., Wu Y., Melcher C. L. Relationship between Ca^{2+} concentration and the properties of codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce scintillators. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2015, vol. 797, pp. 138—143. DOI: 10.1016/j. nima.2015.06.043

14. Tyagi M., Rothfuss H. E., Donnald S. B., Koschan M., Melcher C. L. Effect of Ca^{2+} co-doping on the scintillation kinetics of Ce doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$. *IEEE Transaction on Nuclear Science*, 2014, vol. 61, no. 1, pp. 297–300. DOI: 10.1109/TNS.2013.2276101

15. Yoshino M., Kamada K., Shoj Y., Yamaji A., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Yoshikawa A., Chani V. I. Effect of Mg codoping on scintillation properties of Ce : $Gd_3(Ga, Al)_5O_{12}$ single crystals with various Ga/Al ratios. J. Crystal Growth, 2017, vol. 468, pp. 420—423. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.054

16. Babin V., Bohacek P., Grigorjeva L., Kucera M., Nikl M., Zazubovich S., Zolotarjovs A. Effect of Mg^{2+} ions co-doping on luminescence and defects formation processes in $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$: Ce single crystals. *Optical Materials*, 2017, vol. 66, pp. 48—58. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.01.039

Information about authors:

Valentina M. Kasimova^{1,§}: Master Student (kasimovavalya@mail.ru); Nina S. Kozlova¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (kozlova_nina@mail.ru); Oleg A. Buzanov²: Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher (buzanov@newpiezo.com); Anna P. Kozlova¹: Leading Engineer (kozlova.ap@misis.ru); Evgeniya V. Zabelina¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Engineer (zabelina.ev@misis.ru)

17. Lucchini M. T., Babin V., Bohacek P., Gundacker S., Kamada K., Nikl M., Petrosyan A., Yoshikawa A., Auffray E. Effect of Mg²⁺ ions co-doping on timing performance and radiation tolerance of Cerium doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2016, vol. 816, pp. 176–183.* DOI: 10.1016/j.nima.2016.02.004

18. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Yoshino M., Okumura S., Yamamoto S., Yeom J. Y., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshino M., Yosikawa A. 2inch size Czochralski growth and scintillation properties of Li⁺ co-doped Ce:Gd₃Ga₃Al₂O₁₂. *Optical Materials*, 2017, vol. 65, pp. 52—55. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.005

19. Rawat S., Tyagi M., Netrakanti P. K., Kashyap V. K. S., Mitra A., Singh A. K., Desai D. G., Kumar G. A., Gadkari S. C. Pulse shape discrimination properties of Gd₃Ga₃Al₂O₁₂: Ce, B single crystal in comparison with CsI: Tl. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2016, vol. 840, pp. 186—191. DOI: 10.1016/j. nima.2016.09.060

20. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Yoshikawa A. 2–inch size single crystal growth and scintillation properties of new scintillator; Ce: Gd₃Al₂Ga₃O₁₂. *Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/ MIC)*, 2011, pp. 1927—1929. DOI: 10.1109/NSSMIC.2011.6154387

21. Kozlova N. S., Goreeva Zh. A., Zabelina Ev. V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. *IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon).* Chelyabinsk (Russia), 2017, pp. 15—22. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681

22. Landsberg G. S. *Optika* [Optics]. Moscow: Nauka, 1976. 296 p. (In Russ.)

23. Application note. URL: https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-refractive-index-cary-5000-uv-vis-5994-0052en-us-agilent.pdf (accessed: 15.02.2019). 24. Borisenko S. I., Revinskaya O. G., Kravchenko N. S., Chernov A. V. Pokazatel' prelomleniya sveta i metody yego eksperimental'nogo opredeleniya [The refractive index of light and methods of its experimental determination]. Tomsk: Tomskiy politekhnicheskiy universitet, 2014. 146 p. (In Russ.)

25. Palik E. D. Handbook of optical constants of solids. New York: Academic press, 1998. 3224 p.

26. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters. *IEEE 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon)*, 2017, pp. 281—288. DOI: 10.1109/URAL-CON.2017.8120724

27. Kozlova N. S., Buzanov O. A., Kasimova V. M., Kozlova A. P., Zabelina E. V. Optical characteristics of single crystal $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce. *Modern Electronic Materials*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 7–12. DOI: 10.3897/j.moem.4.1.33240

28. Perelomova N. V., Tagieva M. M. *Krystallofizika* [Crystal Physics]. Moscow: NUST MISiS, 2013. 408 p. (In Russ.)

29. Kozlova N. S., Busanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Kasimova V. M. Optical properties and refractive indices of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce^{3+} crystals. *Crystallography Reports*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 474—478. DOI: 10.1134/S1063774516030160

Acknowledgments. This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the State Assignment to the University No. 3.2794.2017/ PCh, No. 11.5583.2017/Engineering (11.5583.2017/7.8), No. 11.6181.2017/Engineering (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 March 28, 2019

УДК 621.315

Спектральная диагностика колебательных центров в кристаллах с водородными связями

© 2019 г. В. М. Тимохин¹, В. М. Гармаш², В. А. Теджетов^{3,§}

¹ Государственный морской университет имени адмирала Ф. Ф. Ушакова, просп. Ленина, д. 93, Новороссийск, 353900, Россия

² Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, ул. Бутлерова, д. 15, Москва, 117342, Россия

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

Аннотация. При практическом применении кристаллов в оптоэлектронике и лазерной технике необходимо знать направления оптических осей и типов колебательных центров, что является актуальным и необходимым условием. Исследованы инфракрасные спектры пропускания и поглощения гексагональных кристаллов иодата лития α–LilO₃, выращенных методом открытого испарения в растворах H₂O и D₂O, а также природных пластинчатых кристаллов флогопита и мусковита моноклинной сингонии. По спектрам пропускания оценена ширина запрещенной зоны исследованных кристаллов. По спектрам поглощения определены энергия активации и длина волны колебательных центров, связанных с колебаниями протонов, ионов гидроксония H₃O⁺, протия H⁺, групп OH[−] и молекул HDO. Показана хорошая корреляция параметров инфракрасных спектров со спектрами термостимулированных токов деполяризации и спектров ядерно–магнитного резонанса. Рассмотрена возможность диагностики типов колебательных центров с помощью инфракрасных спектров, что также позволяет выяснить направление оптических осей. Полученные результаты позволяют использовать ИК–спектры для определения не только типов колебательных центров, но и наличия анизотропии кристаллической решетки исследуемых кристаллов.

Ключевые слова: диагностика, инфракрасные спектры, термостимулированные токи деполяризации, колебательные центры, протоны, оптические оси, анизотропия, ядерный магнитный резонанс

Введение

В настоящее время актуальна проблема развития неразрушающих методов контроля качества лазерных и оптических кристаллов при изготовлении и исследовании новых кристаллических материалов. Такую диагностику можно отнести и к нанотехнологиям, так как исследование типов колебательных центров основано на изучении трансляционной диффузии наночастиц в наноструктуре кристаллов. Ранее диагностика типов колебательных центров проводилась по спектрам термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) [1]. Однако этот способ требует исследований при низких температурах 77—350 К, что усложняет процесс диагностики и занимает много времени. Предложенный в патенте [2] способ определения положения оптических осей в заведомо анизотропном кристаллае оказался достаточно сложным. В работах [3-7] исследован механизм протонно-ионной проводимости и диэлектрической релаксации, который показал возможность транспорта и трансляционной диффузии протонов через кристаллическую решетку кристаллов с водородными связями в широком диапазоне температур с образованием различных колебательных центров.

В работе [5] исследованы высокотемпературные суперпротонные проводники на основе кристаллов гидросульфата цезия $CsHSO_4$, в которой, предполагают поворот всего аниона HSO_4^- , что энергетически маловероятно. Изменение его ориентации происходит, скорее всего, за счет туннельного перехода протона между ионами кислорода внутри тетраэдра. Поэтому для прямого подтверждения существования трансляционной диффузии и туннелирования протонов вдоль определенных осей с образованием колебательных центров потребовались дополнительные исследования. В первую очередь необходимо было проверить являются ли исследованные кристаллы широкозонными, то есть является ли

Тимохин Виктор Михайлович¹ — канд. физ.–мат. наук, доцент кафедры физики, профессор РАЕ, е-mail: t.v.m@inbox.ru; Гармаш Владимир Михайлович² — доктор техн. наук, профессор, е-mail: garmash1@mail.ru; Теджетов Валентин Алексеевич^{3,§} — ведущий инженер–программист кафедры материаловедение полупроводников и диэлектриков, e-mail: Velmurad@yandex.ru

запрещенная зона достаточно широкой, чтобы исключить возможность перехода электронов в зону проводимости при низких температурах, а также проанализировать корреляцию результатов, полученных из инфракрасных (ИК) спектров, спектров ТСТД и спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Цель работы — рассмотрение возможности спектральной диагностики типов колебательных центров в кристаллах с водородными связями, а также повышение точности, экспрессности и достоверности определения типов колебательных центров и направления оптических осей на основе результатов исследования ИК-спектров.

Образцы и методы исследования

С целью повышения точности, экспрессности и достоверности спектральной диагностики типов колебательных центров и оптических осей в кристаллах с водородными связями тщательно отполированные образцы помещают в ИК-спектрометр. Далее снимают ИК-спектры пропускания и поглощения, по которым определяют ширину запрещенной зоны для каждого кристалла. Затем выделяют протонную составляющую в колебательных центрах, а для каждой спектральной полосы, соответствующей определенному колебательному центру, оценивают энергию активации, длину волны и волновое число, по величине и наличию которых в данном направлении определяют типы колебательных центров, а также направление оптических осей. Поставленная цель достигается за счет применения современного оборудования, тщательного приготовления и полировки образцов, а также значительного сокращения времени исследования по сравнению с методикой, предложенной в работе [1]. Кроме того, предлагаемая диагностика позволяет определить является ли данный кристалл анизотропным.

В качестве объектов исследования использовали кристаллы иодата лития оптического качества α-LiIO₃ (гексагональной сингонии, точечная группа С₆), выращенные методом открытого испарения в растворах H_2O и D_2O , а также природные пластинчатые кристаллы слюд флогопита KMg₃[AlSi₃O₁₀] (OH)₂ и мусковита KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂ (моноклинной сингонии, точечная группа 2/т — призматическая). Выбор этих объектов исследования был не случаен, так как все они обладают водородными связями. Кристаллы иодата лития обладают уникальными оптическими, электрическими и пьезоэлектрическими свойствами и применяются в качестве удвоителя частоты коротковолнового излучения ряда полупроводниковых лазеров и в оптоэлектронике. Пластинчатые кристаллы слюды флогопита и мусковита являются основой для изготовления электроизоляционных материалов типа микаленты, миканита, микафолия, слюдопластов, широко применяемых в качестве пазовой и витковой изоляции в генераторах и трансформаторах, а также в микроэлектронике. Поэтому исследование этих кристаллов как представителей групп иодатов и силикатов является актуальным и своевременным, так как при конкретном их применении необходимо знание направления оптических осей и типов колебательных центров.

Кристаллы α–LiIO₃ пластинчатой формы были вырезаны алмазным диском на станке Okamoto из центральной части пирамиды роста при охлаждении глицерином. Пластины толщиной 0,5—1 мм шлифовали вручную на шлифовальных стеклах с использованием суспензии шлифовальных порошков с глицерином. Параллельность сторон достигалась с точностью 0,1 мкм. Образцы полировали пастой Гойя. Кристаллы слюд мусковита и флогопита природного происхождения толщиной 5-10 мкм отделяли из крупной друзы кристаллов. Чистота образцов иодата лития, мусковита и флогопита подтверждена при помощи микроскопа и по спектрам пропускания, которые демонстрируют стабильно высокое пропускание в диапазоне длин волн 500-3000 нм (для α-LiIO₃), и 500—3200 нм (для мусковита и флогопита).

Значения коэффициента поглощения максимальны в направлении главной оптической оси Z(C₆) или [0001] и минимальны в направлении оси X, перпендикулярной к ней. ИК–спектры пропускания исследовали на спектрофотометре UV–ViS–NiR Cary 5000 (фирмы Varian, Австралия). Коэффициент поглощения для прямых разрешенных переходов можно выразить формулой [8, C. 307]

$$\alpha = A(h\nu - E_g),$$
 при $h\nu > E_g;$ (1)

$$\alpha = 0$$
, при $h\nu \le E_g$. (2)

Здесь E_g — ширина запрещенной зоны; hv энергия фотона; A — коэффициент, зависимость которого от концентрации и эффективных масс электрона и дырки можно выразить формулой

$$A = \frac{\pi e^2 \left[2m_e^* m_p^* / \left(m_e^* + m_p^* \right) \right]^{3/2}}{h^2 c m_e^* \varepsilon_r n}.$$
 (3)

Значение α линейно зависит от энергии фотона hv в интервале частот, характерном для каждого кристалла. Продолжение этой прямой до пересечения с осью абсцисс позволяет определить ширину запрещенной зоны E_g . Из формул (1) и (2) следует, что для прямых переходов не должно иметь место поглощение квантов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны. В силу этого край собственного поглощения со стороны длинных волн (или малых энергий) должен быть очень резким. Действитель-



Рис. 1. ИК–спектр пропускания кристаллов α –LilO3 по разным направлениям

Fig. 1. IR transmission spectrum of $\alpha\text{-LiIO}_3$ crystals in different directions

но, у чистых монокристаллов иодата лития (рис. 1), а также у флогопита и мусковита наблюдается крутой рост поглощения. Расчет ширины запрещенной зоны проводили по краю собственного поглощения методом линейной аппроксимации оптических спектров пропускания. Для кристаллов α -LiIO₃ в среднем значения E_g составило 4,37 эВ вдоль оси Zи 4,46 эВ вдоль оси X. Для силикатов длине волны, соответствующей краю поглощения, соответствует ширина запрещенной зоны 4,31 эВ. Следовательно, для силикатов и иодата лития можно исключить переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для этого потребуется температура в несколько тысяч градусов. Это подтверждает, что туннельный эффект и трансляционная диффузия с образованием колебательных центров осуществляются только для протонов.

Результаты эксперимента и их обсуждение

ИК-спектры поглощения исследовали на ИК-Фурье спектрометре IFS 66v/S (фирмы BRUKER, Германия). В спектроскопии принято обозначать спектральные полосы волновыми числами в см⁻¹, однако это не дает возможности сравнивать ИКспектры с другими видами спектров, где энергия выражается в эВ. Из формулы Планка можно получить соотношение между волновым числом и энергией: 1 см⁻¹ = 1,2398 · 10⁻⁴ эВ. Предполагалось, что полоса поглощения в области 3400 нм (волновое число 2941 см⁻¹) подтверждает вероятность присутствия ионов водорода [9, С. 275]. Это значение соответствует энергии колебательного центра 0,365 эВ, действительно, присутствует как в силикатах, так и на ИК–спектре иодата лития, выращенного в H₂O с примесью йодноватой кислоты HIO₃ (в нейтральных кристаллах эта полоса отсутствует), вдоль оси шестого порядка С₆. Из ИК-спектра, снятого вдоль оси Z(C₆) (рис. 2), видно, что в кристалле, выращен-



Рис. 2. ИК–спектр поглощения кристаллов α –LilO₃, выращенных в H₂O, вдоль оси Z (C₆). Вставка — фрагмент спектра Fig. 2. IR absorption spectrum of α –LilO₃ crystals, grown in H₂O along the Z (C₆) axis, with increased fragment of the spectrum



Рис. 3. ИК-спектр поглощения кристаллов α -LilO₃, выращенных в D₂O вдоль оси Z. Вставка — фрагмент спектра Fig. 3. IR absorption spectrum of α -LilO₃ crystals, grown in D₂O along the Z axis, with increased fragment of the spectrum



Рис. 4. ИК–спектр поглощения кристаллов α –LilO₃, выращенных в H₂O вдоль оси X. Вставка — фрагмент спектра Fig. 4. IR absorption spectrum of α –LilO₃ crystals, grown in H₂O along the X–axis, with increased fragment of the spectrum

ном в H_2O , присутствуют полосы с энергией 0,27 эВ (гидроксоний H_3O^+), 0,365 эВ (протий H^+) и ионов OH⁻, а в кристалле, выращенном в D_2O (рис. 3), эти полосы отсутствуют. Кроме того, на ИК–спектрах, снятых вдоль оси X (рис. 4) отсутствуют полосы с энергией более 0,27 эВ, связанные с колебаниями протонов и ионов OH⁻, что позволяет использовать ИК–спектры для исследования анизотропных свойств, определения направления главных оптических осей кристаллов и наличия тяжелой воды.

Всплеск в районе 0,29 эВ, который имеет место на всех спектрах, независимо от вида кристалла, обусловлен приборным эффектом и связан с присутствием азота, применяемого в спектрометре для очистки камеры. Свободная молекула H₂O, являющаяся основой водородной связи, обладает интенсивным поглощением в ИК-области спектра и в свободном состоянии создает три вида колебаний [10]:

– полоса 1595 см⁻¹, соответствующая энергии 0,20 эВ (деформационное колебание δ);

– полоса 3654 см⁻¹ с энергией 0,453 эВ (симметричное валентное колебание v_s);

— полоса 3756 см⁻¹ с энергией 0,466 эВ (асимметричное валентное колебание v_{as}).

В экспериментах, проведенных авторами, в кристаллах силикатов присутствуют полосы с энергией 0,20, 0,45 и 0,464—0,470 эВ, в иодате лития имеется только полоса 0,195 эВ (рис. 2—6, табл. 1 и 2). Для получения информации о формах вхождения связанной воды в минералах по ИК-спектрам, необходимо исследовать области частот, ответственных за поглощение ОН-групп.

В работе [11] показано, что нижняя граница для КНСО₃ определяется их ОН–переходами, наблюдаемыми при 0,372 эВ и 0,186 эВ.

Данные, представленные на рис. 3—6 и в табл. 1 и 2, свидетельствуют о наличии полосы 0,365 эВ, связанной с протонными колебательными центрами, а также 0,20—0,21 эВ в силикатах, обусловленной ОН-центрами, что подтверждает выводы, сделанные по спектрам ТСТД) [1, 6].

Интересной представляется полоса 1580 см⁻¹ (0,195 \pm 0,01 эВ) в иодате лития. Для кристаллов, выращенных в D₂O коэффициент поглощения практически в два раза больше, чем для кристаллов, выращенных в H₂O (см. рис. 2 и 3). В работе [12] показано, что свободная молекула D₂O дает спектральную линию 1460 см⁻¹ (0,181 эВ) в диапазоне 1550—1350 см⁻¹, соответствующую деформационным колебаниям молекул полутяжелой воды HDO. Полоса 1580 см⁻¹ в кристаллах иодата лития имеет диапазон 1450—1650 см⁻¹, т. е. диапазоны перекрываются. Поэтому можно считать, что в кристаллах иодата лития, выращенных в D_2O , эта полоса соответствует колебаниям связанных молекул полутяжелой воды HDO, что позволяет использовать данный метод для определения присутствия тяжелой воды в исследуемом материале. В кристаллах иодата лития,

Таблица 1

Энергия и колебательные центры ИК–спектра поглощения кристаллов α–LiIO₃

[Energy and the vibrational centers of the infrared absorption spectrum of α -LiIO₃ crystals]

№ поло- сы	Волновое число v, см ⁻¹	Энергия по ИК–спектру, эВ	Колебательные центры		
1	550 (HZ)	0,068	$I _ O _ H, H^+$		
2	970 (HXZ)	0,12	І—О—Н		
3	1090 (HDXZ)	0,135	I—O		
4	1120 (HDXZ)	0,14	$H_3O^+(\delta)$		
5	1250 (HDXZ)	0,155	$H_2O(\delta)$		
6	1580 (DZ)	0,195	HDO(δ)		
7	1580 (HZ)	0,195	OH ⁻ (δ)		
8	2170 (HXZ)	0,27	$H_3O^+(\delta)$		
9	2850 (HXZ)	0,35	$OH^{-}(v_s)$		
10	2941 (HZ)	0,365	H^+		
11	3055(HZ)	0,38	$OH^{-}(v_s)$		
12	3170 (HZ)	0,40	$OH^{-}(v_s)$		
Обозначения: (Н) и (D) — кристаллы, выращенные в легкой (H ₂ O) и тяжелой (D ₂ O) воде соответственно;					

в легкой (H_2O) и тяжелой (D_2O) воде соответственно; (Z) — направление вдоль оси C_6 ; (X) — направление, перпендикулярное оси C_6 .

Таблица 2

Энергия и колебательные центры ИК-спектров поглощения кристаллов мусковита и флогопита [Energy and oscillation centers of IR absorption spectra of muscovite and phlogopite]

	Myc	ковит	Флогопит		
N⁰	Волновое число V, см ⁻¹	Энергия по ИК– спектру, эВ	Волновое число V, см ⁻¹	Энергия по ИК– спектру, эВ	Колебательные центры
1	530	0,066	530	0,066	$Si - O - H, H^+$
3	750	0,093	750	0,093	OH-
4	960	0,12	950	0,118	Si—O—H
5	1070	0,133	1070	0,133	$H_3O^+(\delta)$
6	1680	0,21	1640	0,20	$OH^{-}(\delta)$
7	1800	0,22	1800	0,22	$H_2O(\delta)$
8	2020	0,25	2020	0,25	H_3O^+
9	2941	0,365	2945	0,365	H^+
10	3640	0,45	3640	0,45	$OH^{-}(v_s)$
11	3740	0,464	3700	0,459	$OH^{-}(v_s)$
12	3800	0,47	3800	0,47	ОН ⁻ (структ.) (v _{as})



Рис. 5. ИК–спектр поглощения кристаллов мусковита. Вставка — фрагмент спектра Fig. 5. IR absorption spectrum of Muscovite crystals with increased fragment of the spectrum



Рис. 6. ИК–спектр поглощения кристаллов флогопита. Вставка — фрагмент спектра Fig. 6. IR absorption spectrum of phlogopite crystals with increased fragment of the spectrum

Таблица 3

№ макси-	Спектр ТСТД флогопита	ИК–спектр флогопита		Спектр ТСТД иодата лития	ИК–с иодата	пектр лития	Колебательные
мума	U_a , эВ	ν, см⁻¹	U_a , эВ	U_a , эВ	ν, см⁻¹	$U_a,$ эВ	центры
1	$0,06\pm0,01$	530	0,066	$0,07\pm0,02$	550	0,068	$Si-O-H, H^+$
2	$0,\!15\pm0,\!02$	1070	0,133	$0,\!15\pm0,\!02$	1120	0,14	H_3O^+
3	$0,23\pm0,02$	1800	0,22	$0,30\pm0,03$	2850	0,35	H ₂ O
4	$0,31\pm0,04$	2945	0,365	$0,35\pm0,04$	2941	0,364	$\rm H^+$
5	$0,\!41\!\pm 0,\!04$	3640	0,45	$0,\!42\pm0,\!04$	3170	0,40	$OH^{-}(v_s)$

Сравнительные данные спектров ТСТД и ИК-спектров [Comparison of TSDC and IR spectra]

выращенных в $\rm H_2O$, эта полоса соответствует колебаниям и
она $\rm OH^-.$

В области деформационных колебаний H_3O^+ в силикатах и иодате лития наблюдается хорошо заметная полоса, соответствующая энергии 0,14 эВ [13]. Полосы валентных колебаний H_3O^+ , обнаруживаемые в интервале 0,27 эВ, отличаются очень большой шириной и незначительной интенсивностью. В исследованных кристаллах эти полосы присутствуют у силикатов 0,25 эВ (2020 см⁻¹) и иодата лития 0,27 эВ (2170 см⁻¹, причем только для кристаллов, выращенных в H_2O (см. рис. 2, табл. 1). У кристаллов α -LiIO₃, выращенных в D_2O , эта полоса отсутствует (см. рис. 3). Следовательно, в кристаллах, выращенных в тяжелой воде, центр поглощения D_3O^+ практически не образуется.

Полосы поглощения с энергией 0,40—0,45 эВ в ИК-спектрах обнаружены для иодата лития и силикатов (флогопита и мусковита, см. рис. 5 и 6, табл. 2), что хорошо совпадает со спектрами ТСТД для гидроксила ОН⁻ (табл. 3) и данными работы [10]. Спектральные полосы с энергией 0,066 эВ (силикаты) и 0,068 эВ (иодат лития) хорошо согласуются с энергией активации максимума 1 (0,07 эВ) спектра ТСТД (см. табл. 3), обусловленного релаксацией аниона $HSiO_4^{3-}$ в силикатах (или HIO_3 в иодатах) [7] в результате туннельного перехода протона между ионами кислорода. Все кристаллы содержат общие характерные спектральные полосы ~ 10 и 20 мкм [10, 14, 15]. Молекулы, обладающие одними и теми же химическими группами, независимо от остальной части молекулы, поглощают в узком интервале частот, называемых характеристическими. Следовательно, различные соединения силикатов будут характеризоваться колебательными спектрами, в каждом из которых будут присутствовать одинаковые спектральные полосы Si—O, например 960 см⁻¹ (0,12 *B*) [16].

Действительно, в слоистых кристаллах силикатов обнаружена интенсивная полоса с энергией 0,12 эВ у мусковита (что составляет длине волны ~10 мкм) (см. рис. 5) и 0,118 эВ у флогопита (см. рис. 6). Эти полосы характеризуют сильную связь Si—O. У иодата лития также обнаружены интенсивные полосы 0,12 эВ (10 мкм), одинаковые как у кристаллов, выращенных в H₂O, так и в D₂O, что свидетельствует о наличии сильной валентной связи I—O. Спектральной полосе с длиной волны 20 мкм (0,062 эВ) соответствует полоса с энергией 0,066—0,068 эВ у иодата лития и силикатов.

У протона отсутствует электронная оболочка, и он является однозарядной частицей с малым радиусом и низким координационным числом. Поэтому протон легко может образовывать протонированные колебательные центры. Прозрачность барьера для прототипов можно определить по формуле

$$D = \left[\frac{1}{16} \left(\sqrt{\left(\frac{U_0}{E} - 1\right)^{-1}} + \sqrt{\left(\frac{U_0}{E} - 1\right)}\right)^2 \cdot e^{2\chi d} + 1\right]^{-1}.$$
 (4)

Для потенциального барьера шириной 0,12 нм и высотой 0,06 эВ прозрачность барьера для протонов, согласно приведенной выше формуле, составляет 0,0408 [13]. А, если учесть, что расстояние между ионами кислорода в тетра
эдре ${\rm SiO}_4^{4-}$ равно 0,1215 $\,$ нм, а между ионом кислорода в SiO₄⁴⁻ и молекулой воды — 0,135 нм, то можно с уверенностью сказать, что поворот тетраэдров SiO_4^{4-} происходит за счет туннельного перехода протона между ионами кислорода внутри и между тетраэдрами, что согласуется с выводами работы [17] для гидратов. В результате колебаний соседних ионов SiO_4^{4-} или IO_3^{-} потенциальный барьер может сузиться на сотые доли нанометра, что в итоге облегчает туннельный переход протона к этим ионам. Поэтому не исключено, что полосы 530—550 см⁻¹ (0,068 эВ) обусловлены не колебаниями групп Si—O в анионе SiO4-, а колебаниями Si—O—H в протонированном анионе $HSiO_4^{3-}$, что подтверждается в работе [18]. Аналогичный вывод можно сделать и о колебаниях группы I—O—H в молекуле HIO₃ для полосы 970 см⁻¹, соответствующей энергии 0,12 эВ. Однако в иодате лития эти полосы слабее почти на два порядка.

Для воды полосы 0,41, 0,462 и 0,45 эВ могут быть отнесены к антисимметричным колебаниям ОНгруппы. Действительно, у мусковита и флогопита наблюдаются хорошо заметные полосы с максимумом ~0,46 эВ, хорошо согласующиеся с результатами работ [19, 20]. Полоса с энергией 0,40 эВ, обусловленная колебаниями ОН-групп, присутствует и в кристаллах иодата лития, выращенных в легкой воде. В кристаллах иодата лития, выращенных в тяжелой воде, эта полоса отсутствует. Это подтверждает, что протоны образуют центры поглощения, а дейтроны таких центров не образуют в виду своей малой подвижности. Как видно из рис. 1-6 и табл. 1, исследование типов колебательных центров позволяет также определить направление оптических осей кристаллов.

Для получения лазерных кристаллов иодата лития высокого качества в раствор вводят иодноватую кислоту HIO_3 с кислотностью pH = 1,5. Иодноватая кислота является хорошим донором протонов, которые проникают в растущий кристалл даже при минимальной кислотности раствора. В наших исследованиях полосы поглощения 2941 см⁻¹ (0,365 эВ), обусловленные колебаниями протонов, хорошо заметны. Наличие туннельных переходов с образованием протонированных анионов HSiO₄³⁻ (силикаты) и HIO₃ (иодаты) подтверждается хорошим совпадением энергий активации максимумов 1 спектра ТСТД (0,07 эВ) и ИК-спектра (полоса Si-O-H 0,066 эВ) для силикатов, а также спектра ТСТД и ИК-спектра (полоса I—O—H 0,068 эВ) для иодата лития (см. табл. 3). Для максимума ТСТД с энергией 0,23 и 0,3 эВ [1, 6], обусловленного релаксацией ионов H₂O, также видно хорошее совпадение с ИК-спектрами. Несмотря на различную физическую природу образования спектров ТСТД и ИК-спектров совпадение энергий активации свидетельствует о том, что одни и те же релаксаторы являются причиной образования как максимумов ТСТД, так и колебательных центров, проявляющихся в виде полос ИК-спектров.

На ядерном магнитно-резонансном спектре (ЯМР-спектре) протонов, полученном на ЯМРспектрометре AVANCE III TM 300 (фирмы BRUKER), в дейтерированном кристалле α-LiIO₃ обнаружена достаточно заметная сдвоенная полоса. Эта полоса свидетельствует о наличии двух типов неэквивалентных протонов, которые могут принадлежать ионам H₃O⁺ и OH⁻ [21]. Наличие таких колебательных центров наблюдается не у всех кристаллов с водородными связями. Например, у кристаллов NH₄SeO₄ ЯМР-спектр протонов состоит из одиночной линии [22]. Кроме того, из ЯМР-спектров определена трансляционная подвижность протонов, равная $5,1 \cdot 10^{-5} \, \text{м}^2/(\text{B} \cdot \text{c})$. Это значение существенно больше подвижности ионов H₃O⁺ в кристаллах льда по H. Маэно, где она составляет 7,5 · 10⁻⁶ м²/(В · с) [23], что свидетельствует о большей вероятности образования протонных колебательных центров в изученных кристаллах. На температурной зависимости полуширины линии ЯМР протонов получены энергии активации 0,054 и 0,31 эВ, близкие к энергиям активации полос 0,066 и 0,365 эВ ИК-спектров, что еще раз подтверждает реальность существования колебательных центров в кристаллах с водородными связями, обусловленных протонами и протонными дефектами.

Заключение

Показано, что выводы, полученные по результатам исследования ИК-спектров, хорошо согласуются с результатами исследований ТСТД- и ЯМРспектров. Это позволяет применять ИК-спектры самостоятельно для определения оптических осей и типов колебательных центров большинства кристаллических материалов. Для широкозонных кристаллов с водородными связями, выращенных в растворах H₂O и D₂O, проведено прямое доказательство наличия протонов в подвижной фазе. Показано присутствие центров поглощения, связанных с ионами H⁺ и группами OH⁻, H₃O⁺, H₂O, Si—O—H и I—O—H, а также молекул полутяжелой воды HDO, определена их энергию активации, а также направление главных оптических осей. Уточнены типы колебательных центров ряда спектральных полос. Полученные результаты позволяют использовать ИК-спектры для определения не только типов колебательных центров, но и наличия анизотропии кристаллической решетки исследуемых кристаллов.

Проведенные исследования ИК-спектров позволяют решить одну из фундаментальных научнотехнических проблем науки и народного хозяйства по определению типов колебательных центров при разработке оптических и лазерных кристаллов, созданию надежных технологий и методов диагностики кристаллических материалов при их производстве и эксплуатации, например, для лазерной проводки морских судов, лазерной локации объектов, охранной сигнализации, лазерной сварке и резке металлов, в опто- и микроэлектронике и др.

Библиографический список

1. Пат. 2566389 (РФ). Термостимулированный способ диагностики анизотропии оптических осей кристаллов / В. М. Тимохин, 2015.

 Пат. 2442972 (РФ). Способ определения положения оптической оси фазовой анизотропной кристаллической пластинки λ/4 / О. Ю. Пикуль, 2012.

3. Petrenko V. F., Ryzhkin V. F. Dielectric properties of ice in the presence of space charge // Phys. Stat. Solidi (b). 1984. V. 121, Iss. 1. P. 421—427. DOI: 10.1002/pssb.2221210145

4. Тонконогов М. П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН. 1998. Т. 168, № 1. С. 29—54. DOI: 10.3367/UFNr.0168.199801b.0029

5. Белушкин А. В. Новые подходы к анализу структуры кристаллов. Нестандартный метод в изучении механизмов диффузии атомов и молекул // УФН. 2003. Т. 173, №11. С. 1258—1262. DOI: 10.3367/UFNr.0173.200311k.1258

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

6. Тимохин В. М. Механизм диэлектрической релаксации и протонная проводимость в наноструктуре α–LiIO₃ // Известия вузов. Физика. 2009. Т. 52, № 3. С. 46—50.

7. Lee C.–W., Lee P.–R., Kim Y.–K., Kanga H. Mechanistic study of proton transfer and H/D exchange in ice films at low temperatures (100—140 K) // J. Chem. Phys. 2007. V. 127, Iss. 8. P. 084701. DOI: 10.1063/1.2759917

8. Шалимова К. В. Физика полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1985. 392 с.

9. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСиС, 2000. 760 с.

10. Шишелова Т. И., Созинова Т. В., Коновалова А. Н. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах : учебное пособие. М.: Изд–во «Академия Естествознания», 2010. 210 с.

11. Fillaux F. Proton transfer in the $\rm KHCO_3$ and benzoic acid crystals: A quantum view // J. Molecular Structure. 2007. V. 844—845. P. 308—318. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.05.046

 Воронина Т. В., Слободов А. А. Спектроскопия и термодинамическое исследование тяжелой воды // Оптический журнал. 2011. Т. 78, Вып. 3. С. 3—9.

13. Timokhin V. M. Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Infrared spectroscopy and tunneling of protons in crystals with hydrogen bonds // Optics and Spectroscopy. 2017. V. 122, N 6. P. 889—895. DOI: 10.1134/S0030400X17060224

14. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: МГУ, 1967. 190 с.

15. Бредихин В. И., Дмитренко Л. А., Киселева Н. В., Королихин В. В., Котова М. А., Новиков М. А., Рубаха В. И. Экспериментальное исследование природы инфракрасного поглощения монокристаллов α -LiIO₃ // Кристаллография. 1982. Т. 27, Вып. 5. С. 928—931.

16. Егоров Н. Б., Шагалов В. В. Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов: учебно-методические указания. Томск, Изд-во ТПУ, 2008. 20 с.

17. Ярославцев А. Б. Протонная проводимость неорганических гидратов // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 5. С. 449—455.

18. Fedorova S. V. Physical and chemical and electric indicators of the micalex // Theoretical & Applied Science. 2015. V. 24, Iss. 4. P. 145—148. DOI: 10.15863/TAS.2015.04.24.25

19. Шишелова Т. И., Колодезникова А. Н., Шульга В. В. Метод ИК-спектроскопии как метод оценки сортности минерального сырья // Фундаментальные исследования. 2015. № 2–15. С. 3294—3298. URL: http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=37771

20. Папко Л. Ф., Кравчук А. П. Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов. Практикум : учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2013. 95 с. URL: https://elib. belstu.by/handle/123456789/25560

21. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tarasov V. P NMR spectra and translational diffusion of protons in crystals with hydrogen bonds // Physics of the Solid State. 2015. V. 57, N 7. P. 1314—1317. DOI: 10.1134/S1063783415070331

 Иванов Ю. Н., Суховский А. А., Александрова И. П., Тотц Й., Михель Д. Механизм протонной проводимости в кристаллах NH₄SeO₄ // ФТТ. 2002. Т. 44, Вып. 6. С. 1032—1038.
 23. Маэно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 230 с.

Статья поступила в редакцию 01 ноября 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 1, pp. 35—44. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-35-44

Spectral diagnostics of vibrational centers in crystals with hydrogen bonds

V. M. Timokhin¹, V. M. Garmash², V. A. Tedzhetov^{3,§}

¹ Admiral Ushakov State Maritime University, 93 Lenin's Avenue, Novorossisk, Krasnodar Region 353900, Russia

² Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation» of the Russian Academy of Sciences, 15 Butlerova Str., Moscow 117342, Russia

> ³ National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

Abstract. In practical application of crystals in optoelectronics and laser technology it is necessary to know the direction of optical axes and types of oscillatory centers, which is a relevant and necessary condition. In this paper, the infrared spectra of transmission and absorption of hexagonal crystals of lithium iodate α –LiIO₃, grown by open evaporation in H₂O and D₂O solutions, as well as natural lamellar crystals of phlogopite and muscovite monoclinic crystal are investigated. The band gap width of the investigated crystals is determined by transmission spectra. In the absorption spectra there were determined activation energy and wavelength of the oscillatory centers that are associated with the vibrations of protons, hydronium ions H₃O⁺, protium H⁺, OH groups and molecules HDO. The good correlation of the parameters of infrared spectra with the spectra of thermally stimulated depolarization currents and NMR spectra has shown. The possibility of diagnostics of types of oscillatory centers by means of infrared spectra is considered, which also allows to find out the direction of optical axes. The obtained results allow to use IR spectra to determine not only the types of vibrational centers, but also the presence of anisotropy of the crystal lattice of the studied crystals.

Keywords: diagnostics, infrared spectra, thermally stimulated depolarization currents, oscillatory centers, protons, optical axes, anisotropy, nuclear magnetic resonance

References

1. Pat. 2566389 (RF). *Termostimulirovannyi sposob diagnostiki anizotropii opticheskikh osei kristallov* [Thermally stimulated current method of diagnosis of the anisotropy of the optical axes of the crystals]. V. M. Timokhin, 2015. (In Russ.)

2. Pat. 2442972 (RF). Sposob opredeleniya polozheniya opticheskoi osi fazovoi anizotropnoi kristallicheskoi plastinki $\lambda/4$ [Method for determining the position of the optical axis of the phase anisotropic crystal plate $\lambda/4$]. O. Yu. Pikul, 2012. (In Russ.) 3. Petrenko V. F., Ryzhkin V. F. Dielectric properties of Ice in the presence of space charge. *Phys. Stat. Solidi* (b), 1984, vol. 121, no. 1, pp. 421—427. DOI: 10.1002/pssb.2221210145

Information about authors:

Viktor M. Timokhin¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assistant Professor, Professor of RAE (t.v.m@inbox.ru); Vladimir M. Garmash²: Dr. Sci. (Eng.), Professor (garmash1@mail.ru); Valentin A. Tedzhetov³: Leading Engineer–Programmer (Velmurad@yandex.ru)

§ Corresponding author

4. Tonkonogov M. P. Dielectric spectroscopy of hydrogen-bonded crystals, and proton relaxation. *Physics–Uspekhi*, 1998, vol. 41, no. 1, pp. 25—48. DOI: 10.1070/PU1998v041n01ABEH000328

5. Belushkin A. V. Novel approaches to the analysis of crystal structure. A nonstandard method for the study of atomic and molecular diffusion mechanisms. *Physics–Uspekhi*, 2003, vol. 46, no. 11, pp. 1219—1223. DOI: 10.1070/PU2003v046n11ABEH001672

6. Timokhin V. M. The mechanism of dielectric relaxation and proton conductivity in an α -LiIO₃ nanostructure. *Russian Physics Journal*, 2009, vol. 52, no. 3, pp. 269—274. DOI: 10.1007/s11182-009-9221-8

7. Lee C.–W., Lee P.–R., Kim Y.–K., Kanga H. Mechanistic study of proton transfer and H/D exchange in ice films at low temperatures (100—140 K). *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 127, no. 8, pp. 084701. DOI: 10.1063/1.2759917

8. Shalimova K. V. *Fizika poluprovodnikov* [Physics of semiconductors]. Moscow: Energoatomizdat, 1985, 392 p. (In Russ.)

9. Blistanov A. A. *Kristally kvantovoi i nelineinoi optiki* [Crystals for quantum and nonlinear optics]. Moscow: MISiS, 2000, 760 p. (In Russ.)

10. Shishelova T. I., Sozinova T. V., Konovalov A. N. Workshop on spectroscopy. Water in minerals: tutorial. Moscow: Publishing house «Akademiya Estestvoznaniya», 2010, 210 p. (In Russ.)

11. Fillaux F. Proton transfer in the $\rm KHCO_3$ and benzoic acid crystals: A quantum view. J. Molecular Structure, 2007, vols. 844—845, pp. 308—318. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.05.046

12. Voronina T. V., Slobodov A. A. Spectroscopic and thermodynamic study of heavy water. J. Opt. Technol., 2011, vol. 78, no. 3, pp. 156—160. DOI: 10.1364/JOT.78.000156

13. Timokhin V. M. Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Infrared spectroscopy and tunneling of protons in crystals with hydrogen bonds. *Optics and Spectroscopy*, 2017, vol. 122, no. 6, pp. 889—895. DOI: 10.1134/S0030400X17060224

14. Plyusnina I. I. *Infrakrasnye spektry silikatov* [Infrared spectra of silicates]. Moscow: MGU, 1967, 190 p. (In Russ.)

15. Bredikhin V. N., Dmitrienko L. A., Kiseleva N. V., Korolikhin V. V., Kotova M. A., Novikov M. A., Rubakha V. I. Experimental study of the nature of the infrared absorption of α -LiIO₃ single crystals. *Kristallografiya*, 1982, vol. 27, no. 5, pp. 928–931. (In Russ.)

16. Egorov N. B., Shagalov V. V. *Infrakrasnaya spektroskopiya redkikh i rasseyannykh elementov* [Infrared spectroscopy of rare and scattered elements]. Tomsk: Izd–vo TPU, 2008, 20 p. (In Russ.)

17. Yaroslavtsev A. B. Proton conductivity of inorganic hydrates. *Russ. Chem. Rev.*, 1994, vol. 63, no. 5, pp. 429—435. DOI: 10.1070/RC1994v063n05ABEH000095

16. Fedorova S. V. Physical and chemical and electric indicators of the micalex. *Theoretical & Applied Science*, 2015, vol. 24, no. 4, pp. 145—148. DOI: 10.15863/TAS.2015.04.24.25

19. Shishelova T. I., Kolodeznikova A. N., Shulga V. V. Assess the grade of mineral raw materials the method of IR spectroscopy. *Fundamental Research*, 2015, no. 2 (pt 15), pp. 3294—3298. URL: http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=37771 (In Russ.)

20. Papko L. F., Kravchuk A. P. *Fiziko-khimicheskie metody issledovaniya neorganicheskikh veshchestv i materialov* [Physicochemical methods of research of inorganic substances and materials]. Minsk: Belarusian State Technological University, 2013, 95 p. URL: https://elib.belstu.by/handle/123456789/25560 (In Russ.)

21. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tarasov V. P. NMR spectra and translational diffusion of protons in crystals with hydrogen bonds. *Phys. Solid State*, 2015, vol. 57, no. 7, pp. 1314—1317. DOI: 10.1134/S1063783415070331

22. Ivanov Yu. N., Sukhovsky A. A., Aleksandrova I. P., Totz J., Michel D. The mechanism of proton conductivity in the crystals of $\rm NH_4$ SO₄. *Fizika tverdogo tela*, 2002, vol. 44, no. 6, pp. 1032—1038. (In Russ.)

23. Maeno N. Nauka o l'de [Science of ice]. Moscow: Mir, 1988, 230 p. (In Russ.)

Received November 1, 2018

* * *

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 1. С. 45—52. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-45-52

УДК 539.1.71.002

Алгоритм работы электронного тракта детектора телевизионного типа и теоретические модели для описания модифицированной кривой Брэгга

© 2019 г. В. В. Сиксин§

Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Россия

Аннотация. Рассматриваются особенности разработки электронного тракта телевизионного канала в детекторе телевизионного типа. Отмечено, что режим бининга (сложения пикселей) является наиболее сложным в технической реализации.

Проведены расчеты по совершенствованию математической модели для вычислителя детектора телевизионного типа. Определены параметры аналитической формулы, справедливой для энергий протонов от 30 до 250 МэВ, в основе которой применена комбинация функций параболического цилиндра, согласуемая с численными методами и новыми экспериментальными данными. Приводиться список теоретических работ описывающих модифицированную кривую Брэгга.

Предлагается возможность нового подхода в описании дозного поля пика Брэгга заключающийся в применении так называемого «полного опыта», когда для экспериментально измеряемых характеристик дозного распределения составляется система уравнений, в которых измеряемые величины представляются как функции так называемых «амплитуд дозного поля», определяемых из решения системы уравнений. «Амплитуды дозного поля» зависят от координаты *z* в водном фантоме, где *z* — ось направления пучка. После определения амплитуд из системы описанных уравнений, расчетные значения применяются для быстрого предсказания измеряемых характеристик дозного распределения. Сочетание режимов работы адаптивного электронного тракта, самостоятельно, без участия оператора, проводящего эксперимент по калибровке ускорителя и определяющего экспериментально–измеряемые характеристики дозного распределения, позволяет в режиме on–line подготовить терапевтический ускоритель «Прометеус» к проведению сеанса с пациентом.

Ключевые слова: режим бининга, адаптивный электронный тракт, водный фантом, пики Брэгга, детектор телевизионного типа, аналитическое описание пика Брэгга, «амплитуды дозного поля»

Введение

На протяжении последних лет «карандашные» протонные пучки все шире применяются для проведения медико-биологических исследований, а также в клинической практике. Особенно повышается интерес радиобиологов и радиологов-клиницистов к протонному ускорителю «Прометеус» за его малогабаритность, небольшую стоимость и перспективы широкого внедрения в клиническую практику.

Сиксин Виктор Васильевич§ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, antktech@yandex.ru

§ Автор для переписки

За последние несколько лет был разработан и внедрен на ускорителе «Прометеус» в ФТЦ ФИАН принципиально новый детектор телевизионного типа (**ДТеТ**), который калибрует ускоритель и измеряет дозные распределения в имитаторе пациента — водном фантоме.

В работах [1, 2] было осуществлено уверенное наблюдение энерговыделения протонного пучка в водном фантоме ДТеТ — в диапазоне энергий от 30 до 260 МэВ — позволяющие быстро определять основные дозовые характеристики протонного пучка. Это стало возможным после разработки высокочувствительного электронного тракта детектора ДТеТ. Для наблюдения светового сигнала от водного фантома требовалась чувствительность детектора ДТеТ на уровне $E_{\Pi OP} = (1,0\div3,0)\cdot10^{-5}$ лк. Для этого в электронном тракте ДТеТ были применены два специальных режима повышения чувствительности — бининг (объединение пикселей) и суммирование кадров (накопление) [3, 4].

Цель работы — краткое описание основных особенностей электронного тракта детектора ДТеТ, а также описание основных принципов и подходов в аналитическом описании пиков Брэгга и применении «амплитуд дозного поля».

Принцип циклограммы для получения событий экспериментальных кадров с разным временем экспозиции

Кроме применения двух выполненных режимов бининга и суммирования кадров [3, 4] был применен особый режим электронного тракта детектора ДТеТ по включению событий для обработки с разной «выдержкой кадров» (разное время накопления). Для этого подбиралась разная временная длительность «фаз» между импульсом ускорителя и «основным кадром» с достоверно известным суммарным временем накопления 0,32 с (16 кадров со временем накопления 0,02 с складываются в один кадр).

Отметим, что изменения суммарного времени накопления при малых яркостях не происходит, так как автоматический механизм адаптации электронного тракта детектора ДТеТ не реагирует на малые колебания яркостей (и событие данного кадра регистрируется, как только часть импульса от ускорителя). То есть этот режим «включения разных экспозиций» работает как электронная схема дискриминации событий по режиму отбора кадров с нужной длительностью по времени экспозиции.

Включение кадров с нужной длительностью по временам экспозиции (с меньшими временами накопления) получают из-за специального временного смещения «основного кадра» длительностью 0,32 с и импульса от ускорителя длительностью 0,3 с, а также наличия интервала между импульсами ускорителя, равного 2000 мс (2 с).

На рис. 1 показана циклограмма по длительности первых 17-ти кадров и импульсы ускорителя с соответствующей длительностью (по 0,3 с каждый, соответственно) и интервалами 2000 мс (2 с).

В соответствии с циклограммой начало первого кадра видеозаписи К1 совпадает с началом первого импульса ускорителя (Имп. 1), т. е. здесь фиксируется полная длительность первого импульса. Из-за разницы в длительности импульса и длительности кадра в 0,02 с (0,30—0,32), второй импульс (Имп. 2) попадает на два кадра — К8 и К9, причем кадр К8 зафиксирует часть второго импульса, равную по длительности 0,26 с, а К9 зафиксирует оставшуюся часть импульса, равную по длительности 0,04 с. Соответственно третий импульс (Имп. 3) попадет на кадр К15 и К16, причем кадр К15 зафиксирует часть третьего импульса, равную по длительности 0,2 с, а К16 зафиксирует оставшуюся часть третьего импульса, равную по длительности 0,1 с. Последующие кадры будут фиксировать как полный соответствующий импульс, так и части последующих импульсов, кратные по длительности 0,02 с (разнице времен длительности кадра и импульса 0,30-0,32).



Рис. 1. Циклограмма работы электронного тракта телевизионного канала и подачи импульсов от ускорителя Fig. 1. The cycle diagram of the electronic path of the television channel and the supply of pulses from the accelerator



Рис. 2. События зарегистрированные детектором ДТеТ для режима «включения разных экспозиций» при энергии пучка ускорителя «Прометеус» 100 МэВ

Fig. 2. Events recorded by the TTD detector for the «inclusion of different exposures» mode at a beam energy of the Prometeus accelerator of 100 MeV

На рис. 2 [1, 2] приведены события зарегистрированные детектором ДТеТ для режима «включения разных экспозиций». Все события зарегистрированные на рис. 2 принадлежат к энергии пучка протонов 100 МэВ. На самом нижнем кадре включена максимальная экспозиция кадра равная 0,32 с, при этом зарегистрирован весь импульс от ускорителя равный 0,3 с. Следующие четыре события (соответственно — снизу вверх) соответствуют временам экспозиции — 0,1, 0,06, 0,04 и 0,02 с. Мы видим на рис. 2 на кадрах событий уменьшение яркости и измеряемой ширины поперечного профиля энерговыделения (пика Брэгга) — измеряемая форма этих профилей хорошо согласуется с расчетами программой FLUKA [6, 7]. По этим расчетам и экспериментально измеренным профилям в конце статьи обсуждается — способ определения, так называемых «амплитуд дозного поля» — определив которые, можно быстро считать основные клинические параметры глубинного профиля пика Брэгга.

Аналитическая модель для описания пика Брэгга

Одним из первых авторов, которые описали аналитически модифицированную кривую пика Брэгга была работа 1996 г. Томаса Бортфильда [9], где он так называемым методом свертки описал модифицированный пик Брэгга. Работа описанная здесь отличается от работы [9] и похожа только тем, что в настоящей работе используются в аналитической формуле функции параболического цилиндра. При создании вычислителя для нового типа детектора ДТеТ — телевизионного типа [1, 2], разработана математическая модель с аналитическим представлением кривой Брегга [8], которая основывается на экспериментально полученных результатах при энергиях протонного пучка от 60 до 150 МэВ. Совершенствование протонного варианта детектора ДТеТ позволило провести эксперименты в более широком диапазоне терапевтических энергий — от 30 до 260 МэВ, что обеспечило перекрытие терапевтического диапазона энергий ускорителя «Прометеус».

В данной работе используется аналитическая формула из работы [8], с помощью которой описываются дополнительные данные эксперимента [2], полученные в декабрьском сеансе 2018 г. на ускорителе «Прометеус» в терапевтическом диапазоне 200 м- В

энергий от 30 до 260 МэВ.

Выведенная ранее [8] аналитическая формула позволяет по величине *z*, измеренной детектором телевизионного типа, вычислить поглощенную дозу (в опорной точке *z* в светящемся пике Брегга):

$$DOZA(z) = K_1 e^{-39,0625(R_0 - z)^2} [K_2 D_{-1,565}(-12,5(R_0 - z)) + 140,75 D_{-0.565}(-12,5(R_0 - z))],$$
(1)

где K_1 и K_2 — константы; R_0 — параметр при заданной начальной энергии E_0 налетающего протона [10]; z — точка (текущая глубина) в водном фантоме, измеренная детектором; $D_{-1,565}$, $D_{-0,565}$ — функции параболического цилиндра.

Основным механизмом здесь является функция параболического цилиндра $D_{-0,565}$ и $D_{-1,565}$, два члена которой (как разные амплитуды) позволяют правильно описать кривые Брегга как DOZA(z).

Совершенствование математической модели заключалось в подборе новых коэффициентов в формуле (1) и параметра R_0 , при которых удалось получить удовлетворительное описание пиков Брегга в расширенном интервале энергий от 30 до 250 МэВ.

В таблице приведены результаты работ по определению коэффициентов K_1, K_2 и параметра R_0 для значений энергий в диапазоне 30—250 МэВ.

В диапазоне энергий 30—150 МэВ графическое представление пиков Брегга показано на рис. 3 для энергий 30, 40, 50, 60, 70, 100 и 150 МэВ. Константы и параметры аналитического выражения (1) [Constants and parameters of the analytical expression (1)]

Энергия,			
MəB	K_1	K_2	<i>R</i> ₀ , см
30	0,03086760	2,897270	0,90400
40	0,03535980	1,791470	1,51560
50	0,02804338	1,256150	2,25375
60	0,01850970	0,952300	3,11480
70	0,02287800	0,162501	4,09400
100	0,01537850	0,478279	7,71000
150	0,01130440	0,314271	15,7512
190	0,00840787	0,261445	23,7178
195	0,00832406	0,256905	24,7956
200	0,00805753	0,252682	25,8900
210	0,00771640	0,245074	28,1265
220	0,00703310	0,238424	30,4236
230	0,00654000	0,232577	32,7772
240	0,00624430	0,227408	35,1836
250	0,00586959	0,222815	37,6387



- Рис. 3. Кривые пиков Брэгга, определенные по формуле (1) для энергий: 1 — 30 МэВ; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60; 5 — 70; 6 — 100;
- 7 150
 Fig. 3. Bragg peak curves determined by formula (1) for energies: (1) 30, (2) 40, (3) 50, (4) 60, (5) 70, (6) 100, and (7) 150 MeV

Далее, используя результаты расчета по формуле (1), вычислялась доза в водном фантоме в максимуме пика Брегга в сГр на один падающий протон. При известном значении количества падающих протонов за импульс, полученном по интерфейсу связи от ускорителя, вычислитель ДТеТ осуществляет умножение и определение величины выделенной дозы.

Аппроксимация дозы полиномом 5-й степени, с учетом новых значений энергий для диапазона энергий 30—150 МэВ была проведена статистическая обработка нелинейным методом наименьших квадратов и определены параметры полинома 5-й степени. Получено новое уравнение:

$$DOZA(z) =$$
= 13,14007 - 4,82709z + 1,07325z² - 0,121409z³ +
+ 0,00658z⁴ - 0,000136z⁵, (2)

На рис. 4 приведены новые точки в диапазоне энергий 30—150 МэВ, определенные из формулы (1), и аппроксимирующая кривая, определяемая формулой (2).



Рис. 4. Аппроксимирующая кривая по формуле (2) и точки, определенные по формуле (1) для энергий 30—150 МэВ Fig. 4. The approximating curve by formula (2) and the points determined by formula (1) for energies of 30—150 MeV

Формула (2) DOZA(*z*) выведенная для практических значений применяемых интенсивностей, позволяет осуществлять конечные дозовые расчеты непосредственно вычислителем детектора в диапазоне энергий 30—150 МэВ. Аналогично описанному выше способу была получена формула (3) для вычисления DOZA(*z*) в интервале импульсов 150—250 МэВ.

$$DOZA(z) = = -0.13823 + 0.74755z - 0.06985z^{2} + 0.0028198z^{3} - - 0.000054026z^{4} + 4.0067 \cdot 10^{-7}z^{5},$$
(3)

Методы облучения протонами

Методы формирования пучка протонов для клинического применения можно разделить на пассивное рассеяние и сканирование «карандашным пучком».

Ускорители типа циклотрон и синхроциклотрон выводят пучки протонов с фиксированной максимальной энергией и для изменения энергии протонов в пределах 70—250 МэВ необходимо вводить систему выбора энергии. Это решается с помощью клиньев из углеродосодержащего материала, вводимых механическим способом на пути движения выведенного из ускорителя пучка. Механизм перемещения клиньев изменяет пробег протонов в тканеэквивалентной мишени с шагом 5 мм пробега за 0,05 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

После взаимодействия с клиньями энергетический спектр пучка протонов изменяется и, для выбора нужной энергии протонов, на пути пучка устанавливают поворотный магнит, который направляет протоны с разными энергиями под разными углами. Чтобы убрать вторичные частицы, устанавливают коллиматор, пропускающий протоны с заданной энергией. Технически деградаторы (оборудование для изменения энергии пучка) являются сложными механическими устройствами повышающими стоимость конечного оборудования. До мишени доходит только незначительная часть пучка, а остальная часть протонов преобразуется во вторичное излучение, в основном в потоки вторичных нейтронов, которые могут привести к отрицательным эффектам при сеансах протонной терапии по такой технологии. Вопрос выхода мощности потоков вторичных нейтронов и гамма-излучения, подробно изучались автором на ускорителе «Прометеус». Но интенсивность пучка на «Прометеусе» равна не более 10⁹ протонов за импульс. А циклотроны и мощные линейные ускорители типа ИЯИ РАН (г. Троицк), где так же применяется деградаторы пучка — не позволяют проводить конформное (без большого фона вторичных нейтронов и гамма-квантов) облучение мишени. Этот вопрос по влиянию мощного потока вторичных нейтронов в методе деградатора изучался слабо. Поэтому за деградатором приходится существенно усиливать биологическую защиту и повышать требования к надежности установленного в этой зоне оборудования. Это приводит также к увеличению стоимости оборудования и увеличивает риски появления вторичных эффектов при практическом применению данного метода пассивного облучения в практической протонной терапии.

Второй метод, который применяется на ускорителе «Прометеус» — это метод активного сканирования «карандашным» пучком. В этом способе, реализующим импульсное сканирование пучком мишени, проявляется методика состоящая в применении для облучения опухоли тонкого («карандашного») пучка с диаметром 3—5 мм. Объем опухоли при это разбивается на срезы, как при компьютерной томографии. Энергия пучка изменяется при переходе от среза к срезу. Сканирование на срезе может осуществляться в трех режимах:

точечное — при переходе от воксела к вокселу среза пучок выключается [11] (воксел от англ. volumetric pixel — элементарный объем, аналог двухмерных пикселей для трехмерного пространства);

 – растровое — переход пучка происходит непрерывно, а формирование дозы регулируется скоростью перемещения пучка;

 непрерывное сканирование с переменной интенсивностью, — растровое сканирование с моделированием интенсивности пучка. Из-за отсутствия рассеивающей системы деградатора «карандашный» пучок ускорителя «Прометеус» используется более эффективно. Кроме того нет потока вторичных частиц, рожденных в материале гребенчатого фильтра и потерь энергии в нем и в элементах рассеивающей системы, что на несколько порядков снижает вторичное излучение разрушающее электронные узлы оборудования. Метод «карандашного» пучка существенно повышает конформность (точность подведения дозы к мишени при одновременном сильном снижении фона вторичных частиц) проведения сеансов протонной терапии.

В теоретических работах [11—19] рассмотрены методы облучения в протонной терапии, а так же модели распределения дозных полей в тканеэквивалентных фантомах.

Возможность создания математической модели, описывающей с помощью амплитуд основные дозовые характеристики клинического протонного пучка ускорителя «Прометеус»

Из определенных в предыдущем разделе из таблицы и формулы (1) параметров можно построить кривую пика Брэгга для импульса 100 МэВ, которая приведена на рис. 5 и 6. Введем определение дозовых параметров применяемых в клинической протонной терапии для пика Брэгга: d20, d50, d80, d90 — уровни 20, 50, 80 и 90 % дозы в дистальной (правой части пика) части пика Брэгга изображенного на рис. 5.

В нашем экспериментальном опыте измеряемыми величинами являются четыре дозы:

– DOZA(z)d90 — кривая дозы от текущего значения координаты z по глубине на уровне 90 %



Рис. 5. Кривая пика Брэгга, определенная по формуле (1) для энергии 100 МэВ с приведением дозовых параметров d20, d50, d80 и d90

Fig. 5. The Bragg peak curve defined by formula (1) for an energy of 100 MeV with dose parameters d20, d50, d80 and d90



Рис. 6. Кривая пика Брэгга, определенная по формуле (1) для энергии 100 МэВ. Точки — экспериментальные точки из таблиц Janni [10], которые совпадают с расчетами программой FLUKA [6, 7]. Кривая — расчет по формуле (1)

Fig. 6. The Bragg peak curve defined by formula (1) for an energy of 100 MeV.
Points are experimental points from the Janni tables [10], which coincide with calculations by the FLUKA program [6, 7]. Curve calculation by the formula (1)

от максимального значения вычисляемого по формуле (1);

– DOZA(z)d80 — кривая дозы от текущего значения координаты z по глубине на уровне 80 % от максимального значения вычисляемого по формуле (1);

– DOZA(z)d50 — кривая дозы от текущего значения координаты z по глубине на уровне 50 % от максимального значения вычисляемого по формуле (1);

– DOZA(z)d20 — кривая дозы от текущего значения координаты z по глубине на уровне 20 % от максимального значения вычисляемого по формуле (1).

В работах по «амплитудному анализу» или так называемому «полному опыту», автором был впервые применен данный математический подход [20, 21]. Повторяем этот математический прием. Четыре дозы, которые можно измерить экспериментально, представляются в виде выражения повторяющего формулу (1), но вместо функций параболического цилиндра $D_{-1,565}$ и $D_{-0,565}$ подставляем амплитуды F_{\pm} и F_{++} . В итоге получаем систему из четырех уравнений, где амплитуды комплексные величины:

$$\begin{aligned} \text{DOZA}(z)d90 &= \\ &= K_{11}e^{-a_1(R_0 - z)^2}[K_{12}F_{\pm}(-a_2(R_0 - z)) + \\ &+ a_3F_{++}(-a_2(R_0 - z))], \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} \text{DOZA}(z)d80 &= \\ &= K_{21}e^{-b_1(R_0 - z)^2}[K_{22}F_{\pm}(-b_2(R_0 - z)) + \\ &+ b_3F_{++}(-b_2(R_0 - z))], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{DOZA}(z)d50 = \\ &= K_{31}e^{-c_1(R_0 - z)^2}[K_{32}F_{\pm}(-c_2(R_0 - z)) + \\ &+ c_3F_{++}(-c_2(R_0 - z))], \end{aligned}$$

$$\begin{split} & \text{DOZA}(z)d20 = \\ &= K_{41}e^{-d_1(R_0-z)^2}[K_{42}F_{\pm}(-d_2(R_0-z)) + \\ &+ d_3F_{++}(-d_2(R_0-z))], \end{split}$$

где $K_{11}, K_{12}, K_{21}, K_{22}, K_{31}, K_{32}, K_{41}, K_{42}$ — константы, которые определяются при фитировании экспериментальных данных; R_0 — параметр при заданной начальной энергии Е₀ налетающего протона [10]; z — точка (текущая глубина) в водном фантоме, измеренная детектором; a_1 , a_2 , a_3 , b_1 , b_2 , b_3 , c_1 , c_2 , c₃, d₁, d₂, d₃ — параметры, которые определяются при фитировании экспериментальных данных; *F*₊ и F_{++} — это амплитуды введенные в эти четыре уравнения (амплитуды являются комплексными величинами), и в дальнейшем их называем «амплитудами дозного поля»; DOZA(z)d90 — доза от координаты z по глубине на уровне 90 %; DOZA(z)d80— доза от координаты z по глубине на уровне 80 %; DOZA(*z*)*d*50 — доза от координаты *z* по глубине на уровне 50 %; DOZA(*z*)*d*20 — доза от координаты *z* по глубине на уровне 20 %.

«Полный опыт» заключается в следующем в левой части мы имеем известные четыре измеряемые величины для всего интервала z. Решая систему из четырех уравнений с четырьмя неизвестными, мы определим реальные и мнимые части этих двух амплитуд F_{++} и F_{\pm} для всего интервала измеряемых величин z. Фазы амплитуд F_{++} и F_{\pm} должны отличаться.

Решив эту систему уравнений, можно будет определить эти амплитуды. В дальнейшем с помощью этих амплитуд, можно будет описывать глубинное распределение от *z* поглощенной дозы в тканеэквивалентном водном фантоме. Это позволит определять основные клинические параметры модифицированного пика Брэгга.

Заключение

Рассмотрен алгоритм и особенности работа электронного тракта детектора ДТеТ. В статье приведены оригинальные экспериментальные результаты полученные на ускорителе «Прометеус» (г. Протвино), где детектор ДТеТ осуществил уверенное наблюдение энерговыделения протонного пучка в водном фантоме — в диапазоне энергий от 30 до 260 МэВ, что позволило быстро определять основные дозовые характеристики протонного пучка.

Разработана новая аналитическая модель с применением функций параболического цилиндра, которая с точностью соответствующей рекомендациям МАГАТЭ [5] и описывающая дозное распределение в водном фантоме в интервале энергий

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

от 30 до 250 МэВ. Сделано предположение о возможности применения математического приема разработанного автором при изучении поляризационных параметров на ускорителе в ИФВЭ (г. Протвино), по так называемому «полному опыту». Данный метод перенесен зеркально на проблему измерения и теоретического предсказания дозных профилей в водном фантоме. Первая модель разработанная автором — хорошо описывает кривую Брэгга в области максимального энерговыделения в пике Брэгга для всего терапевтического диапазона энергий от 30 до 250 МэВ. Вторая математическая модель, после определения «амплитуд дозного поля» позволит вычислять модифицированные кривые Брэгга необходимые для подготовки сеанса лучевой терапии. Данный метод позволяет быстро в режиме on-line вычислять дозные распределений с учетом геометрических параметров терапевтического сеанса.

Библиографический список

1. Сиксин В. В. Пути совершенствования детектора ДТеТ // Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН. 2018. Т. 45, № 12. С. 78—82.

2. Сиксин В. В. Измерение профилей пиков Брэгга детектором ДТеТ // Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН. 2019. Т. 46, № 2. С. 47—52.

3. Хромов Л. И., Лебедев Н. В., Цыцулин А. К., Куликов А. Н. Твердотельное телевидение. Телевизионные системы с переменными параметрами на ПЗС и микропроцессорах. М.: Радио и связь, 1986. 183 с.

4. Пат. 2654838 (РФ). Способ измерения энерговыделения от ионизирующих излучений / В. В. Сиксин, 2018.

5. Международные практические рекомендации по дозиметрии, основанные на эталонах единицы поглощенной дозы в воде. При поддержке IAEA, WHO, PAHO и ESTRO // Серия технических докладов № 398. Вена: Международное areнтство по Атомной энергии, 2004. URL: https://www-pub.iaea.org/mtcd/ publications/pdf/trs398r_web.pdf

6. Официальный сайт пакета FLUKA. URL: http://www. fluka.org

7. Ferrari A., Sala P. R., Fassò A., Ranft J. FLUKA: a multi– particle transport code // CERN-2005-10(2005), INFN/TC 05/11, SLAC-R-773. 8. Гринкевич А. В., Сиксин В. В. Аналитическое представление кривой Брэгга для работы с детектором телевизионного типа на радиотерапевтическом ускорителе // Медицинская физика. 2018. № 2. С. 39—42.

9. Bortfeld T., Schlegel W. An analytical approximation of depth — dose distributions for therapeutic proton beams // Phys. Med. Biol. 1996. V. 41, N 8. P. 1331—1339. DOI: 10.1088/0031-9155/41/8/006

10. Janni J. F. Energy loss, range, path length, time–of–flight, straggling, multiple scattering, and nuclear interaction probability // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1982. V. 27, Iss. 2–3. P. 147—339. DOI: 10.1016/0092-640X(82)90004-3

11. Черняев А. П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом. М.: Физматлит, 2004. 152 с.

12. Ломанов М. Ф. Физические аспекты применения пучков протонов с энергией 50—250 МэВ в медико-биологических исследованиях. Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИТЭФ, 1984. 301 с.

 Хорошков В. С. Протонный медико-биологический пучок синхротона ИТЭФ. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М.: ИТЭФ, 1970. 20 с.

14. Ломанов М. Ф. О возможности релятивистского возрастания биологической эффективности // Вопросы микродозиметрии. Тр. 1 Всесоюзного совещания по микродозиметрии. М.: Атомиздат, 1973. Вып. 1. С. 107—112.

15. Брилль О. Д., Вихров А. И., Городков С. С. и др. Ядерные взаимодействия в защите космических кораблей. М.: Атомиздат, 1968. 264 с.

16. Ломанов М. Ф., Резник Б. И., Шимчук Г. Г., Яковлев Р. М. В кн: Вопросы микродозиметрии / под ред. В. И. Иванова. М.: Атомиздат, 1974. Вып. 2. С. 64—67.

17. Лосев Д. В., Ломанов М. Ф., Черняев А. П. Аналитический расчет модифицированной кривой Брэгга: препринт НИИЯФ МГУ, 2003–16/729.

18. Rintaro Fujimoto, Tsuneya Kurihara, Yoshihiko Nagamine. GPU-based fast pencil beam algorithm for proton therapy // Phys. Med. Biol. 2011. V. 56, N 5. P. 1319—1328. DOI: 10.1088/0031-9155/56/5/006

19. Egashira Y., Nishio T., Hotta K., Kohno R., Uesaka M. Application of the pencil–beam redefinition algorithm in heterogeneous media for proton beam therapy // Phys. Med. Biol. 2013. V. 58, N 4. P. 1169—1184. DOI: 10.1088/0031-9155/58/4/1169

20. Апокин В. Д., Васильев А. Н., Матуленко Ю. А., Мещанин А. П., Нурушев С. Б., Сиксин В. В., Соловьянов В. Л., Соловьев Л. Ф. Спиральные амплитуды пион–нуклонного рассеяния в интервале 0,05—0,7 (ГэВ/с)² при импульсе 40 ГэВ/с // Ядерная физика. 1983. Т. 38. С. 956.

21. Сиксин В. В. Анализ амплитуд пион-нуклонного рассеяния при импульсе 40 ГэВ/с: препринт ИФВЭ ОНФ 87-64. Протвино, 1987.

Автор выражает благодарность В. Е. Балакину за возможность испытаний электронного тракта рабочего варианта ДТеТ в сеансе 7 декабря 2018 г. на ускорителе «Прометеус».

Статья поступила в редакцию 27 июля 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering.* 2019, vol. 22, no. 1, pp. 45—52. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-45-52

Algorithm of the electronic path of the TTD detector and theoretical models for the description of the modified Bragg curve

V. V. Siksin^{1,§}

¹ Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 53 Leninsky Prospekt, Moscow 119333, Russia

Abstract. The features of the development of the electronic path of the TV channel of the television type detector (TTD) are considered. It is noted that the mode of binning (addition of pixels) is the most difficult in technical implementation. Calculations are made to improve the mathematical model for the computer detector television type. The parameters of the analytical formula valid for proton energies from 30 to 250 MeV, based on the combination of functions of the parabolic

cylinder, consistent with numerical methods and new experimental data, are determined. A list of theoretical papers describing the modified Bragg curve is given.

Offers the possibility of a new approach to the description of dose field Bragg peak consisting in the application of the socalled «full experience» when the experimentally measured characteristics of the dose distribution of a system of equations in which the measured values are presented as a function of the so-called «amplitude dose field». The «amplitude dose field» are determined from the solution of this system of equations. The «amplitude dose field» depend on the *z* coordinates in the water phantom where, the *z*-axis of the beam direction and after determining the amplitudes from the system of equations described–certain amplitudes are used to quickly predict the measured characteristics of the dose distribution. The combination of the adaptive electronic pathway working independently without the participation of the operator during the experiment on the calibration of the accelerator and in determining the experimentally measured characteristics of the dose distribution, allows on–line to prepare the therapeutic accelerator «Prometheus» for a session with the patient.

Keywords: binning mode, adaptive electronic path, water phantom, Bragg peaks, television type detector, analytical description of Bragg peak, «dose field amplitudes»

References

1. Siksin V. V. Ways to improve the TTD. Bulletin of the Lebedev Physics Institute, 2018, vol. 45, no. 12, pp. 78—82. (In Russ.)

2. Siksin V. V. Measurement of the Bragg peak profiles by the TTD. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2019, vol. 46, no. 2. pp. 47—52. (In Russ.)

3. Khromov L. I., Lebedev N. V., Tsytsulin A. K., Kulikov A. N. Tverdotel'noe televidenie. Televizionnye sistemy s peremennymi parametrami na PZS i mikroprotsessorakh [Solid State Television. Television systems with variable parameters on CCD and microprocessors]. Moscow: Radio i svyaz', 1986, 183 p. (In Russ.)

4. Patent 2654838 (RF). Sposob izmereniya energovydeleniya ot ioniziruyushchikh izluchenii [Method of energy formation measuring from ionizing radiations]. V. V. Siksin, 2018. (In Russ.)

5. Mezhdunarodnye prakticheskie rekomendatsii po dozimetrii, osnovannye na etalonakh edinitsy pogloshchennoi dozy v vode [International practical recommendations on dosimetry based on standards for absorbed dose units in water. With support from IAEA, WHO, PAHO and ESTRO]. Technical Report Series No. 398. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2004. (In Russ.). URL: https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/trs398r_web. pdf

6. FLUKA. URL: http://www.fluka.org

7. Ferrari A., Sala P. R., Fassò A., Ranft J. FLUKA: a multi– particle transport code. CERN–2005–10(2005), INFN/TC 05/11, SLAC–R–773.

8. Grinkevich A. V., Siksin V. V. An analytical approximation of the Bragg curve for working the detector television type of the radiotherapeutic accelerator. *Meditsinskaya fizika*, 2018, no. 2, pp. 39—42. (In Russ.)

9. Bortfeld T., Schlegel W. An analytical approximation of depth — dose distributions for therapeutic proton beams. *Phys. Med. Biol.*, 1996, vol. 41, no. 8, pp. 1331—1339. DOI: 10.1088/0031-9155/41/8/006

10. Janni J. F. Energy loss, range, path length, time–of–flight, straggling, multiple scattering, and nuclear interaction probability. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1982, vol. 27, nos. 2–3, pp. 147—339. DOI: 10.1016/0092-640X(82)90004-3

11. Chernyaev A. P. Vzaimodeistvie ioniziruyushchego izlucheniya s veshchestvom [Interaction of ionizing radiation with matter]. Moscow: Fizmatlit, 2004, 152 p. (In Russ.)

12. Lomanov M. F. Fizicheskie aspekty primeneniya puchkov protonov s energie
i $50{-}250~MeV$ v mediko-biologicheskikh issle-

Information about author:

Viktor V. Siksin^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (antktech@yandex.ru)

§ Corresponding author

dovaniyakh [Physical aspects of the use of proton beams with energies of 50—250 MeV in biomedical research]. Diss. Dr. Sci. (Phys.–Math.). Moscow: ITEF, 1984, 301 p. (In Russ.)

13. Khoroshkov V.C. Protonnyi mediko-biologicheskii puchok sinkhrotona ITEF [Proton biomedical beam of the ITEP synchroton]. Summary diss. Cand. Sci. (Eng.). Moscow: ITEF, 1970, 20 p. (In Russ.)

14. Lomanov M. F. On the possibility of a relativistic increase in biological effectiveness. Voprosy mikrodozimetrii. Tr. 1 Vsesoyuznogo soveshchaniya po mikrodozimetrii = Questions of microdosimetry. Proceedings of the 1st All–Union Conference on Microdosimetry. Moscow: Atomizdat, 1973, no. 1, pp. 107—112. (In Russ.)

15. Brill O. D., Vikhrov A. I., Gorodkov S. C. and other. Yadernye vzaimodeistviya v zashchite kosmicheskikh korablei [Nuclear interactions in the protection of space ships]. Moscow: Atomizdat, 1968. 264 c. (In Russ.)

16. Lomanov M. F., Reznik B. I., Shimchuk G. G., Yakovlev R. M. V kn: Voprosy mikrodozimetrii [In: Questions of microdosimetry]. Moscow: Atomizdat, 1974, no. 2, pp. 64—67. (In Russ.)

17. Losev D. V., Lomanov M. F., Chernyaev A. P. Analiticheskii raschet modifitsirovannoi krivoi Bregga [Analytical calculation of the modified Bragg curve]. Preprint NIIYaF MGU, 2003–16/729. (In Russ.)

18. Rintaro Fujimoto, Tsuneya Kurihara, Yoshihiko Nagamine. GPU-based fast pencil beam algorithm for proton therapy. *Phys. Med. Biol.*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 1319—1328. DOI: 10.1088/0031-9155/56/5/006

19. Egashira Y., Nishio T., Hotta K., Kohno R., Uesaka M. Application of the pencil–beam redefinition algorithm in heterogeneous media for proton beam therapy. *Phys. Med. Biol.*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 1169—1184. DOI: 10.1088/0031–9155/58/4/1169

20. Apokin V. D., Vasil'ev A. N., Matulenko Yu. A., Meshchanin A. P., Nurushev S. B., Siksin V. V., Solov'yanov V. L., Solov'ev L. F. Spiral amplitudes pion –nucleon scattering in the range of 0.05—0.7 (GeV/s²) at a pulse of 40 GeV/s. *Physics of Atomic Nuclei* = Yadernaya fizika, 1983, vol. 38, pp. 956. (In Russ.)

21. Siksin V. V. Analiz amplitud pion–nuklonnogo rasseyaniya pri impul'se 40 GeV/s [Analysis of the amplitudes of pion–nucleon scattering at a pulse of 40 GeV/s]. Preprint IFVE ONF 87–64. Protvino, 1987. (In Russ.)

Acknowledgment: The author is grateful to V. E. Balakin for the opportunity to test the electronic path of the working version of TTD in the session on December 7, 2018 at the Prometeus accelerator.

Received July 15, 2019

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 1. С. 53—66. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-53-66

УДК 544.72+546.02

Структура и газочувствительные свойства оксидных композиций WO₃—In₂O₃ и WO₃—CO₃O₄

© 2019 г. Ю. С. Гайдук^{1,§}, А. А. Хорт², М. А. Моховиков¹, А. А. Савицкий¹

¹ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь

² Институт тепло– и массообмена им А. В. Лыкова Национальной Академии наук Беларуси, ул. П. Бровки, д. 15, Минск, 220072, Беларусь

Аннотация. Создание оксидных композиций является одним из перспективных способов увеличения чувствительности и селективности полупроводниковых газовых сенсоров на основе SnO₂, In₂O₃, WO₃ и других оксидов. Исследовали нанокристаллические оксид вольфрама (WO₃), оксид индия (In₂O₃), оксид кобальта (Co₃O₄) и смешанные композиты с различными соотношениями WO₃—In₂O₃ и WO₃—Co₃O₄, полученные золь-гель методом после прокаливания ксерогелей при 400—600 °C. Морфологию, фазовый состав и особенности структуры полученных материалов изучали методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Установлена возможность получения стабильной микроструктуры в наногетерогенных композициях WO₃—In₂O₃, WO₃—Co₃O₄. Рост размера зерен WO₃ и In₂O₃, WO₃ и Co₃O₄ при термической обработке в смешанных композициях замедляется по сравнению с индивидуальными оксидами. Рост газовой чувствительности композиций по сравнению с исходными оксидами может быть объяснен снижением размеров кристаллитов и увеличением удельной поверхности, а также зависимостью поверхностного состояния зерен от состава композиции. Наиболее высокий сенсорный отклик к диоксиду азота в обеих композициях лежит в интервале 130—150 °C, к оксиду углерода — выше 230 °C. Изготовлены маломощные планарные сенсоры диоксида азота с чувствительностью << 1 ppm и потребляемой мощностью ≤ 85 мВт.

Ключевые слова: оксид вольфрама, оксид индия, оксид кобальта, полупроводниковый газовый сенсор

Введение

Создание оксидных композиций является одним из перспективных способов увеличения чувствительности и селективности полупроводниковых газовых сенсоров на основе SnO₂, In₂O₃, WO₃ и других оксидов [1]. Ранее в работах [2—5] исследовалась структура и морфология оксидных композиций WO_3 —In₂O₃, WO_3 —Co₃O₄, полученных золь-гель методом. В системе WO₃—In₂O₃ отжиг ксерогеля при 400 и 600 °C (в течение 2 ч) приводил к образованию гетерогенного двухфазного материала, состоящего из моноклинной фазы WO₃ и кубической фазы In₂O₃. Отжиг при 800—850 °С сопровождался синтезом соединения In₂(WO₄)₃ [2]. В системе WO₃—Co₃O₄ отжиг при 400 °C (2 ч) приводил к формированию гетерогенного двухфазного материала, состоящего из моноклинной фазы WO3 и кубической фазы Со₃О₄, а при 600—650 °С происходил синтез соединения CoWO₄ [3]. Исследования выполняли методами термогравиметрии (ТГА), дифференциальнотермического анализа (ДТА), инфракрасной (ИК) спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и низкотемпературной адсорбции азота. Обнаружено увеличение газовой чувствительности композиций WO₃—In₂O₃ и WO₃—Ga₂O₃ к газам восстановитель-

Гайдук Юлиан Станиславович^{1,§} — научный сотрудник, e-mail: j_hajduk@bk.ru; Хорт Александр Александрович² — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, e-mail: khort.alexander@ gmail.com; Моховиков Максим Александрович¹ — младший научный сотрудник, e-mail: m.mohovikov@gmail.com; Савицкий Александр Александрович¹ — канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии, e-mail: asavitsky@yandex.ru

[§] Автор для переписки

ной (CO) и окислительной (NO₂) природы, что было связано с выраженным структурным разупорядочением и снижением размеров кристаллитов образцов композиций по сравнению с исходными оксидами, а также увеличением удельной поверхности. Экспериментально установлено, что соединения $In_2(WO_4)_3$ и CoWO₄ не обладают заметной газоадсорбционной активностью [3, 4].

Ниже рассмотрены результаты изучения структуры и морфологии указанных выше композиций в температурном интервале отжига 200—600 °C и полученные зависимости чувствительности образцов к CO и к NO_2 от состава композиции и температуры.

Образцы и методы исследования

Оксид вольфрама WO_3 получали из 1,23M водного раствора $Na_2WO_3 \cdot 2H_2O$ путем капельного введения в 12M раствор азотной кислоты при постоянным перемешивании, отмывали от примесей электролитов декантацией. Оксид индия In_2O_3 получали из 0,78M водных растворов $In(NO_3)_3 \cdot 4,5H_2O$ путем добавления 9,24M водного раствора аммиака. Аналогично, оксид кобальта Co_3O_4 получали из 2,3M водных растворов $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ путем добавления 9,24M водного раствора аммиака.

Образцы для физико-химических исследований получали путем сушки приготовленных ранее золей при комнатной температуре, последующего смешивания образующихся ксерогелей в различных массовых соотношениях и термической обработке полученных таким образом композиций в интервале температур 200—600 °C в течение 2 ч на воздухе. Электрическое сопротивление в режиме нагрева и охлаждения измеряли цифровым мультиметром В7-40, температуру контролировали хромельалюмелевой термопарой, закрепленной непосредственно вблизи образца.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН–3 (Со K_{α} –излучение). Размеры областей когерентного рассеяния **(ОКР)**, соответствующие физическим размерам кристаллитов в поликристаллических образцах, определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера) по формуле

$$D = \frac{0.9\lambda}{b\cos\theta},\tag{1}$$

где λ — длина монохроматической волны рентгеновского излучения; *b* — ширина пика на половине высоты линии; θ — угол дифракции [6].

Инфракрасные спектры образцов, высушенных при 20, 300 и 600 °С, снимали с помощью спектрометра AVATAR 330 (ThermoNicolet) в области волновых чисел $v = 400 \div 700$ см⁻¹. Спектры диффузного отражения регистрировали с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance. Порошки ксерогелей, высушенные при 20 °C, исследовали на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter в диапазоне температур 20—600 °C в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 5 К/мин. Масса навески составляла 2,47—2,92 мг.

Изменение микроструктуры образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420.

Метод просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) применяли для изучения размеров и морфологии структуры композиций на микроскопе Hitachi H–800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Подготовку образцов для просмотра в просвечивающем электронном микроскопе и регистрации электронограмм проводили путем отжига при необходимой температуре с последующим диспергированием ультразвуком в водной среде. Суспензию наносили на поливинилформалевые опорные сетки.

Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Клячко—Гурвича [7].

Образцы в виде таблеток (диаметр 10,0 мм, толщина 3,0 мм, масса 0,7—0,8 г) прессовали из предварительно отожженных порошков оксидов (400 °C, 2 ч) с использованием органического связующего (канифоль) на гидравлическом прессе (давление 150 кПа) и спекали на воздухе при 450 °C в течение 5 ч. Для улучшения электрического контакта с обеих сторон образца были нанесены серебряные электроды. Для изготовления двухэлектродных сенсоров слои WO₃ и композиции WO₃—Co₃O₄ осаждали на микропластинах из анодированного алюминия (1,3 × 1,3 мм²) с платиновыми электродами (фотолитография), которые затем отжигали на воздухе при 450 °C в течение 12 ч.

Сенсорный отклик S (в отн. ед.) определяли по формуле

$$S = R_{\rm a}/R_{\rm og},$$

где $R_{\rm a}$ и $R_{\rm og}$ — электрическое сопротивление таблетки или сенсора на воздухе и при воздействии ${\rm NO}_2$ в качестве газа-окислителя соответственно, или по формуле

$$S = R_{\rm rg}/R_{\rm a},$$

где R_a и R_{rg} — электрические сопротивления на воздухе и при воздействии СО в качестве газавосстановителя соответственно. При исследовании газочувствительных свойств использовали поверочные газовые смеси, содержащие оксид углерода (производство ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»). При исследовании газовой чувствительности композиций к диоксиду азота в виде газопроницаемых таблеток газовые смеси готовили согласно методу, предложенному в работе [8].

Результаты и их обсуждение

Ксерогель, полученный из вольфрамата натрия, представлял собой гидратированную вольфрамовую кислоту $H_2WO_4 \cdot H_2O$ (PDF 87–2404), которая при отжиге теряла воду и кристаллизовалась в виде моноклинной структурной модификации WO₃ (PDF 43–1035). Отжиг ксерогеля вольфрамовой кислоты на воздухе в течение 2 ч в интервале температур 300—900 °C приводил к образованию оксида вольфрама. Размер ОКР увеличивался с повышением температуры отжига и при 200 °C составлял 70 нм, а при 600 °C — 100 нм. Параметры кристаллический решетки моноклинной структуры WO₃ практически не менялись при отжиге в интервале температур 200—800 °C: $a = 7,299 \div 7,328$ нм, $b = 7,527 \div 7,537$ нм, $c = 7,698 \div 7,732$ нм, $\beta = 90,90 \div 91,40°$.

Ксерогель, полученный из нитрата индия, после сушки при 20 °С представлял собой аморфный In(OH)₃. Из сравнения рентгенограмм порошков, полученных отжигом In(OH)₃ в интервале темпрератур 200—800 °С, установлено, что уже после отжига при 200 °С в течение 2 ч доминирующей фазой являлся In₂O₃. При этом процесс спекания сопровождался ростом размера ОКР, который для для образца, отожженного при 200 °С, составил 10—12 нм, при 300 °С — 20 нм, при 600 °С — 35 нм, а при 850 °С — 50 нм. Параметр *а* элементарной ячейки In_2O_3 не менялся после отжига в интервале температур 200—800 °С и составлял *a* = 1,008÷1,015 нм.

Из сульфата кобальта был получен ксерогель, представлявший собой смесь $Co(OH)_2$ (PDF 45–31) и $Co(OH)_2$ (PDF 2–925). В интервале температур 200—800 °С происходило разложение данных соединений с образованием кубической структуры Co_3O_4 . При этом для образца Co_3O_4 , отожженного при 200 °С, размер ОКР составил 80 нм, при 400 °С — 160 нм, при 600 °С — 250 нм. Параметр а элементарной ячейки Co_3O_4 не менялся после отжига в интервале температур 200—800 °С, и составлял $a = 0,8064 \div 0,8084$ нм.

По данным РФА, порошки ксерогелей WO_3 — In₂O₃ (20 °C) и WO_3 —Co₃O₄ (20 °C), содержащие 5,0, 25,0, 50,0 и 75,0 % (мас.) добавки, являлись рентгеноаморфными. После отжига при 200—450 °C в течение 2 ч образцы композиции WO_3 —Co₃O₄ сохраняли двухфазную структуру [2], отжиг при 600 °C приводил к формированию третьей фазы CoWO₄. Отжиг образцов композиции WO_3 —In₂O₃ при температуре 600 °C (5InW, 25InW, 50InW, 75InW) обуславливал



Рис. 1. Спектры РФА образцов оксидов вольфрама, индия и кобальта, а также их композиций, полученные в различных условиях отжига: *a* — 600 °C, 2 ч; *б* — 400 °C, 2 ч



формирование гетерогенной двухфазной композиции с размерами ОКР ~ 30—35 нм. Отжиг образцов композиции WO₃—Co₃O₄ при температуре 400 °C (5CoW, 25CoW, 50CoW, 75CoW) приводил к формированию гетерогенной двухфазной композиции с размерами ОКР ~ 50 нм. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов WO₃, In₂O₃, Co₃O₄ и исследованных композиций: 5InW, 25InW, 75InW (отжиг 600 °C); 5CoW, 25CoW, 75CoW (отжиг 400 °C).

В процессе отжига при 800—850 °С в течение 2 ч в системе WO_3 — In_2O_3 происходила твердофазная реакция, продуктом которой являлся гетерогенный материал, в котором основной фазой выступало соединение $In_2(WO_4)_3$ (PDF 49–0337). Образцы WO_3 — In_2O_3 для проведения газоадсорбционных исследований отжигали при температурах 450 и 650 °С, при этом образование фазы $In_2(WO_4)_3$ не наблюдалось. Размер ОКР WO_3 в образце WO_3 — In_2O_3 , содержащем 25,0 % (мас.) In_2O_3 (отжиг 400 и 600 °С, 2 ч) составил ~25 и ~35 нм соответственно, что значительно меньше чем для порошков WO_3 (~100 и 110 нм), отожженных в аналогичных условиях.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, прошедших термообработку при 400 °С, не содержали рефлексов CoWO4 (см. рис. 1, б). Размер ОКР в образце 25CoW составил ~50 нм, что также меньше чем для образцов индивидуальных оксидов вольфрама (~100 нм) и кобальта (~200 нм), отожженных в аналогичных условиях. Это явление может быть связано с образованием в комплексных оксидных системах с различными кристаллическими структурами кристаллов с искаженными неровными гранями, что термодинамически затрудняет их рост [9]. Таким образом, совместный отжиг ксерогелей вольфрамовой кислоты и гидрооксидов индия или кобальта приводил к замедлению роста зерен по сравнению с индивидуальными оксидами. Уменьшение ОКР, как правило, приводит к увеличению чувствительности газовых сенсоров и снижению рабочей температуры [1].

На рис. 2 представлены изображения WO_3 (*a*), In₂O₃ (б) и образцов смешанных композиций 25InW (*a*) и 15CoW (*z*), полученные методом сканирующей электронной микроскопии **(СЭМ)**. Порошок WO_3 (см. рис. 2, *a*) представлял смесь однородных



Рис. 2. Микрофотографии поверхности оксидных материалов, полученных методом СЭМ: $a - WO_3; \, \delta - \ln_2 O_3; \, b - 25 InW; \, r - 15 CoW$

Fig. 2. Micrographs of the surface of oxide materials obtained by scanning electron microscopy: (a) WO₃, (*δ*) In₂O₃, (*b*) 25InW, (*r*) 15CoW

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

по размеру округлых частиц, местами образующих агломераты, на поверхности которых хорошо различимы очертания отдельных частиц. Доля частиц с размером менее 250 нм составила 706 (в расчете на 1000 частиц), плотность распределения по поверхности ≈ 3,3 мкм⁻². В пределах фракции частиц размером 0—250 нм различимы частицы неправильной формы от 50 нм в диаметре. Крупные частицы (до 2,5 мкм) представляли собой агломераты плоских ламелей (пластинок) с плавными или резкими очертаниями по краям. Хорошо заметна ступенчатая структура агрегатов, формируемая отдельными тонкими пластинками. Форма и размеры частиц WO₃ близки к литературным данным [10—14].

Порошок In_2O_3 (см. рис. 2, б) представлял собой смесь неоднородных по форме и размеру частиц. Доля частиц размером менее 250 нм составила 348 (в расчете на 1000 частиц), плотность распределения концентрация $\approx 3,06$ мкм⁻². В пределах фракции частиц 0—250 нм различимы частицы неправильной формы от 50 нм в диаметре. В отличие от WO₃ и Co₃O₄, порошок In₂O₃ характеризовался в целом более значительным разбросом частиц по размерам с более высокой долей крупных частиц.

На СЭМ-изображении образца 251nW (см. рис. 2, *в*) видно, что порошкообразная смесь наноразмерных частиц (50—150 нм) неправильной формы, состоит из достаточно однородных частиц, изредка образующих небольшие агломераты. Доля частиц размером менее 250 нм составила 925,72 (в расчете на 1000 частиц), их концентрация ≈ 25,21 мкм⁻². В пределах фракции частиц 0—250 нм различимы частицы неправильной формы от 50 нм в диаметре. Отдельные крупные частицы (до 2,0 мкм) — это агломераты плоских ламелей (пластинок). Доля частиц размером менее 500 нм составляла 982,63 (в расчете на 1000 частиц), их поверхностная плотность ≈ 10,67 мкм⁻².

Порошок 15CoW (см. рис. 2, *г*) характеризуется заметно меньшими размерами частиц и более развитой удельной поверхностью (0,2—0,3 мкм и 12,4 м²/г для 15CoW и 0,2—2 мкм и 3,2 м²/г для WO₃). Таким образом, размер частиц WO₃, In₂O₃ и Co₃O₄, по данным СЭМ, после термической обработки в смешанных композициях был меньше размера частиц порошков индивидуальных оксидов.

Результаты анализа СЭМ-изображений показали снижение размеров частиц в композициях, что согласуется с увеличением удельной поверхности смешанных композиций по сравнению с порошками индивидуальных оксидов (таблица).

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения порошков композиций 25InW и 25CoW. На ПЭМмикрофотографиях хорошо различимы отдельные фазы гетерогенных композиций: области серого контраста соответствуют фазам In_2O_3 (см. рис. 3, *а* и б) и Co_3O_4 (см. рис. 3, *в и г*), а области темного контраста — фазе WO_3 (см. рис. 3, a-r). Форма частиц имеет игольчатую структуру, а размеры составляют от 0,2 до 3 мкм. По нашему мнению, такая форма частиц обеспечивает высокую удельную поверхность материалов.

Ранее получены и интерпретированы ИКспектры порошков WO₃, In₂O₃ и Co₃O₄, прошедших термообработку при 200-600 °С [2, 3, 5]. С увеличением температуры отжига полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям связи W—O (500—900 см⁻¹), становилась более интенсивной и разрешенной в результате обезвоживания WO₃. Сильное поглощение в области 450—900 см⁻¹ принято связывать с колебаниями W—O в WO₃[12—15]. Соответствующие полосы появляются в спектрах, относящихся к образцу, высушенному при 20 °С (вольфрамовая кислота), и к образцу, отожженному при 300 °C. В спектре, относящемся к неотожженному образцу, наблюдается поглощение в области 3100—3550 см⁻¹, вызванное колебаниями О—Н (симметричным и асимметричным) координационно связанной воды. Полоса 1600 см⁻¹, по-видимому, относится к НОН-связям в H₂O, а полосы при 914,7, 939,9 и 1003,6 см⁻¹ также связаны с координационной водой (связь W—OH₂). Образцы WO₃, обработанные в газовоздушной среде, содержащей NO₂ имели иной характер поглощения в области 1200—1700 см⁻¹. В частности, появлялись полосы с максимумами при 1253,0, 1446,3 и 1498,4 см⁻¹, которые, вероятно, принадлежат валентным и деформационным колебаниям адсорбированного NO₂ (сопоставимые данные в литературе отсутствуют). На рис. 4, а приведен ИК-спектр WO₃, отожженного при 600 °С (2 ч), а на рис. 4, б — спектр этого же образца WO₃ после воздействия газовоздушной смеси, содержащей 3,6 ppm NO₂ (*T* = 187 °С, *t* = 30 мин.).

В области колебаний 780—1153 см⁻¹, соответствующей колебаниям связи In—OH, высокое по-

Условия термообработки	$S,{ m m}^2/{ m r}$
20 °C	32,0
200 °C, 2 ч	51,5
400 °С, 2 ч	24,0
600 °С, 2 ч	3,2
400 °С, 2 ч	45,5
400 °С, 2 ч	12,5
400 °С, 2 ч	9,5
400 °С, 2 ч	17,8
400 °С, 2 ч	40,5
400 °С, 2 ч	19,5
	термообработки 200 °C 200 °C, 2 ч 400 °C, 2 ч 6000 °C, 2 ч 400 °C, 2 ч

Удельная поверхность исследованных образцов [Specific surface of the studied samples]



Рис. 3. ПЭМ–изображения порошков 25InW (*a*, *б*) и 25CoW (*b*, *r*) Fig. 3. TEM images of powders (*a*, *б*) 25InW and (*b*, *r*) 25CoW

глощение наблюдалось лишь в спектре ксерогеля In(OH)₃, в то время как для термообработанных образцов поглощение в соответствующей области почти отсутствовало. Это свидетельствует о незначительной концентрации OH-групп уже после термообработки при 300 °C. Также, в случае In(OH)₃ обнаружено заметное поглощение в области 1428—1545 см⁻¹, слабо выраженное в образце, отожженном при 300 °C, и еще менее выраженное в образце, отожженном при 600 °C (см. рис. 4, *в*). Поглощение вблизи 1500 см⁻¹ обусловлено колебаниями In—O. Полосы поглощения вблизи 1385 и 1640 см⁻¹, вероятно, следует отнести к колебаниям связей в нитрат–ионе и к деформационным колебаниям воды соответственно [15—17]. Образцы In_2O_3 , обработанные в газовоздушной среде, содержащей 3,6 ppm NO_2 (см. рис. 4, *г*) отличаются наличием широкой полосы поглощения в области частот 900—1000 см⁻¹. В частности, проявляются полосы с максимумами при 904,8, 998,5 см⁻¹, которые, по-видимому, принадлежат валентным и деформационным колебаниям адсорбированного NO_2 .

На спектрах Co_3O_4 колебания в области 500— 900 см⁻¹ соответствуют колебаниям связей Со—О. Поглощение в области 900—2500 см⁻¹ следует связывать с колебаниями Со—ОН. На спектре на рис. 4, *г* также выражена полоса в области 3100— 3550 см⁻¹, принадлежащая колебаниям связи О—Н



Рис. 4. ИК–спектры WO₃, In₂O₃, Co₃O₄ и их композиций: *a* — WO₃, отжиг 600 °C (2 ч); *б* — WO₃, отжиг 600 °C (2 ч), после воздействия газовоздушной смеси, содержащей 3,6 ppm NO₂ (*T* = 187 °C, *t* = 30 минут); *в* — In₂O₃, отжиг 600 °C (2 ч); *г* — In₂O₃, отжиг 600 °C (2 ч), после воздействия газовоздушной смеси, содержащей 3,6 ppm NO₂ (*T* = 187 °C, *t* = 30 минут); *д* — Co₃O₄, отжиг 450 °C (2 ч); *е* — Co₃O₄, отжиг 600 °C (2 ч)

Fig. 4. IR spectra of WO₃, In_2O_3 , Co_3O_4 and their compositions: (a) WO₃, annealing at 600 °C (2 h), (6) WO₃, annealing at 600 °C (2 h), after exposure to a gas–air mixture containing 3.6 ppm NO₂ (T = 187 °C, t = 30 min.), (*B*) \ln_2O_3 , annealing at 600 °C (2 h), (*r*) \ln_2O_3 , annealing at 600 °C (2 h), after exposure to a gas–air mixture containing 3.6 ppm NO₂ (T = 187 °C, t = 30 min.), (*A*) Co_3O_4 , annealing at 450 °C (2 h), (*e*) Co_3O_4 , annealing at 600 °C (2 h)

(симметричным и асимметричным) координационно связанной воды. Полоса 1600 см⁻¹ относится к НОН-связям в H₂O, а полосы при 914,7, 939,9 и 1003,6 см⁻¹ — к колебаниям, связанным с координационной водой. С валентными и деформационными колебаниями адсорбированного NO₂ следует, вероятно, связывать появление широких интенсивных полос в области 800—1100 см⁻¹: максимумы при 854,6, 1018,3, 1089,7 см⁻¹ на рис. 4, ∂ [18—20].

Кубическая структура Со₃О₄ содержит Со²⁺ $(3d^7)$ и Co³⁺ $(3d^6)$, расположенные в тетраэдрических и октаэдрических узлах соответственно, и принадлежит к пространственной группе (Fd3m). Полосы 556,1—655,7 см⁻¹ отражают валентные колебания связи Со-О и являются характеристическими для кубической Co₃O₄, однако, наличие возможных примесей СоО в Со₃О₄ методом ИК-спектроскопии обнаружить затруднительно [21].

Форма, интенсивность и местоположение двух узких полос при 664,69 и 568,74 см⁻¹ соответствуют монодисперсной ГЦК структуре Со₃О₄ [22].

В литературе отсутствуют сведения о том, чему соответствует полос поглощения при 826 см⁻¹. Поскольку данная полоса отсутствует в образце, прокаленном при 600 °C, вероятно, ее можно связать с адсорбированными продуктами разложения ионапрекурсора. По этой же причине (десорбция при высоких температурах), ряд полос при 1300—2500 см⁻¹ можно отнести к колебаниям карбонильных и карбоксилатных форм связей С—О в адсорбированных формах углекислого газа.

На спектрах образцов 25InW, 50InW, 75InW (рис. 5, *a—в*), в области колебаний 900—3700 см⁻¹ заметное поглощение отсутствовало, как и в соответствующих данным условиям отжига образцах WO₃ и In₂O₃. К области 900—3700 см⁻¹ относятся симметричные и асимметричные колебания О-Нсвязи координационно связанной воды, колебания О—Н-связи в молекуле воды, связи W—OH₂ и другие колебания, обусловленные наличием координационно связаннной воды. Тем не менее с увеличением содержания In₂O₃ поглощение в этой области становилось заметнее, что позволяет предположить наличие некоторого количества связей In—OH даже после отжига при 600 °C. Указанное явление совершенно нехарактерно для оксида

вольфрама, полностью теряющего гидроксильные группы.

Поглощение в области 450—900 см⁻¹ связано с колебаниями W—O в WO₃ и в H₂WO₄, In—OH^{и In}—O в (InOH)₃ и In₂O₃. Характерные для In₂O₃ колебания v [In–O] вблизи 410 см⁻¹ появлялись на спектрах образцов 50InW и 75InW, но отсутствовали на спектре образца 25InW.

Полосы, относящиеся к колебаниям связей W—О на спектрах композиции WO₃—In₂O₃, незначительно смещены влево. Например, полосы при 706,9 см⁻¹ на спектре WO₃ наблюдали при 725,4 см⁻¹ на спектре образца 25InW и при 747,7 см⁻¹ на спектре образца 75InW. Этот факт может указывать на незначительное взаимное растворение оксидов, в частности на вероятность внедрения атомов индия в решетку WO₃ [23].

Поглощение в области 3200—3700 см⁻¹ (колебания поверхностных ОН-групп или связей в молекулах адсорбированной воды), а также вблизи 1626 см⁻¹ (деформационные колебания воды) на ИК-спектре WO₃, отожженного при 600 °C, почти отсутствовало. В то время для оксида индия, отожженного в тех же условиях, полосы поглощения в этой области выражены заметно. С увеличением содержания In₂O₃ в композиции WO₃—In₂O₃ от 25,0 до 75,0 % (мас.) наблюдалось увеличение поглощения в указанной выше области, а интенсивность полос поглощения в образце, 75InW соответствовала образцу In₂O₃. Таким образом, материалы с различным количественным отношением WO₃ и In₂O₃ обладали различными поверхностными свойствами. Анализ ИК-спектров позволяет предположить более высокую адсорбционную способность композиции WO₃—In₂O₃ по сравнению с исходными оксидами за счет сохранения высокой концентрации поверхностных ОН-групп (близкой или равной In₂O₃).

Анализ ИК-спектров подтверждает выводы, сделанные на основе данных РФА, об образовании в интервале температур 600—650 °C при отжиге в течение 2 ч совмещенных золей вольфрамовой кислоты и гидроксида кобальта соединения CoWO₄. В области низких частот (500—600 см⁻¹) находятся характеристические полосы оксидов металлов (в нашем случае полосы Со₃О₄ отсутствуют). Полосы поглощения вблизи 1000 см⁻¹ можно отнести к колебаниям деформированных Со-О-, W-О-и W-О-W-связей. Особенно явно проявляется полоса при 500 см⁻¹, соответствующая W—О–связям в октаэдрах WO₆. Кроме того, непосредственно связаны с валентными колебаниями О—W—О и W—О связей полосы при 821 и 620 см⁻¹. Полосы поглощения при 1635 и 3300 см⁻¹ относятся к колебаниям О—Н– связи координационно связанных и физически адсорбированных молекул воды [18—22].

Полученные ИК-спектры отражают наличие в порошках обособленных фаз WO₃ и Co₃O₄. Образец композиции WO₃—Co₃O₄ (15,0 % (мас.), 15CoW), обработанный в газовоздушной среде, содержащей NO₂ (рис. 5, *г*), демонстрирует интенсивное поглощение в области частот 1100—1700 см⁻¹. Это может свидетельствовать о наличии адсорбции NO₂ на поверхности частиц как WO₃, так и Co₃O₄. Поглощение в этой области связывают с наличием различных адсорбированных форм диоксида азота. Так, в области 1500—1700 см⁻¹ находится максимум поглощения NO₂, в области 2000—2250 см⁻¹ — оксида углерода CO [23].

На рис. 6, *а* и б представлены ИК–спектры порошка соединения WCoO₄ до и после обработки газовоздушной смесью, содержащей NO₂. Интенсивное поглощение в области частот, сопоставляемой с колебаниями связей адсорбированного NO₂, не наблюдается, что подтверждает более низкую газоадсорбционную активность CoWO₄ по сравнению с двухфазной композицией, содержащей WO₃ и Co₃O₄.

На рис. 6, *в* и *г* представлены ИК–спектры образцов 5СоW и 15СоW, (термообработка, 2 ч при 400 °C). В области колебаний 900—3700 см⁻¹, к которой относятся симметричные и асимметричные колебания связи О—Н в молекулах координационно связанной воды, связи W—OH₂ и другие колебания, поглощение выражено сильнее, чем в соответствующих этим условиям отжига образцах WO₃ и Co₃O₄. Такой результат может быть следствием замедления дегидратации и кристаллизации WO₃ и Co₃O₄ в совместной композиции по сравнению с индивидуальными оксидами. Повышенная концентрация поверхностных OH–групп может способствовать более высокой адсорбционной способности композиции по сравнению с исходными оксидами.

Поглощение в области 450—900 см⁻¹ обусловлено колебаниями W—O в WO₃ и в H_2WO_4 , Co—OH и Co—O в Co(OH)₂ и Co₃O₄. Появление новых полос поглощения, связанных с возможным образованием химических соединений, в том числе CoWO₄, при 450 °C не наблюдалось, что согласуется с данными РФА.

Характерные для индивидуального оксида кобальта колебания v [In—O] и v [Co—O] при 656—659 и 553—557 см⁻¹ появляются на спектре образца 15InW при 559,3 и 656,0 см⁻¹, что не позволяет говорить о каком-либо смещении, характерном для образования твердых растворов на основе Co₃O₄. Полосы, относящиеся к колебаниям связей W=O, W—O, на спектре WO₃ наблюдали при 636,8, 809,3, 967,8 и 1038,9 см⁻¹, а на спектре 15CoW — при 620,1, 811,3, 972,1, 1079,7 см⁻¹, что также не является признаком заметного растворения оксида кобальта в структуре оксида вольфрама. Более заметные смещения к меньшим частотам обнаружены для полос поглощения, обусловленных колебаниями связей v [W—OH₂] (1038,9, 1409,8, 1452,0 и 1624,2 см⁻¹), а более



Рис. 5. ИК–спектры образцов композиций WO₃—In₂O₃ и WO₃—Co₃O₄: *a* — 25InW; *б* — 50InW; *в* — 75InW; *г* — 15CoW; *д* — 25CoW; *e* — 50CoW Fig. 5. IR spectra of samples of compositions WO₃—In₂O₃ and WO₃—Co₃O₄: (*a*) 25InW, (*б*) 50InW, (*в*) 75InW, (*г*) 15CoW, (*д*) 25CoW, (*e*) 50CoW



Рис. 6. ИК–спектры соединения CoWO₄ и образцов композиции WO₃—Co₃O₄: *a* — CoWO₄, синтез 650 °C, 2 ч; *б* — CoWO₄, синтез 650 °C, 2 ч, после воздействия газовоздушной смеси, содержащей 3,6 ppm NO₂ (*T* = 187 °C, *t* = 30 мин); *в* — 5 % (мас.) Co₃O₄, 450 °C, 2 ч; *г* — 15 % (мас.) Co₃O₄, 450 °C, 2 ч

Fig. 6. IR spectra of the compound CoWO₄ and samples of the composition WO₃-Co₃O₄:
(a) CoWO₄, synthesis 650 °C, 2 h, (δ) CoWO₄, synthesis 650 °C, 2 h, after exposure to a gas-air mixture containing 3.6 ppm NO₂
(*T* = 187 °C, *t* = 30 min.), (*B*) 5 wt.% Co₃O₄, 450 °C, 2 h, (*r*) 15 wt.% Co₃O₄, 450 °C, 2 h

высокая интенсивность указанных полос, особенно при 1635 см⁻¹, является признаком более высокой концентрации соответствующих поверхностных связей (химически сорбированной воды).

На рис. 7 представлены зависимости сенсорного отклика WO₃—In₂O₃ и WO₃—Co₃O₄ к ряду газовоздушных смесей в зависимости от состава композиции (содержания добавки In₂O₃ или Co₃O₄, см. рис. 7, а и б) и температуры (отношение сопротивления образцов в газовой среде, к сопротивлению на воздухе для NO₂, и сопротивления на воздухе к сопротивлению в газовой среде для СО, см. рис. 7, в и г).

Наиболее высокий сенсорный отклик к СО для образцов композиции WO₃—In₂O₃ наблюдался в температурном интервале 180—240 °С, для композиции WO₃—Co₃O₄ — в интервале 190—240 °С (см. рис. 7, *a*). В случае газовоздушной смеси, содержащей NO₂, отношение электрического сопротивления образца в газовоздушной среде к сопротивлению на воздухе для образцов обеих композиций было максимально при 140—150 °С.

Выраженная температурная зависимость отклика полупроводниковых газовых сенсоров объясняется, прежде всего, тем, что молекулы СО, обладающие недостаточной тепловой энергией, реагируют с кислородом, адсорбированным на поверхности сенсора, в соответствии с известной реакцией $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$. Повышение рабочей температуры приводит к увеличению тепловой энергии поглощенных молекул СО до значений, достаточных для преодоления активационного энергетического барьера и реакции с адсорбированными формами кислорода.

Кроме того, проводимость оксидных образцов увеличивается с температурой из-за высоких подвижностей электронов. Дальнейшее повышение температуры может привести к снижению чувствительности из-за превращения частиц адсорбированного кислорода, которые будут захватывать больше электронов из чувствительного материала и снижать его газоадсорбционую активность.

При измерениях на газопористых таблетках образцы индивидуального оксида вольфрама показали несколько более высокую чувствительность к обеим газовым смесям, содержащим как СО, так и NO₂, чем образцы оксида индия. Однако смешанные



Рис. 7. Сенсорный отклик образцов композиций WO₃—In₂O₃ (газопористые таблетки) в зависимости от состава (*a*, *б*) и температуры (в, г)

- СО/воздух, 3000 ppm, 242 °С (1 WO₃-In₂O₃; 2 WO₃-Co₃O₄); б
- NO₂/воздух, 1,1 ppm (1 WO₃-In₂O₃; 2 WO₃-Co₃O₄); 3000 ppm CO/N₂; r 1,1 ppm NO₂/воздух. в

Время подачи газа — 10 мин

- Fig. 7. Sensory response of samples of WO_3 — In_2O_3 compositions (gas-porous tablets) depending on composition (a, δ) and temperature (*B*, *r*): (*a*) CO/air, 3000 ppm, 242 °C ((1) WO₃-In₂O₃, (2) WO₃-Co₃O₄), (*b*) NO₂/air, 1.1 ppm ((1) WO₃-In₂O₃, (2) WO₃-Co₃O₄), (*b*) NO₃-M₃ NO₃ NO₂/Air, 1.1 ppm ((1) WO₃-In₂O₃, (2) WO₃-Co₃O₄), (*b*) NO₃-N₃ NO₃/Air, 1.1 ppm ((1) WO₃-In₂O₃, (2) WO₃-N₃ NO₃ NO₃
 - (B) 3000 ppm CO/N₂, (r) 1.1 ppm NO₂/air. Gas supply time 10 min

образцы отличались более высокой чувствительностью.

Наиболее высокий сенсорный отклик к СО показал образец 25InW, дальнейшее увеличение содержания добавки приводило к снижению чувствительности. Возрастание сенсорного отклика может происходить по разным причинам. Помимо роста удельной поверхности у смешанных композиций (см. таблицу), приводящей к увеличению количества адсорбированных молекул, следует принять во внимание усложнение дефектной структуры обоих оксидов в смешанной композиции, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Возникновение дефектов различной природы может привести к значительному изменению характера проводимости, связанному с увеличением количества свободных или делокализованных электронов, и, следовательно, к увеличению эффективной концентрации носителей заряда на поверхности чувствительных материалов.

При воздействии газовоздушной смеси, содержащей диоксид азота, наиболее высокий отклик наблюдался для образца 5InW. Помимо перечисленных выше факторов, влияющих на чувствительность к CO, в случае NO₂ также следует принять во внимание наличие в структуре материала высокозаряженных состояний W³⁺÷W⁵⁺, предположительно обладающих специфической адсорбцией к оксидам азота. Это и может служить причиной смещения максимума чувствительности за счет уменьшения количества таких центров при увеличении содержания добавки оксида индия.

Из рис. 7, а видно также, что введение добавки Co_3O_4 приводило к увеличению сенсорного отклика к CO во всем концентрационном интервале добавки, причем максимум чувствительности наблюдался для образца 5CoW. Образцы оксида вольфрама проявляли n-тип отклика к газовым смесям, содержащим CO, образцы оксида кобальта — p-тип отклика. Смешанные образцы 5CoW, 15CoW, 25CoW показали n-тип отклика к указанной газовой смеси, а образец 50CoW — p-тип отклика.

Наблюдаемое увеличение чувствительности к СО, возможно, связано с каталитической активностью оксидов кобальта при окислении СО, H₂ и углеводородов [17—19]. Авторы работы [17] считали, что появление исключительно высокой чувствительности композиций SnO₂—Co₃O₄ к СО и водороду обусловлено изменением окислительновосстановительного состояния Co₃O₄.

В отличие от композиции WO_3 — In_2O_3 , в случае композиции WO_3 — Co_3O_4 следует также принять во внимание возможность формирования p-nгетеропереходов, наличие которых способствует диссоциации молекул газа. В результате частичного переноса электронов между зернами полупроводников n- и p-типа проводимости изменяется электрическая проводимость материала. В нашем случае на гетероконтактах WO_3/Co_3O_4 электроны проводимости должны переходить из зерен WO_3 в зерна Co_3O_4 , приводя к росту удельного электрического сопротивления композиции на воздухе, что и наблюдалось на практике.

При наличии в газовоздушных средах газоввосстановителей (H_2 , CO, углеводороды) снижение электрического сопротивления для Co_3O_4 выражено заметнее, чем для WO_3 . Таким образом, электроны проводимости преимущественно возвращаются к каталитически активному оксиду Co_3O_4 , приводя к увеличению чувствительности (электронная сенсибилизация) [25]. При увеличении содержания добавки $Co_3O_4 > 5$ % (мас.) наблюдалось снижение чувствительности, что может объясняться увеличением доли высокореактивных областей, затрудняющих диффузию газа в массивных образцах и толстопленочных чувствительных элементах.

Сенсибилизирующее действие Co_3O_4 в композиции WO_3 — Co_3O_4 можно связывать с активацией газоадсорбционных реакций, предусматривающих восстановление Co_3O_4 в сочетании с разрывом p—n– переходов.

Сенсорный отклик к NO₂ достигает максимума при содержании в композиции Co₃O₄ 5,0 % (мас.), и затем монотонно снижается (см. рис. 7, δ). Как следует из рис. 7, *г*, температурный максимум чувствительности композиции к NO₂ находится вблизи 140 °C. Температурный максимум чувствительности к CO наблюдался вблизи 230 °C.

Снижение газовой чувствительности как к CO, так и к NO_2 также может быть связано с формированием в значительных количествах CoWO₄ (отжиг WO₃—Co₃O₄ при 600 °C и выше) или In₂(WO₄)₃ (отжиг WO₃—In₂O₃ при 800 °C и выше).

Высокая газовая чувствительность исследованных оксидных композиций позволяет изготавливать двухэлектродные сенсоры NO₂ с низким порогом чувствительности (менее 1,0 ppm), рабочей температурой <200 °С и удовлетворительным временем срабатывания и восстановления [4, 26]. В ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» изготовлены маломощные сенсоры NO₂ (порог обнаружения <<1 ppm в газовоздушных смесях) [2, 3]. Потребляемая мощность сенсоров WO₃ + 3 % (мас.) In₂O₃ (Si-подложки) составила менее 30 мВт при токе нагрева 51 мА, а сенсоров WO₃ + 5 % (мас.) Co₃O₄ (Al₂O₃-подложки) — 85 мВт при токе нагрева 31 мА. Важным отличием сенсоров на основе WO₃—Co₃O₄ является существенно более низкое время восстановления исходных показаний (10-20 с) в постоянном режиме нагрева по сравнению с WO₃—In₂O₃ (30—300 с) и с известными по литературным данным системами на основе оксида вольфрама при детектировании 2—11 ppm NO₂. При определении газоввосстановителей время восстановления сенсоров на основе WO₃—In₂O₃ не превышало 20 с.

Заключение

Установлена возможность получения стабильной микроструктуры в наногетерогенных композициях WO_3 — In_2O_3 , WO_3 — Co_3O_4 . Рост размера зерен WO_3 и In_2O_3 , WO_3 и Co_3O_4 при термической обработке в смешанных композициях замедляется по сравнению с индивидуальными оксидами.

Совместный отжиг порошков ксерогелей оксидов вольфрама и индия, полученных золь-гель методом, приводит к образованию соединения In₂(WO₄)₂ при температуре 800—850 °С. В системе WO₃—Co₃O₄ при 600-650 °C происходит образование соединения WCoO₄. Вольфрамат индия неактивен в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. При локализации на поверхности или в поверхностном слое вольфрамат индия нарушает электронное взаимодействие между оксидом вольфрама и оксидом индия и подавляет газоадсорбционную активность (чувствительность к CO, NO₂) оксидной композиции WO₃—In₂O₃. Образование CoWO₄ в качестве третьей фазы нарушает электронное взаимодействие между оксидом вольфрама и оксидом кобальта и подавляет газоадсорбционную активность (чувствительность к CO, NO_2) оксидной композиции WO_3 — Co_3O_4 .

Все исследованные композиции WO₃—In₂O₃, содержащие 3,0—50,0 % (мас.) добавки In₂O₃ или Co₃O₄, обладают более высокой чувствительностью к СО и NO₂ по сравнению с исходными оксидами. Наибольший отклик к NO2 наблюдался при температуре ~140 °С, к СО — выше 230 °С. Добавка оксида кобальта к оксиду вольфрама в большей степени увеличивает отклик оксида вольфрама к СО, добавка оксида индия — к NO₂. Увеличение газовой чувствительности и снижение рабочей температуры сенсоров на основе оксидных композиций по сравнению с исходными оксидами может быть объяснено результатом структурного разупорядочения в процессе термической обработки композиции, снижением размеров кристаллитов и увеличением удельной поверхности, а в случае композиции WO₃—Co₃O₄ также за счет формирования *p*—*n*-переходов.

Библиографический список

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. Metal oxide–based gas sensor research: How to? // Sensors and Actuators B: Chemical. 2007. V. 121, Iss. 1. P. 18—35. DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.047

2. Гайдук Ю. С., Ломоносов В. А., Савицкий А. А. Физикохимические свойства газочувствительной оксидной композиции WO₃—In₂O₃, полученной золь-гель методом // Вестник БГУ. Серия 2. 2016. № 3. С. 36—44.

3. Гайдук Ю. С., Ломоносов В. А., Савицкий А. А. Физикохимические свойства оксидной композиции WO₃-Co₃O₄, полученной золь-гель методом // Известия НАНБ. Серия хим. наук. 2015. № 2. С. 9—13.

4. Гайдук Ю. С., Савицкий А. А., Реутская О. Г., Таратын И. А. Полупроводниковые газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и оксида индия // Нано– и микросистемная техника. 2018. № 4. С. 232—242.

5. Haiduk Yu. S., Khort A. A., Lapchuk N. M., Savitsky A. A. Study of WO_3 —In₂ O_3 nanocomposites for highly sensitive CO and NO_2 gas sensors // J. Solid State Chemistry. 2019. V. 273. P. 25—31. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.02.023

6. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. С. 136—139.

7. Клячко-Гурвич А. Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1961. № 10. С. 1884—1886.

8. Кричмар С. И., Безпальченко В. М., Мишекин А. А. Простой метод получения калибровочных газовых смесей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 1. С. 21—22.

9. Kang S.–J. L. Sintering: densification, grain growth and microstructure. Butterworth–Heinemann, 2005. 279 p.

10. Kumar V. Bh., Mochanta D. Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics // Bull. Mater. Sci. 2011. V. 34. Iss. 3. P. 435—442. DOI: 10.1007/s12034-011-0117-1

11. Noguera H., Cavalerio A., Rocha J., Trindade T., Pedrosa J. J. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. P. 683—693. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.11.004

12. Shi J., Hu G., Cong R., Bua H., Dai N. Controllable synthesis of WO₃·nH₂O microcrystals with various morphologies by a facile inorganic route and their photocatalytic activities // New J. Chem. 2013. V. 37, Iss. 5. P. 1538—1544. DOI: 10.1039/C3NJ41159A

13. Ştefan M., Bica E., Muresan L., Grecu R., Indrea E., M. Trif, Popovici E. J. Synthesis and characterisation of tungsten trioxide powder prepared by sol-gel route // J. Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia. 2010. V. 2, N 1. P. 115—118.

14. Nogueira H. I. S., Cavaleiro A. M. V., Rocha J., Trindade T., Pedrosa de Jesus J. D. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids // Materials Research Bulletin. 2004. V. 39, Iss. 4–5. P. 683—693. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.11.004

15. Shimizu Y., Matsunaga N., Hyodo T., Egashira M. Improvement of SO_2 sensing properties of WO_3 by noble metal loading // Sens. and Actuators B: Chem. 2001. V. 77. P. 35—45. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00669-4

16. Sobotta H., Neumann H., Kühn G., Riede V. Infrared lattice vibrations of In_2O_3 // Crystal Research and Technology. 1990. V. 25, Iss. 1. P. 61—64. DOI: 10.1002/crat.2170250112

17. Liu G. Synthesis, characterization of In_2O_3 nanocrystals and their photoluminescence property // Int. J. Electrochem. Sci. 2011. V. 6, Iss. 6. P. 2162—2170.

18. Salavati–Niasari M., Mir N., Davar F. Synthesis and characterization of Co_3O_4 nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70, Iss. 5. P. 847—852. DOI: 10.1016/j.ica.2009.07.023

19. Sharifi S. L., Shakur H. R., Mirzaei A., Hosseini M. H. Characterization of cobalt oxide Co_3O_4 nanoparticles prepared by various methods: effect of calcination temperatures on size, dimension and catalytic decomposition of hydrogen peroxide // Int. J. Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 9, N 1. P. 51—58. URL: http://www.ijnnonline.net/article 3880 cf0693bb7ba98dbdd64b6cb4ae3c88de.pdf

20. Wöllenstain J., Burgmair M., Plescher G., Sulima T., Hildenbrand J., Böttner H., Eisele I. Cobalt oxide based gas sensor on silicon substrate for operation at low temperatures // Sens. Actuators B: Chem. 2003. V. 93, Iss. 1–3. P. 442—448. DOI: 10.1016/ S0925–4005(03)00168–0

21. Devadatha D., Raveendran R. Structural and dielectric characterization of nickel–cobalt oxide nanocomposite // J. Material Sci. Eng. 2013. V. S11. P. 003. DOI: 10.4172/2169-0022.S11-003

22. Tang Ch.–W., Wang Ch.–B., Chien Sh.–H. Characterization of cobalt oxides studied by FT–IR, Raman, TPR and TG–MS // Thermochimica Acta. 2008. V. 473, Iss. 1–2. P. 68–73. DOI: 10.1016/j. tca.2008.04.015

23. Khatko V., Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Correig X. Gas sensing properties of nanoparticle indium–doped WO_3 thick films // Sens. Actuators B: Chem. 2005. V. 111–112. P. 45–51. DOI: 10.1016/j.snb.2005.06.060

24. Pierson R. H., Fletcher A. N., Clair Gantz E. St. Catalog of infrared spectra for qualitative analysis of gases // Analythical Chemistry. 1956. V. 28, Iss. 8. P. 1218—1239. DOI: 10.1021/ac60116a002

25. Choi J.–S., Sakai Go, Shimano K., Yamazoe N. Sensing properties of $\rm SnO_2-Co_3O_4$ composites to CO and H $_2$ // Sens. Actuators B: Chem. 2004. V. 98. P. 166—173. DOI: 10.1016/j.snb.2003.09.033

26. Гайдук Ю.С., Таратын И. А. Сенсор диоксида азота: заяв. на изобр. Респ. Беларусь, МПК G01N 27/407; № а 20140371; заявл. 08.07.2014; опубл. 28.02.2016 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2016. № 1. С. 44.

Статья поступила в редакцию 25 марта 2019 г.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 1, pp. 53—66. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-53-66

Structure and gas sensitive properties of oxide compositions WO₃—In₂O₃ and WO₃—CO₃O₄

Yu. S. Haiduk^{1,§}, A. A. Khort², M. A. Makhavikou¹, A. A. Savitsky¹

¹ Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., Minsk 220030, Belarus

² A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, 15 Brovki Str., Minsk 220072, Belarus

Abstract. Nanocrystalline tungsten oxide (WO₃), indium oxide (In₂O₃), cobalt oxide (Co₃O₄) and mixed composites with different WO₃—In₂O₃ and WO₃—Co₃O₄ ratios were obtained by the sol–gel method after calcination of xerogels at 400—600 °C. The morphology, phase composition, and structural features of the materials obtained were studied by X–ray diffraction, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. The increase in the gas sensitivity of the joint composition compared to the initial oxides can be explained by a decrease in the crystallite size and an increase in the specific surface, as well as by the dependence of the surface state of the grains on the composition. The highest sensory response to nitrogen dioxide in both compositions lies in the range of 130—150 °C, and to carbon monoxide, above 230 °C. Low–power planar nitrogen dioxide sensors with a sensitivity of << 1 ppm and power consumption \leq 85 mW were produced.

Keywords: tungsten oxide, indium oxide, cobalt oxide, semiconductor gas sensor

References

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B. Chemistry.* 2007, vol. 121, pp. 18—35. DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.047

2. Haiduk Y. S., Lomonosov V. A., Savitsky A. A. Physicochemical properties of oxide composition WO_3 — In_2O_3 prepared by the sol-gel method. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khimiya. Biol. Geogr.* 2016, no. 3, pp. 36—44 (In Russ.). URL: http://elib.bsu.by/handle/123456789/171465

3. Haiduk Yu. S., Lomonosov V. A., Savitsky A. A. Physicochemical properties of oxide composition WO_3 - Co_3O_4 , prepared by the sol-gel method. *Izvestiya Natsional'noi Akademii nauk Belarusi*. *Seriya khimicheskikh nauk*. 2015, no. 2, pp. 9—13. (In Russ.). URL: https://vestichem.belnauka.by/jour/article/viewFile/148/148

4. Haiduk Y.S., Savitsky A.A., Reutskaya O.G., Taratyn A. A. Semiconductor gas sensors based on the composition of tungsten oxide and indium oxide. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2018, no. 4, pp. 232—242. (In Russ.)

5. Haiduk Yu. S., Khort A. A., Lapchuk N. M., Savitsky A. A. Study of WO_3 —In₂ O_3 nanocomposites for highly sensitive CO and NO_2 gas sensors. J. Solid State Chemistry. 2019, vol. 273, pp. 25—31. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.02.023

6. Iveronova V. I., Revkievich G. P. Theory of X-ray scattering. Moscow: Izdatelstvo Mokovskogo universiteta, 1978. 278 p. (pp. 136—139). (In Russ.)

7. Klyachko–Gurvich A. L. A simplified method for determining the surface by air adsorption. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR*. *Seriya khimicheskikh nauk*. 1961, no. 10, pp. 1884—1886. (In Russ.)

8. Krichmar S. I., Bezpal'chenko V. M., Mishekin A. A. A simple method for obtaining calibration gas mixtures. *Zavodskaya laboratoriya*. *Diagnostika materialov*. 2008, vol. 74, no. 1, pp. 21—22. (In Russ.)

9. Kang S.–J. L. Sintering: densification, grain growth and microstructure. Butterworth–Heinemann, 2005. 279 p.

Information about authors:

Yulyan S. Haiduk^{1,§}: Researcher (j_hajduk@bk.ru); Alexander A. Khort²: Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (khort.alexander@gmail.com); Maxim A. Makhavikou¹: Junior Researcher (m.mohovikov@gmail.com); Alexander A. Savitsky¹: Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry (asavitsky@yandex.ru)

§ Corresponding author

10. Kumar V. Bh., Mochanta D. Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics. *Bulletin of Material Science*. 2011, vol. 34, no. 3, pp. 435—442. DOI: 10.1007/ s12034-011-0117-1

11. Noguera H., Cavalerio A., Rocha J., Trindade T., Pedrosa J. J. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. *Materials Research Bulletin.* 2004, vol. 39, pp. 683—693. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.11.004

12. Shi J., Hu G., Cong R., Bu H., Dai N. Controllable synthesis of WO₃·nH₂O microcrystals with various morphologies by a facile inorganic route and their photocatalytic activities. *New J. Chemistry.* 2013, vol. 37, no. 5. pp. 1538—1544. DOI: 10.1039/C3NJ41159A

13. Stefan M., Bica E., Muresan L., Grecu R., Indrea E., Trif M., Popovici E. J. Synthesis and characterisation of tungsten trioxide powder prepared by sol-gel route. J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2010, vol. 2, no. 1, pp. 115—118.

14. Nogueira H., Cavaleiro A., Rocha J., Trindado T., Pedrosa de Jesus J. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. *Materials Research Bulletin.* 2004, vol. 39, pp. 683—693. DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.11.004

15. Shimizu Y., Matsunaga N., Hyodo T., Egashira M. Improvement of SO_2 sensing properties of WO_3 by noble metal loading. Sensors and Actuators B: Chemical. 2001, vol. 77, pp. 35—45. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00669-4

16. Sobotta H., Neumann H., Küchn G., Riede V. Infrared lattice vibrations of In_2O_3 . Crystal Research and Technology. 1990, vol. 25, no. 1, pp. 61—64. DOI: 10.1002/crat.2170250112

17. Liu G. Synthesis, characterization of $\rm In_2O_3$ nanocrystals and their photoluminescence property. Int. J. Electrochem. Sci. 2011, vol. 6, no. 6, pp. 2162—2170. URL: http://www.electrochemsci.org/papers/vol6/6062162.pdf

18. Salavati–Niasari M., Mir N., Davar F. Synthesis and characterization of Co_3O_4 nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate. *J. Phys. Chem. Solids.* 2009, vol. 70, no. 5, pp. 847—852. DOI: 10.1016/j.ica.2009.07.023

19. Sharifi S. L., Shakur H. R., Mirzaei A., Hosseini M. H. Characterization of cobalt oxide Co_3O_4 nanoparticles prepared by various methods: effect of calcination temperatures on size, dimension and catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013, vol. 9, no. 1, pp. 51–58. URL: http://www.ijnnonline.net/article_3880_cf0693bb7ba98dbdd64b6cb4ae3c88de.pdf

20. Wöllenstain J., Burgmair M., Plescher G., Sulima T., Hildenbrand J., Böttner H., Eisele I. Cobalt oxide based gas sensor on silicon substrate for operation at low temperatures. *Sens. Ac*- *tuators B: Chem.*, 2003, vol. 93, no. 1–3, pp. 442—447. DOI: 10.1016/ S0925-4005(03)00168-0

21. Devadatha D., Raveendran R. Structural and dielectric characterization of nickel–cobalt oxide nanocomposite. *J. Material Sci. Eng.*, 2013, vol. S11, pp. 003. DOI: 10.4172/2169-0022.S11-003

22. Tang Ch.–W., Wang Ch.–B., Chien Sh.–H. Characterization of cobalt oxides studied by FT–IR, Raman, TPR and TG–MS. *Thermochimica Acta*, 2008, vol. 473, no. 1–2, pp. 68—73. DOI: 10.1016/j. tca.2008.04.015

23. Khatko V., Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Corrieg X. Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO₃ thick films. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2005, vol. 111–112, pp. 45—51. DOI: 10.1016/j.snb.2005.06.060

24. Pierson R. H., Fletcher A. N., Clair Gantz E. St. Catalog of infrared spectra for qualitative analysis of gases. *Analythical Chemistry*, 1956, vol. 28, no. 8, pp. 1218—1239. DOI: 10.1021/ac60116a002

 Choi J.-S., Sakai Go, Shimano K., Yamazoe N. Sensing properties of SnO₂-Co₃O₄ composites to CO and H₂. Sens. Actuators B: Chem., 2004, vol. 98, pp. 166—173. DOI: 10.1016/j.snb.2003.09.033
 Haiduk Yu. S., Taratyn I. A. Nitrogen dioxide sensor. Ap-

26. Haiduk Yu. S., Taratyn I. A. Nitrogen dioxide sensor. Application for the invention of the Republic of Belarus. MIIK G01N 27/407; № a 20140371; appl. 08.07.2014; publ. 28.02.2016. Aficyjny biulieteń Nacyjanaĺnaha centra inteliektuaĺnaj ulasnasci Respubliki Bielaruś, 2016, no. 1, p. 44. (In Russ.)

Received March 25, 2019

* * *

Поздравляем с Юбилеем!

Юрию Николаевичу Пархоменко — выдающемуся ученому в области физико-химии и технологии неорганических материалов, физического материаловедения, исследования состава, структуры и свойств материалов, главному редактору журналов «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» и Modern Electronic Materials — 70 лет.



Вся жизнь Юрия Николаевича неразрывно связана с Московским институтом стали и сплавов. Здесь он прошел путь от студента и аспиранта до профессора и доктора наук, заведующего кафедрой полупроводников и диэлектриков.

Юность пришлась на шестидесятые годы, когда в космос полетел Юрий Гагарин. Потом выход человека в открытый космос. Сколько романтики и мечтаний о подвиге в звездном небе было тогда у мальчишек. Сколько из них хотели стать космонавтами и покорять вселенную на космических кораблях. А когда в начале шестидесятых вышел фильм «Девять дней одного года», обративший внимание на ученых физиков, специалистов, создающих эти корабли и еще многое другое в науке, что укрепляло оборону страны, ребята, которые хорошо учились, просто «заболели» этим направлением в науке. И это было поколение молодежи, к которому принадлежал Юрий Пархоменко, — поколение будущих ученых физиков. Юрий Николаевич вспоминает, что когда учился в 10 классе, в школьной программе еще не проходили полупроводники. И учитель физики поручила ему подготовить в рамках внеклассного чтения сообщение о полупроводниках. Этот доклад о кремнии, его структуре и свойствах и определил будущее Юрия. Тематика настолько заинтересовала, «зацепила» его, что он стал искать, где занимаются кремнием и вообще полупроводниками. Оказалось, что именно «Московский институт стали и сплавов», имеет самую сильную кафедру, где готовят будущих специалистов по материаловедению полупроводников. Туда и лежал его путь.

В 1966 г. школьный выпуск был двойным (и 10, и 11 классы), и конкурс во все вузы страны был в два раза больше, до 20 человек на место! На первый курс поступило 25 человек. И за пять лет учебы, никто не ушел, дипломы защитили те же 25 человек. Группа ПД-66-1, в которой учился Юрий Николаевич, была не только очень сильная, но даже уникальная. Это отмечали и преподаватели. Практически все защитили кандидатские диссертации, а больше половины группы — докторские. На сегодняшний день почти все остались в профессии и работают как в России, так и за рубежом.

В те годы был рассвет науки. Ей уделялось большее внимание и у нас, и вообще в мире. Был жесткий отбор преподавательских кадров и научных сотрудников, на кафедре оставались лучшие. Юрию Николаевичу повезло с учителями. В первую очередь, конечно, это Семен Самуилович Горелик основатель кафедры материаловедения полупроводников, выдающийся ученый и педагог. На кафедре преподавали доктор физ.-мат. наук Аулий Александрович Галаев, профессора Михаил Яковлевич Дашевский и Владимир Тимофеевич Бублик. После защиты диплома Юрий поступил в аспирантуру. В 1975 г. он защитил кандидатскую диссертацию, в 2000 г. — докторскую.

В МИСиС Юрий Николаевич прошел путь ученого экспериментатора. Приходилось не только изучать теорию, до хрипоты спорить в курилке, отстаивая свою точку зрения в спорах с коллегами, обсуждать все новое, что появлялось в научно– технической литературе, но и таскать на руках уникальные установки, ювелирно варить золотые прокладки для японской сверхвысоковакуумной установки дифракции медленных электронов и не спать ночами, заливая каждые 3 часа жидкий азот в сорбционный насос.

Особенности электронной структуры и химического состояния атомов на поверхности твердых тел представляли научный интерес Юрия Николаевича еще со времени его учебы в аспирантуре. Развитие принципиально новых спектральных методов по исследованию поверхности в 1980—1990 годы позволило оценить влияние поверхности в различных технических приложениях. Юрий Николаевич одним из первых понял важность этого направления. Уже в начале 1990-х годов благодаря инициативе и активным действиям Ю. Н. Пархоменко на кафедре появились первые уникальные установки: Ожеспектрометр, масс-спектрометр вторичных ионов и рентгеновский фотоэлектронный спектрометр, которые удалось сохранить в рабочем состоянии до наших дней. Дальнейшие годы были посвящены более глубокому освоению этих методов, повышению квалификации сотрудников и развитию методической базы. Взаимодействие с представителями отраслевых НИИ, предприятий и учебных институтов не только Москвы, но и других городов показало огромный интерес к результатам исследований, полученных на данном оборудовании. К тому времени Юрий Николаевич уже был знаком с опытом зарубежных университетов по созданию центров, оснащенных самым современным аналитическим оборудованием. Так, появилась цель расширить парк приборов и создать центр по комплексному исследованию материалов, сочетающему традиционные способы анализа объемных свойств материалов с методами анализа поверхности. Юрию Николаевичу удалось реализовать эту задачу на практике и создать в 1998 г. в НИТУ «МИСиС» центр коллективного пользования «Материаловедение и металлургия», который успешно функционирует. Позднее этот опыт пригодился Юрию Николаевичу как руководителю Рабочих групп по ЦКП и по индустрии наносистем в Министерстве образования.

В 1999 г. Юрий Николаевич возглавил кафедру материаловедения полупроводников. Он продолжил дело своих учителей. Материаловедческая школа, основы которой были заложены основателем и первым заведующим кафедрой профессором Семен Самуиловичем Гореликом, продолжает и сейчас успешно развиваться. На кафедре МПиД бережно сохраняют традиции, но при этом непрерывно расширяется круг материалов и методов исследования. Юрий Николаевич привлек на кафедру ведущих специалистов в профильных областях, которые не просто читают лекции по учебникам. И тогда, и сейчас студентам больше всего интересно слушать о новейших достижениях науки, и рассказать им об этом должен практик, который этим и занимается. Тогда студенты чувствуют заинтересованность. На кафедре МПиД сегодня работают директор ФГБНУ ТИСНУМ профессор, доктор физ.-мат. наук Владимир Давыдович Бланк — ведущий эксперт по углеродным нанотрубкам, алмазным структурам и сверхтвердым материалам, профессор, доктор техн. наук Андрей Андреевич Полисан, занимающийся солнечными батареями.

Юрий Николаевич продолжает традиции школы физического материаловедения, заложенные С. С. Гореликом, и как главный редактор журналов «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» и Modern Electronic Materials. Он также является приглашенным главным редактором журнала Russian Microelectronics, членом редколлегии журналов «Наноиндустрия» и «Заводская лаборатория» РАН.

В 2006 г., учитывая научные достижения Юрия Николаевича и его успешный большой опыт организационный работы, ему предложили возглавить Государственный научный центр «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». Институт находился в это время в кризисном состоянии. При активном участии Ю. Н. Пархоменко в качестве директора, а затем научного руководителя, в АО «Гиредмет» осуществлено масштабное техническое перевооружение и в настоящее время институт располагает современным исследовательским, экспериментальным и технологическим оборудованием малотоннажного производства полупроводниковых материалов, редких металлов, а также первоклассной системой сертификации и оценки качества веществ. Все это способствовало коренной реконструкции инфраструктуры института на новой производственной площадке, отвечающей современным требованиям научной организации.

Вклад Юрия Николаевича в науку и высшее образование получил признание. В 2005 г. Ю. Н. Пархоменко был удостоен премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники. Юрий Николаевич имеет звания «Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации» и «Почетный работник науки и техники Российской Федерации». В 2010 г. Ю. Н. Пархоменко был награжден медалью «За добросовестный труд», в 2012 г. — медалью ордена «За заслуги перед отечеством» II-й степени.

«Выбор, сделанный мною много лет назад, оказался правильным, — говорит Юрий Николаевич. — И я очень благодарен судьбе за то, что учился студентом в МИСиС, затем в аспирантуре, потому что это такая школа! Нас учили здесь не только физике, кристаллографии и материаловедению. В первую очередь это было общение с выдающимися педагогами и учеными, это была школа жизни!».

Коллеги, друзъя, ученики поздравляют Юрия Николаевича с Юбилеем и желают ему творческого долголетия, научных успехов и здоровъя!