

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 24

3/21

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. 2021. Т. 24, № 3(90).

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 26.10.2021.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 14967. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,25. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован
в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых комму-
никаций (ПШ № ФС 77–59522 от 23.10.2014), пре-
дыдущее свидетельство
№ 016108 от 15.05.1997 (Минпечати РФ).

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

Главный редактор

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,

д-р физ.–мат. наук, проф. (АО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Москва, Россия)

Заместители главного редактора

КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.–мат. наук,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.–мат. наук, проф.
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ответственный секретарь редакции

Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Electronics Engineering

Vol. 24

3/21



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2021, vol. 24, no. 3**

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

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

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

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

Editor-in-Chief

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

Deputy Editor-in-Chief

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

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

Assistant Editor
Arina A. Kosmylina

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,
*Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*
- A. L. Aseev**, Academician of the Russian Academy of
Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics,
SB RAS, Novosibirsk, Russia*
- I. K. Bdkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Aveiro Institute of
Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, Aveiro,
Portugal*
- V. T. Bublik**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISIS», Moscow, Russia*
- Yu. A. Chaplygin**, Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences (RAS), Prof., *National Research
University of Electronic Technology, Moscow, Russia*
- A. V. Dvurechenskii**, Corresponding Member of the
Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Novosibirsk, Russia*
- A. K. Fedotov**, Prof., *Belarusian State University,
Department of Energy Physics, Minsk, Belarus*
- Yu. V. Gulyaev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio
Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*
- A. Heredia–Barbero**, PhD, Dr. (Biol.), *Instituto de
Ciencias Nucleares de la UNAM, Mexico City, Mexico*
- B. Hernando**, Prof., *Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain*
- S. D. Kaloshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- A. G. Kazanskiĭ**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Lomonosov
Moscow State University, Moscow, Russia*
- S. P. Kobeleva**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISIS», Moscow, Russia*
- L. V. Kozhitov**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- N. S. Kozlova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- V. G. Litovchenko**, Academician of the Ukrainian
Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors
Physics, National Academy of Sciences in Ukraine,
Kiev, Ukraine*
- E. E. Lomonova**, Dr. Sci. (Eng.), *A.M. Prokhorov General
Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- Z. A. Mansurov**, Dr. Sci. (Chim.), Prof., *Al Farabi Kazakh
National University, Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan*
- D. J. Mapps**, Prof., *University of Plymouth, Plymouth,
United Kingdom*
- H.–X. Peng**, *Zhejiang University, Hangzhou, China*
- A. V. Petrov**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *Scientific Practical
Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk,
Belarus*
- G. K. Safaraliev**, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Russia*
- K. D. Shcherbachev**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
XRD Eigenmann GmbH, Schnaittach, Germany
- A. B. Shvartsburg**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Joint Institute
for High Temperatures Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- N. A. Sobolev**, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*
- A. V. Solnyshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Tver State
University, Tver, Russia*
- N. Yu. Tabachkova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian
Academy of Sciences, Moscow, Russia*
- P. A. Todua**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research
Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*
- L. Vazquez**, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense
de Madrid, Madrid, Spain*
- A. Ya. Vul'ĭ**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

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

СОДЕРЖАНИЕ

Ю. А. Федотова

Влияние условий синтеза и состава на структурно–фазовые состояния и электрические свойства наногранулированных пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 85$ % (ат.)) 143

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Т. Г. Югова, А. Г. Белов, В. Е. Каневский, Е. И. Кладова, С. Н. Князев, И. Б. Парфентьева

Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации свободных электронов в образцах $n\text{-InAs}$ 153

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

А. И. Щеглова, И. Л. Кислова, Т. С. Ильина, Д. А. Киселев, Е. В. Барабанова, А. И. Иванова

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$) 162

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

А. И. Простомолотов, Н. А. Вerezуб

Анализ гидродинамики при синтезе кристаллов из водно–солевых растворов 170

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, Е. В. Якушко, А. А. Васильев, А. В. Попкова, В. А. Тарала, Е. Ю. Коровин

Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoAl/C 176

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Р. Ю. Козлов, С. С. Кормилицина, Е. В. Молодцова, Е. О. Журавлев

Выращивание монокристаллов антимонида индия диаметром 100 мм модифицированным методом Чохральского 190

А. С. Шпортенко, И. В. Кубасов, А. М. Кислюк, А. В. Турутин, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко

Влияние контактных явлений на измерение электропроводности восстановленного ниобата лития 199

Памяти Андрея Георгиевича Казанского (01.09.1946–27.07.2021) 211

CONTENTS

J. A. Fedotova

Influence of preparation regimes and composition
on structure, phase state and electric properties
of nanogranular $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 85$ at.%) films 143—152

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

T. G. Yugova, A. G. Belov, V. E. Kanevskii, E. I. Kladova, S. N. Knyasev, I. B. Parfent'eva

Comparison between optical and electrophysical data
on free electron concentration in n-InAs samples 153—161

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

A. I. Shcheglova, I. L. Kislova, T. S. Ilina, D. A. Kiselev, E. V. Barabanova, A. I. Ivanova

Dielectric and piezoelectric properties of PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$) ceramics 162—169

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub

Analysis of hydrodynamics in the synthesis of crystals from aqueous salt solutions 170—175

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

D. G. Muratov, L. V. Kozhitov, E. V. Yakushko, A. A. Vasilev, A. V. Popkova, V. A. Tarala, E. Yu. Korovin

Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoAl/C nanocomposites 176—189

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

R. Yu. Kozlov, S. S. Kormilitsina, E. V. Molodtsova, E. O. Zhuravlev

Growing indium antimonide single crystals with a diameter
of 100 mm by the modified Chochralsky method 190—198

A. S. Shportenko, I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, A. V. Turutin, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko

The effect of contact phenomena on the measurement
of electrical conductivity of reduced lithium niobate 199—210

ANDREY G. KAZANSKII (01.09.1946—27.07.2021) 211—212

УДК 548.5:621.318:621.315.61

Влияние условий синтеза и состава на структурно–фазовые состояния и электрические свойства наногранулированных пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 85$ % (ат.))

© 2021 г. Ю. А. Федотова✉

*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь*

✉ Автор для переписки: Julia@hep.by

Аннотация. Гранулированные пленки, содержащие наночастицы сплава $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Zr}_{10}$ внутри матрицы сегнетоэлектрика $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,04}(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,15}(\text{Zr}_{0,575}\text{Ti}_{0,425})\text{O}_3$ (ЦТС), характеризуются комплексом функциональных магнитных и электрических характеристик, которые могут эффективно управляться посредством внешнего электрического или магнитного поля. Формирование необходимой гранулированной структуры в случае матрицы ЦТС возможно исключительно при синтезе в кислородсодержащей атмосфере, приводящей к значительному окислению металлических наночастиц. Таким образом, актуальной задачей является изучение степени окисления металлических наночастиц в зависимости от условий синтеза, а также влияния формирующихся фаз на электрические свойства пленок.

Методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии EXAFS и измерения электросопротивления четырехзондовым методом изучена взаимосвязь структурно–фазового состояния и электрических характеристик гранулированных пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 85$ % (ат.)), полученных в кислородсодержащей атмосфере при давлении P_0 в диапазоне $(2,4–5,0) \cdot 10^{-3}$ Па. Сравнительный комплексный анализ структурно–фазового состава и локального атомного порядка в пленках $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ впервые показал принципиальное влияние давления кислорода P_0 при синтезе на окисление наночастиц и их фазовый состав. Установлено, что в случае давления кислорода, не превышающего значения $P_0 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Па, с возрастанием x происходит переход от наночастиц сложных оксидов $\text{Fe}(\text{Co,Zr})\text{O}$ к суперпозиции сложных оксидов и ферромагнитных наночастиц $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ (или их агломераций). При более высоком давлении кислорода $P_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Па наблюдается полное окисление наночастиц с образованием сложного оксида $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$ со структурой вюстита.

Формирующийся структурно–фазовый состав позволяет объяснить полученные температурные зависимости электросопротивления гранулированных пленок. Эти зависимости характеризуются отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления (ТКС) во всем диапазоне составов пленок при высоком давлении кислорода ($P_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Па) и переходом к положительному ТКС при более низком давлении кислорода ($P_0 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Па) в атмосфере синтеза и $x \geq 69$ % (ат.) в пленках. Переход от отрицательного к положительному ТКС, свидетельствующий о наличии металлического вклада в проводимость, полностью коррелирует с обнаружением методами РСА и EXAFS неокисленных ферромагнитных наночастиц $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ или их агломераций.

Ключевые слова: гранулированные наноконпозиционные пленки, сегнетоэлектрики, рентгеноструктурный анализ, электропроводность, спектроскопия EXAFS

Благодарности: Автор выражает благодарность М. Сикоре и Ю. В. Касюк за участие в экспериментах по спектроскопии EXAFS, а также Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований, проект Ф21В–008, за финансовую поддержку исследований.

Для цитирования: Федотова Ю.А. Влияние условий синтеза и состава на структурно–фазовые состояния и электрические свойства наногранулированных пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 85$ % (ат.)). *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 143—152. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-143-152>

Influence of preparation regimes and composition on structure, phase state and electric properties of nanogranular $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 85$ at.%) films

J. A. Fedotova✉

*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus*

✉ *Corresponding author: Julia@hep.by*

Abstract. Granular films containing $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Zr}_{10}$ alloy nanoparticles inside the ferroelectric matrix $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.04}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.15}(\text{Zr}_{0.575}\text{Ti}_{0.425})\text{O}_3$ (PZT) are characterized by a complex of functional magnetic and electrical characteristics that can be effectively controlled by an external electric or magnetic field. The formation of the necessary granular structure in the case of a PZT matrix is possible only during synthesis in an oxygen-containing atmosphere, leading to significant oxidation of metal nanoparticles. In this regard, an urgent task is to study the degree of oxidation of metal nanoparticles depending on the synthesis conditions, as well as the influence of the forming phases on the electrical properties of films.

The relationship of the phase composition and electrical characteristics of granular films $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 85$, at.%) obtained in an oxygen-containing atmosphere at a pressure of P_{O} in the range $(2.4-5.0) \cdot 10^{-3}$ Pa was studied by X-ray diffraction analysis, EXAFS spectroscopy (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) and four-probe electrical resistivity measurements.

A comparative complex analysis of the structural-phase composition and local atomic order in films $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$ for the first time showed the fundamental influence of oxygen pressure during synthesis on the oxidation of nanoparticles and their phase composition. It is shown that in the case of oxygen pressure up to the values of $P_{\text{O}} = 3.2 \cdot 10^{-3}$ Pa, a transition from nanoparticles of complex $\text{Fe}(\text{Co,Zr})$ oxides occurs with increasing x to the superposition of complex oxides and ferromagnetic nanoparticles $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ (or their agglomerations). At a higher oxygen pressure $P_{\text{O}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ Pa, complete oxidation of nanoparticles is observed with the formation of a complex oxide $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$ with a wustite structure.

The observed structural-phase composition allows us to explain the measured temperature dependences of the electrical resistance of granular films, characterized by a negative temperature coefficient of electrical resistance (TKR) in the entire range of film compositions at high oxygen pressure ($P_{\text{O}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ Pa), and the transition to positive TKR at lower oxygen pressure ($P_{\text{O}} = 3.2 \cdot 10^{-3}$ Pa) in the synthesis atmosphere and the value $x \leq 69$ at.% in films. The transition from negative to positive TKR, indicating the presence of a metallic contribution to conductivity, is fully correlated with the detection by XRD and EXAFS methods of non-oxidized ferromagnetic nanoparticles $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ or their agglomerations.

Keywords: granular nanocomposition films, ferroelectrics, X-ray diffraction analysis, electrical conductivity, EXAFS spectroscopy

Acknowledgments: The author is grateful to M. Sikora (AGH) and J.V. Kasiuk (BSU) for participation in EXAFS spectroscopy experiments and the Belarusian Republic Foundation for Fundamental Research, Project F21V-008, for financial support of the study.

For citation: Fedotov J.A. Influence of preparation regimes and composition on structure, phase state and electric properties of nanogranular $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 85$ at.%) films. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(3): 143–152. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-143-152>

Введение

Гранулированные пленки металл—диэлектрик, представляющие собой наночастицы металлов или сплавов (Co, FeCo, FeNi и др.) внутри диэлектрической матрицы (Al_2O_3 , SiO_2), характеризуются уникальным сочетанием электрических, магниторезистивных, магнитных, оптических и других свойств [1—8]. Например, они обладают высокой намагниченностью насыщения (M_S до 1800 кА/м), низкими значениями коэрцитивной силы при комнатной температуре ($H_C < 4$ кА/м), высокой действительной частью магнитной проницаемости μ' (до 200 на частотах до 50 МГц) и возможностью изменения удельного электросопротивления ρ в широких пределах (10^{-2} — 10 Ом·м). Дополнительным преимуществом гранулированных нанокпозиционных пленок с учетом их технического применения, включая электронику, являются приемлемые механические характеристики и высокая коррозионная стойкость.

К числу практически значимых гранулированных материалов относятся пленки, содержащие наночастицы на основе сплава $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ внутри матрицы сегнетоэлектрика $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,04}(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,15}(\text{Zr}_{0,575}\text{Ti}_{0,425})\text{O}_3$ (ЦТС). Сегнетоэлектрическая природа матрицы ЦТС, очевидно, позволяет управлять магнитными и электрическими свойствами пленки FeCoZr —ЦТС посредством воздействия не только магнитного, но и электрического поля.

Экспериментальные исследования [2] убедительно доказывают, что формирование пленок металл—неметалл с гранулированной структурой основано на процессе самоорганизации двух указанных фаз при условии их взаимной нерастворимости, отсутствии в этих системах химических соединений и различии соответствующих поверхностных энергий. Вместе с тем, необходимый комплекс условий формирования гранулированной структуры в пленках выполняется не для всех сочетаний металла и неметалла (диэлектрика). Другими словами, использование в качестве матрицы таких сложных оксидов, как ЦТС, не всегда позволяет синтезировать пленки с необходимой структурой при осаждении в инертной атмосфере Ar, даже в области составов до порога перколяции x_C . Добавление кислорода в атмосферу синтеза в этом случае является единственной известной экспериментально доказанной возможностью стабилизировать их наногранулированную структуру, благодаря формированию наночастиц со структурой типа «металлическое ядро — оксидная оболочка» [9, 10].

Ниже представлены результаты исследования взаимосвязи структурно—фазового состояния и электрических характеристик пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 85$ % (ат.)), полученных

в кислородсодержащей атмосфере ($P_O = (2,4—5,0) \times 10^{-3}$ Па). Изучены пленки $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ в трех основных диапазонах составов: до порога перколяции ($x_{\text{FeCoZr}} < x_C$, 45 % (ат.)), вблизи x_C и за порогом перколяции ($x_{\text{FeCoZr}} > x_C$) [11].

Экспериментальная часть

Осаждение пленок толщиной 1—3 мкм осуществлялось методом ионно—лучевого распыления при парциальном давлении аргона в камере $P_{\text{Ar}} = 1,1 \cdot 10^{-1}$ Па, токе плазмы 170 мА при напряжении ~3500 В. Рабочим газом при распылении мишеней являлся аргон чистотой 99,992 %. Диапазон парциальных давлений кислорода P_O составлял $(2,0—5,0) \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве подложек были использованы ситалловые пластины и фольга алюминия. Перед осаждением пленки проводилось предварительное распыление мишени (30 мин.). Далее для улучшения адгезии осаждаемой пленки к подложке в течение 20—30 мин. проводилась ионная очистка подложки. Составная мишень для распыления представляет собой пластины ЦТС, расположенные поверх сплошной пластины из металлического сплава $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ (в % (ат.)). При распылении подобной мишени соотношение концентраций металлической и диэлектрической фракций, осаждаемых на подложке, оказывается пропорциональным соотношению площадей металлического сплава и диэлектрика на противоположной области мишени. Таким образом, изменяя число пластин диэлектрика и расстояние между ними, возможно в одном технологическом цикле напыления изменять соотношение объемов напыляемых металлических и диэлектрических слоев от ~20 до ~80 % (ат.) [1, 2].

Рентгеноструктурный анализ пленок, осажденных на подложки ситалла и алюминиевой фольги, выполнялся на дифрактометре марки Empyrean PANalytical с использованием характеристического рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$, графитового монохроматора и линейного детектора X'Celerator. Дифрактограммы записывались при угле падения 5° относительно поверхности образца и сканировании в диапазоне углов отражения $2\theta = 10 \div 120^\circ$.

Локальное окружение ионов кобальта, железа и циркония в пленках изучалось методами анализа околопороговой структуры рентгеновского спектра поглощения (*X-ray Near Edge Structure*, XANES—спектроскопия) и протяженной тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS—спектроскопия). Спектры XANES и EXAFS получены на пучке ID26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) и на ускорителе Petra III Немецкого электронного синхротрона (DESY). Разрешение, с которым определялась энергия поглощения, составляло ~ 1,0 эВ.

Измерения электросопротивления проводились с помощью четырехконтактного потенциометрического метода на линейном участке вольт–амперной характеристики (**ВАХ**) с помощью предназначенной для криогенных электрофизических измерений системы **HFMS** (*High Field Measurement System, Cryogenic Limited*) в диапазоне температур 10–300 К. Температура в криостате в окрестности измеряемого образца определялась с точностью не менее 0,001 К. Для измерений использовались образцы на ситалловой подложке шириной 2 мм и длиной 10 мм с омическими контактами, нанесенными по краям с помощью ультразвуковой пайки индия. Расстояние между контактами составляло $7 \pm 0,5$ мм. Источником постоянного тока и измерителем напряжения служил прибор Sub-Femtoamp Remote SourceMeter 6430 фирмы Keithley, позволяющий с высокой точностью измерять сопротивление в диапазоне от 100 мкОм до 20 ГОм.

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ. На рис. 1 приведены рентгенограммы пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ ($35 \leq x \leq 81$ % (ат.)), синтезированных в кислородсодержащей атмосфере при двух давлениях кислорода ($P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ и $3,7 \cdot 10^{-3}$ Па) на подложках из фольги алюминия. Дифракционная линия, наблюдаемая на рентгенограммах 3–6 при углах $2\Theta = 44,2 \div 44,4^\circ$, может быть идентифицирована, как отражение от плоскости (110) ОЦК решетки сплава $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ [9, 12]. Интенсивность этой линии отражения пренебрежимо мала для пленки $(\text{FeCoZr})_{35}(\text{ЦТС})_{65}$ и постепенно увеличивается с ростом x . Данная линия отражения характеризуется значительным уширением $\Delta(2\Theta) = 6,0^\circ$, обусловленным наноразмерностью частиц. На всех рентгенограммах наблюдается также уширенная линия в области малых углов отражения, которая характеризует суперпозицию вкладов матрицы ЦТС [13] и оксидов железа и/или ферритов кобальта [14, 15]. Как следует из сопоставления рентгенограмм 1 и 6 на рис. 1, с увеличением x наблюдается смещение этой линии в сторону больших углов отражения 2Θ . Подобная тенденция свидетельствует об увеличении содержания в пленках окисленных

наночастиц (присутствие оксидов железа и/или ферритов кобальта) на фоне снижающегося вклада матрицы ЦТС. Уменьшение интенсивности линий, соответствующих матрице ЦТС, и возрастание интенсивности линии $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ с увеличением x находится в полном соответствии с изменением соотношения металлической и неметаллической фракций в пленках. Узкие рефлекссы, наблюдаемые на рентгенограммах в области высоких углов отражения, соответствуют подложке алюминия (см. рис. 1, рентгенограмма 11).

На рентгенограммах 7–10 (см. рис. 1), полученных на пленках FeCoZr –ЦТС, синтезированных при большем давлении ($P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па), наблюдается одна доминирующая линия отражения при $2\Theta \approx 33^\circ$, близкая по параметрам к оксидам железа [14]. В то же время дифракционная линия (110) $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ полностью отсутствует. Последнее

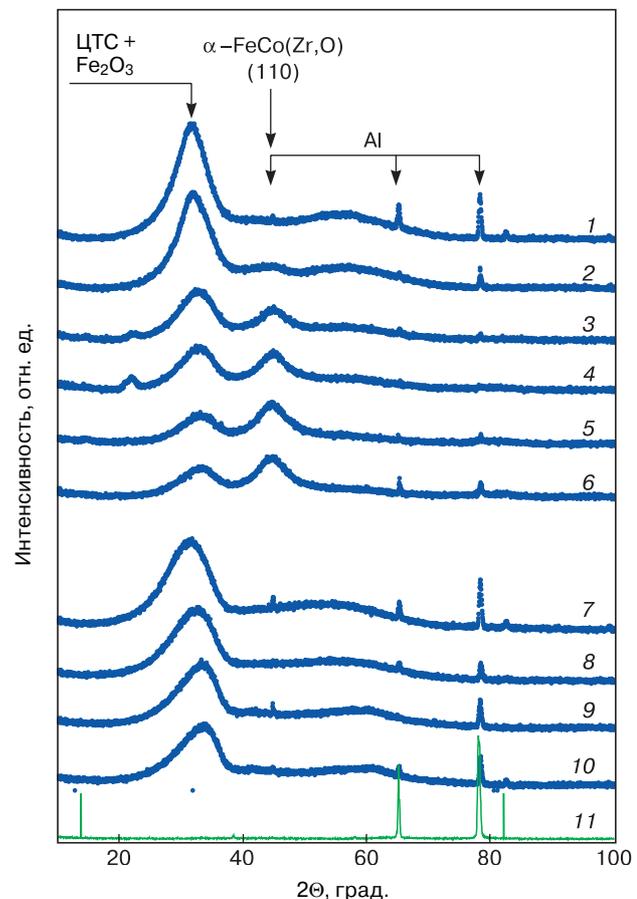


Рис. 1. Типичные экспериментальные рентгенограммы (точки), аппроксимированные функцией Ритвелда (сплошная линия) пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ ($35 \leq x \leq 81$ % (ат.)), синтезированных в атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$, на подложках фольги алюминия:

- 1 — $(\text{FeCoZr})_{35}(\text{ЦТС})_{65}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; 2 — $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; 3 — $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{ЦТС})_{37}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; 4 — $(\text{FeCoZr})_{67}(\text{ЦТС})_{33}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; 5 — $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ЦТС})_{23}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; 6 — $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; 7 — $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$, $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па; 8 — $(\text{FeCoZr})_{67}(\text{ЦТС})_{33}$, $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па; 9 — $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ЦТС})_{23}$, $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па; 10 — $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$, $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па; 11 — фольга алюминия

Fig. 1. Typical experimental X-ray patterns (dots) and Rietveld approximations (solid line) for $(\text{FeCoZr})_x(\text{ZTL})_{100-x}$ films ($35 \leq x \leq 81$ at.% synthesized in an $\text{Ar}+\text{O}_2$ atmosphere on aluminum foil substrates:

- (1) $(\text{FeCoZr})_{35}(\text{ZTL})_{65}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; (2) $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ZTL})_{50}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; (3) $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{ZTL})_{37}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; (4) $(\text{FeCoZr})_{67}(\text{ZTL})_{33}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; (5) $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ZTL})_{23}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; (6) $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ZTL})_{19}$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па; (7) $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ZTL})_{50}$, $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па; (8) $(\text{FeCoZr})_{67}(\text{ZTL})_{33}$, $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па; (9) $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ZTL})_{23}$, $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па; (10) $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ZTL})_{19}$, $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па; (11) aluminum foil

подтверждает предположение о полном окислении металлических гранул FeCoZr в указанных пленках в процессе осаждения в кислородсодержащей атмосфере при $P_O = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па. С учетом этого вывода следует обратить внимание на хорошее совпадение расположения линии, соответствующей полностью окисленным наночастицам FeCoZr на рентгенограммах пленок $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$, осажденных при двух различных давлениях $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ и $3,7 \cdot 10^{-3}$ Па.

Локальное окружение ионов железа и кобальта в окисленных пленках FeCoZr-ЦТС. Для более полного понимания полученных результатов далее представлен детальный анализ ближнего порядка в окисленных пленках $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$, изученно методами Fe-, Co- и Zr-EXAFS-спектроскопии. На рис. 2 показаны типичные модули EXAFS-функции после преобразования Фурье (ПФ) для железа и кобальта, полученные для наиболее характерных пленок с составами $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$ и $(\text{FeCoZr})_{79}(\text{ЦТС})_{21}$ ($P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па), синтезированных

в атмосфере Ar + O₂ на подложках из алюминиевой фольги, а также пленок $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$ и $(\text{FeCoZr})_{84}(\text{ЦТС})_{16}$ ($P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Па) и пленки $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$ ($P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Па), осажденных на подложки из ситалла. Для идентификации ближайшего окружения ионов железа и кобальта на рис. 2 представлены также кривые, характерные для эталонной пленки сплава FeCoZr и кристаллических эталонных образцов CoO, FeO, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Как следует из рис. 2, а, практически для всех составов пленок и значений давления P_O при синтезе вне зависимости от вида подложки ионы железа находятся в окружении ионов кислорода. Единственным исключением является окисленная пленка с максимальной достигнутой величиной x — $(\text{FeCoZr})_{84}(\text{ЦТС})_{16}$ — на подложке ситалла, осажденная при $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$. В этом случае ионы железа, как и ионы кобальта, находятся в окружении металлических ионов. Напротив, ионы кобальта находятся в основном в металлическом окружении. Согласно значениям R , соответствующим максимумам на

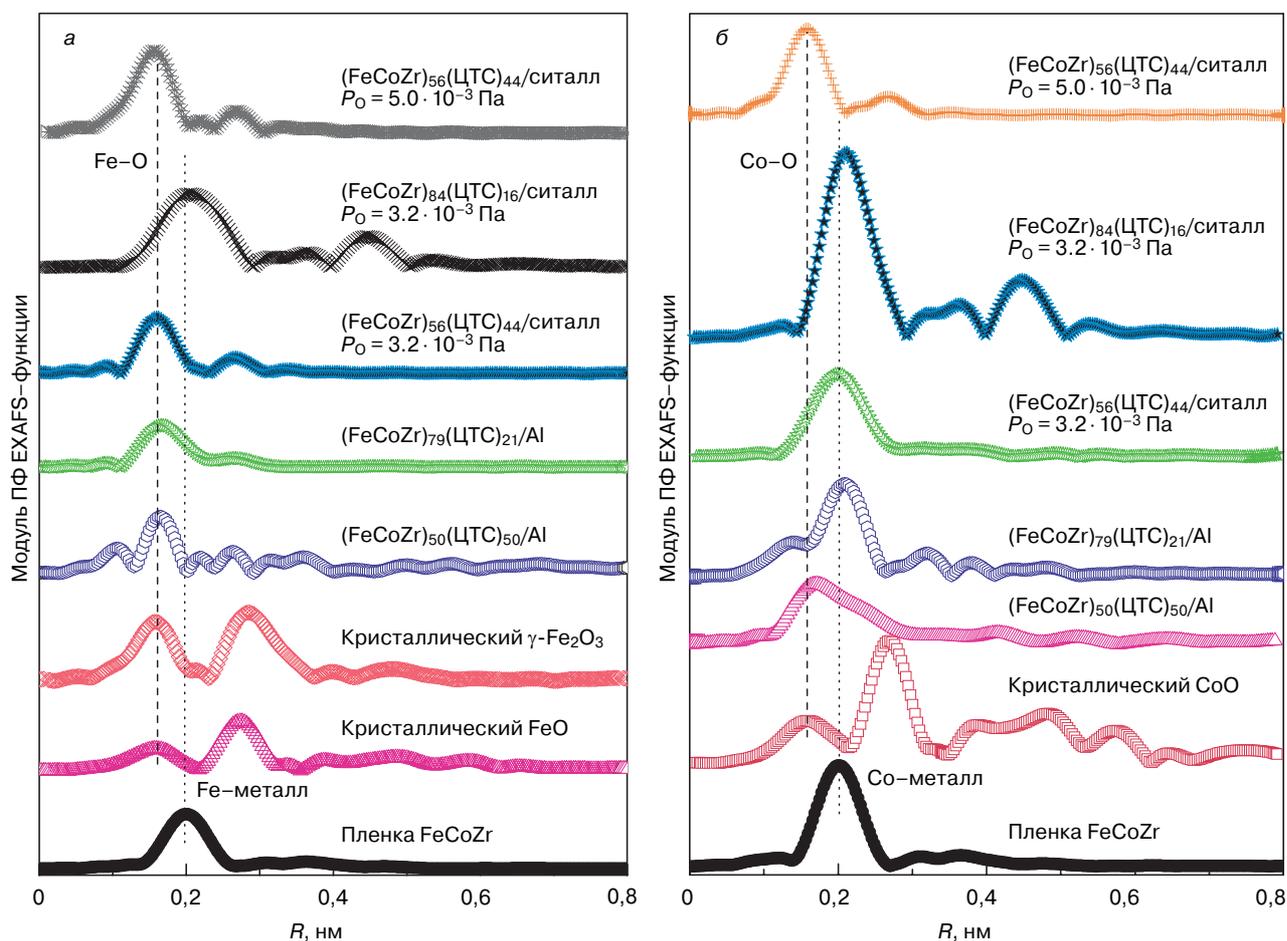


Рис. 2. Модули EXAFS-функции после Фурье-преобразования K -края поглощения железа (а) и кобальта (б), полученные для эталонной пленки сплава FeCoZr, окисленных пленок $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$ и $(\text{FeCoZr})_{79}(\text{ЦТС})_{21}$ на Al подложке ($P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па), $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$ и $(\text{FeCoZr})_{84}(\text{ЦТС})_{16}$ на подложке ситалла ($P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Па), $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$ на подложке ситалла ($P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Па), а также кристаллических эталонных образцов CoO, FeO, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 2. EXAFS function modules after Fourier transformation for absorption K edge of (a) iron and (b) cobalt for the FeCoZr alloy reference film and the oxidized films: $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ZTL})_{50}$ and $(\text{FeCoZr})_{79}(\text{ZTL})_{21}$ on an Al substrate ($P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па), $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ZTL})_{44}$ and $(\text{FeCoZr})_{84}(\text{ZTL})_{16}$ on a sitall substrate ($P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Па), and $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ZTL})_{44}$ on a sitall substrate ($P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Па), and CoO, FeO and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ reference crystalline specimens

линии поглощения кобальта, ионы кислорода являются их ближайшими соседями только для пленок вблизи порога перколяции x_C ($(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$) при $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па.

Следует отдельно отметить окисленную пленку $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$, осажденную при давлении $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Па. Для данной пленки ближайшее окружение ионов железа и кобальта составляют ионы кислорода, то есть наночастицы полностью окислены.

Локальное окружение ионов железа и кобальта ионами кислорода при $x \approx x_C$ ($(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$) хорошо коррелирует с отсутствием (либо чрезвычайно малым вкладом) линии рентгеновского отражения, соответствующей сплаву $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ (см. рис. 1, кривые 1 и 2). Это свидетельствует о практически полном окислении наночастиц FeCoZr в пленках, соответствующих составам до порога перколяции. За порогом перколяции локальное окружение ионов железа типично для его оксидов, в то время как ионы кобальта находятся в металлическом окружении (рис. 2, а и б, для пленки $(\text{FeCoZr})_{79}(\text{ЦТС})_{21}$). В сочетании с интенсивной линией отражения, соответствующей сплаву $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ на рентгенограммах пленок

$(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ЦТС})_{23}$ и $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$ (см. рис. 1, кривые 5 и 6), различие в локальном окружении железа и кобальта можно объяснить одновременным присутствием металлического сплава $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$, обогащенного кобальтом, и разупорядоченных оксидов железа. Подобное селективное окисление ранее подробно обсуждалось для окисленных пленок $\text{FeCoZr-Al}_2\text{O}_3$ [16, 17].

В целом, изменение структурно-фазового состава, а именно: окисление наночастиц при различных давлениях P_O в зависимости от вклада металлической фракции x , можно проинтерпретировать следующим образом. Согласно данным ЯГР-спектроскопии для гранулированных нанокмозитов [10, 17, 18], при более низком давлении кислорода в камере при осаждении пленок ($P_O = (2,4\text{—}3,2) \cdot 10^{-3}$ Па) при $x < 67\%$ (ат.) пленки, как правило, содержат суперпарамагнитные наночастицы сложного оксида $\text{Fe}^{3+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$ (на основе магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или магнетита Fe_3O_4) и $\text{Fe}^{2+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$ (на основе вюститита $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ или сложного оксида $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$). Для пленок с $x \geq 67\%$ (ат.) дополнительно наблюдается формирование ферромагнитных наночастиц $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ или их ферромаг-

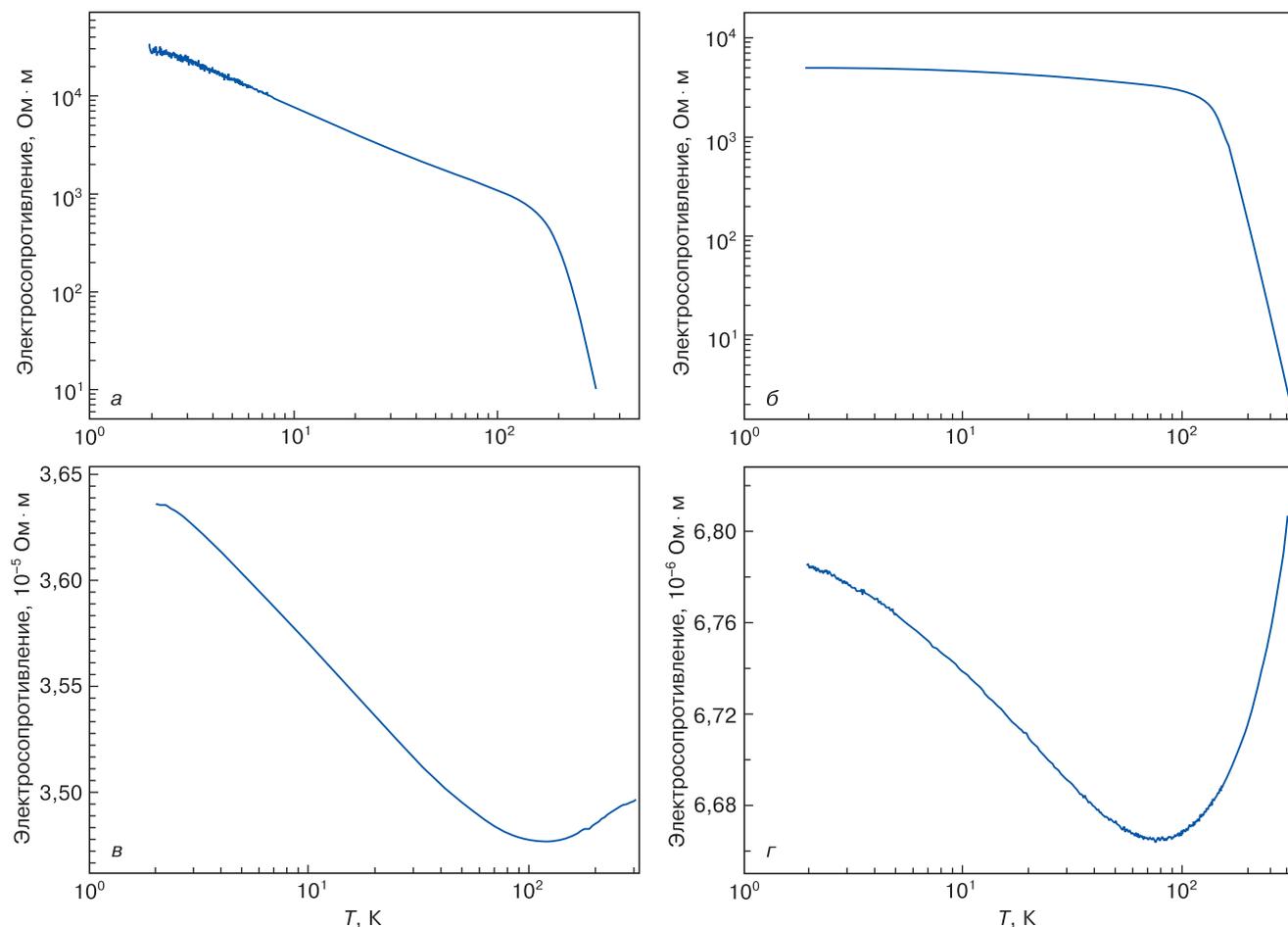


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления для окисленных пленок $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{ЦТС})_{60}$ (а), $(\text{FeCoZr})_{54}(\text{ЦТС})_{46}$ (б), $(\text{FeCoZr})_{69}(\text{ЦТС})_{31}$ (в), $(\text{FeCoZr})_{85}(\text{ЦТС})_{15}$ (г), синтезированных при $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Па

Fig. 3. Thermal coefficients of electrical resistivity of oxidized films: (a) $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{ZTL})_{60}$, (б) $(\text{FeCoZr})_{54}(\text{ZTL})_{46}$, (в) $(\text{FeCoZr})_{69}(\text{ZTL})_{31}$ and (г) $(\text{FeCoZr})_{85}(\text{ZTL})_{15}$ synthesized at $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa

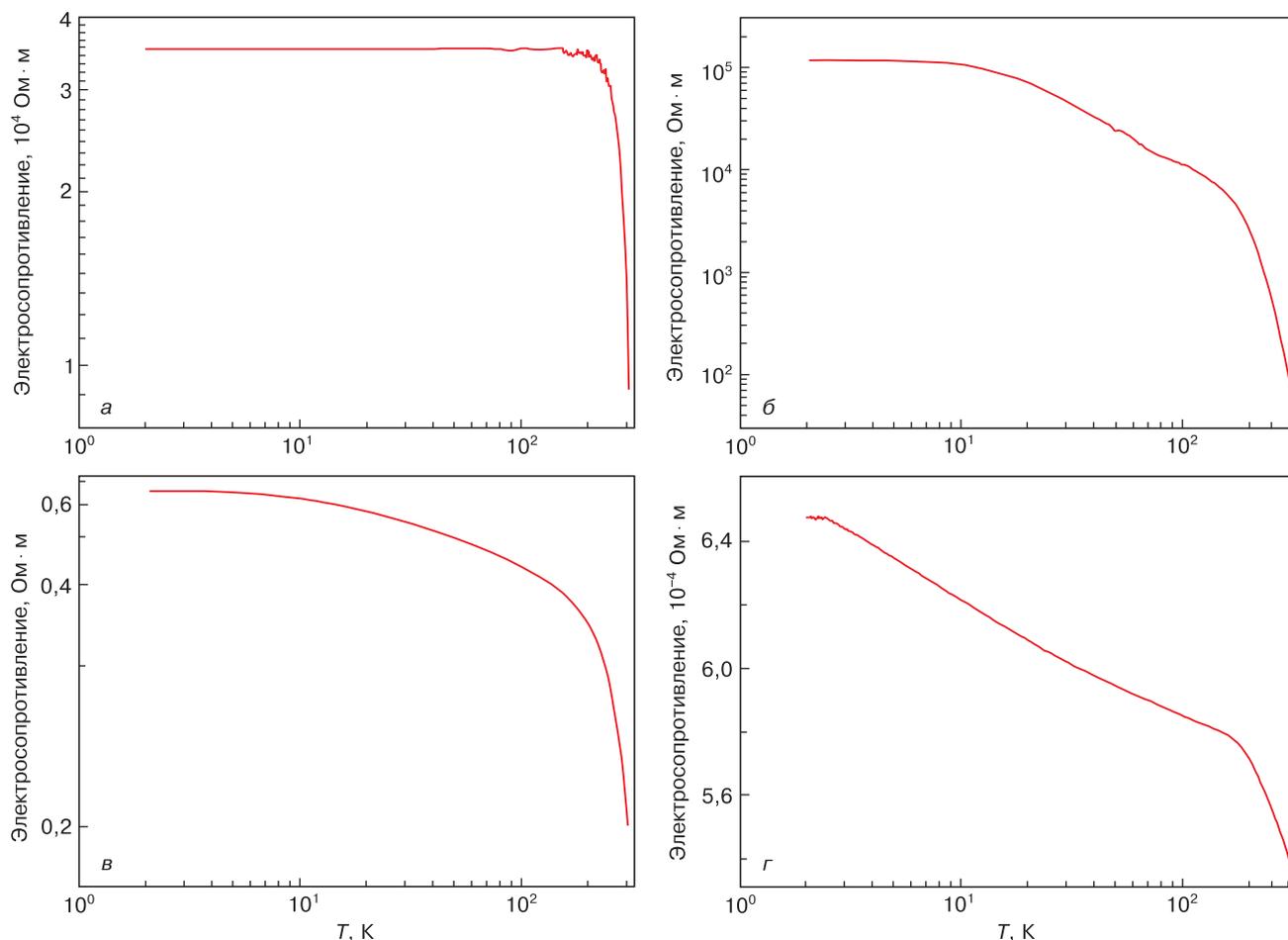


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления для окисленных пленок $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{ЦТС})_{70}$ (а), $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$ (б), $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{ЦТС})_{36}$ (в), $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$ (г), синтезированных при $P_{\text{O}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Па

Fig. 4. Thermal coefficients of electrical resistivity of oxidized films: (а) $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{ZTL})_{60}$, (б) $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ZTL})_{50}$, (в) $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{ZTL})_{36}$ and (г) $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ZTL})_{19}$ synthesized at $P_{\text{O}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ Pa

нитно-взаимодействующих агломераций, вклад которых возрастает с увеличением x . С повышением давления кислорода ($P_{\text{O}} = (3,7 \div 5,0) \cdot 10^{-3}$ Па) при синтезе наблюдается формирование только суперпарамагнитных наночастиц сложного оксида $\text{Fe}^{3+}(\text{Co}, \text{Zr})\text{O}$ во всем диапазоне исследованных составов [10, 17—19].

Температурные и полевые зависимости электросопротивления окисленных пленок FeCoZr -ЦТС.

Типичные температурные зависимости электросопротивления окисленных пленок FeCoZr -ЦТС, синтезированных при $P_{\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-3}$ и $5,0 \cdot 10^{-3}$ Па, показаны на рис. 3 и 4. Для пленок, синтезированных при меньшем давлении, кривые характеризуются отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) для составов с содержанием $x < x_{\text{C}}$, а также относится и к пленкам за порогом перколяции в интервале температур ниже ≈ 100 К, что может указывать на активационный механизм электропроводности в рассматриваемых пленках.

Вместе с тем, наблюдаемые кривые не удается аппроксимировать линейной зависимостью в координатах Мотта ($T^{-0,25}$) или Шкловского—Эф-

роса ($T^{-0,5}$), что свидетельствует об усложнении механизма электропроводности в пленках с матрицей ЦТС, по сравнению с близкими по составу гранулированными пленками [11, 12, 20—24]. На температурных зависимостях электросопротивления для окисленных пленок FeCoZr -ЦТС с содержанием $x > x_{\text{C}}$ при температурах выше 100 К наблюдается резкий переход к положительному ТКС, указывающему на наличие вклада механизма проводимости, типичного для металлов. Кроме того, как видно из рис. 3, смена знака ТКС наблюдается для пленок $(\text{FeCoZr})_{69}(\text{ЦТС})_{31}$ и $(\text{FeCoZr})_{85}(\text{ЦТС})_{15}$, характеризующихся резким снижением электросопротивления, по сравнению с пленками $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{ЦТС})_{60}$, $(\text{FeCoZr})_{54}(\text{ЦТС})_{46}$. При увеличении давления кислорода при синтезе температурные зависимости характеризуются отрицательным ТКС во всем диапазоне исследованных составов (рис. 4). Увеличение x сопровождается ростом электропроводности, хотя и не столь заметным, как в случае менее окисленных пленок FeCoZr -ЦТС, рассмотренных выше (см. рис. 3). Причиной указанных особенностей поведения, очевидно, является полное окисление

наночастиц, подтвержденное результатами спектроскопии EXAFS (см. рис. 2) и ЯГР-спектроскопии [10, 17, 18].

Заключение

Методом РСА показано, что в результате синтеза при $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па пленки $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ содержат полностью окисленные наночастицы для составов $x < 50$ % (ат.) и сочетание неокисленных наночастиц $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ и полностью окисленных наночастиц для $x > 50$ % (ат.). Пленки, осажденные при $P_O = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Па, содержат лишь полностью окисленные наночастицы во всем диапазоне исследованных составов. На основании анализа изменения протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения железа и кобальта в пленках $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$, окисленных при $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Па, установлено, что при $x \approx x_C$ локальное окружение ионов железа и кобальта соответствует практически полностью окисленным наночастицам FeCoZr , в то время, как при $x > x_C$ оно свидетельствует об одновременном присутствии металлического сплава $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$, обогащенного кобальтом, и оксидов железа. Изменение расположения максимумов EXAFS-функции после ПФ для железа и кобальта в пленках FeCoZr -ЦТС, окисленных при $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Па, указывает на переход локального окружения ионов железа от типичного для оксидов к характерному для металлического окружения

с ростом x . Локальное окружение кобальта в этом случае является типично металлическим для всех исследованных составов. В случае наибольшего давления кислорода ($P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Па) при синтезе пленок ближайшее окружение ионов железа и кобальта составляют ионы кислорода, что указывает на полное окисление наночастиц.

Температурные зависимости электропроводности окисленных пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$, 40 % (ат.) $\leq x < 85$ % (ат.), синтезированных при $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Па, свидетельствуют об отрицательном ТКС в диапазоне температур $2\text{--}300$ К при $x \leq 54$ % (ат.) и смене знака ТКС на положительный в диапазоне температур $100\text{--}300$ К при $x \geq 69$ % (ат.). Наблюдаемый переход от отрицательного к положительному ТКС может быть объяснен изменением фазового состава, в частности степенью окисления наночастиц FeCoZr . Так, до порога перколяции (при $x \geq 69$ % (ат.)) пленки, как правило, содержат наночастицы сложных оксидов $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$, а при более высоких значениях x наблюдается формирование как сложных оксидов $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$, так и ферромагнитных наночастиц $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$, обеспечивающих металлический механизм проводимости.

Для пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$, синтезированных при более высоких давлениях кислорода $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Па, отрицательный знак ТКС характерен во всем диапазоне исследованных составов, что обусловлено полным окислением наночастиц с образованием сложных оксидов $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$.

Библиографический список

1. Золотухин И.В., Стогней О.В. Физика наносистем: графены и гранулированные наноконпозиты: учеб. пособие. Воронеж: Воронежский государственный технический университет; 2011. 226 с.
2. Ситников А.В. Электрические и магнитные свойства наногетерогенных систем металл-диэлектрик: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж; 2009. 280 с.
3. Blinov M.I., Shakhov M.A., Rylkov V.V., Lähderant E., Prudnikov V.N., Nikolaev S.N., Sitnikov A.V., Granovsky A.B. Magnetoresistance of $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ and $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ nanocomposites below the percolation threshold in pulsed magnetic fields. *J. Magn. Mater.* 2019; 469: 155—160. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.023>
4. Kalinin Yu.E., Makagonov V.A., Sitnikov A.V., Granovsky A.B. Electrical properties of ferromagnetic-insulator nanocomposites. *Eur. Phys. J. Web Conf.* 2018; 185: 03001. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818503001>
5. Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. The structure, conductive properties, and reflective properties of amorphous granulated $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{ZrO})_{1-x}$ composite films. *Tech. Phys.* 2017; 62: 261—269. <https://doi.org/10.1134/S1063784217020025>
6. Kulyk M.M., Kalita V.M., Lozenko A.F., Ryabchenko S.M., Stogney O.V., Sitnikov A.V., Korenivski V. Magnetic properties and anisotropic coercivity in nanogranular films of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ above the percolation limit. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014; 47(34): 345002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/34/345002>
7. Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. Nanostructure and electrical conductivity of amorphous granulated $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ composite films. *Tech. Phys.* 2016; 61(3): 416—423. <https://doi.org/10.1134/S1063784216030038>
8. Mikhailovskii Yu.O., Prudnikov V.N., Ryl'kov V.V., Chernoglazov K.Yu., Sitnikov A.V., Kalinin Yu.E., Granovskii A.B. Logarithmic temperature dependence of electrical resistivity of $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{AlO})_{100-x}$ nanocomposites. *Phys. Solid State.* 2016; 58(3): 444—446. <https://doi.org/10.1134/S1063783416030227>
9. Касюк Ю.В., Федотова Ю.А., Marszalek M., Karczmarzka A., Mitura-Nowak M., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. Влияние давления кислорода на фазовый состав и магнитную структуру наноконпозитов $\text{FeCoZr-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$. *Физика твердого тела.* 2012; 54(1): 166—172. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/497>
10. Koltunowicz T.N., Fedotova J.A., Zhukowski P., Saad A., Fedotov A., Kasiuk J.V., Larkin A.V. Negative capacitance in $(\text{FeCoZr})\text{-(PZT)}$ nanocomposite films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013; 46(12): 125304. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/12/125304>
11. Saad A., Fedotova J., Nechaj J., Szilagy E., Marszalek M. Tuning of magnetic properties and structure of granular $\text{FeCoZr-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites by oxygen incor-

poration. *J. Alloys Compd.* 2009; 471(1–2): 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.120>

12. Fedotova J.A., Przewoznik J., Kapusta Cz., Milosavljević M., Kasiuk J.V., Zukrowski J., Sikora M., Maximenko A.A., Szepietowska D., Homewood K.P. Magnetoresistance in FeCoZr–Al₂O₃ nanocomposite films containing “metal core–oxide shell” nanogranules. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011; 44(49): 495001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/49/495001>

13. Gridnev S.A., Kalgin A.V. Phase transitions in $x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_{3-(1-x)}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetoelectric composites. *Phys. Solid State.* 2009; 51: 1458–1461. <https://doi.org/10.1134/S1063783409070324>

14. Найден Е.П., Журавлев В.А., Итин В.И., Терехова О.Г., Магаева А.А., Иванов Ю.Ф. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков оксидных ферримагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем. *Физика твердого тела.* 2008; 50(5): 857–863. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2643>

15. Shi Y., Ding J., Yin H. CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by the mechanochemical method. *J. Alloys Compd.* 2000; 308(1–2): 290–295. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00921-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00921-X)

16. Fedotova J., Kasiuk J., Przewoznik J., Kapusta Cz., Svito I., Kalinin Yu., Sitnikov A. Effect of oxide shells on the magnetic and magnetotransport characteristics of oxidized FeCoZr nanogranules in Al₂O₃. *J. Alloys Compd.* 2011; 509(41): 9869–9875. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.066>

17. Kasiuk J., Fedotova J., Przewoznik J., Kapusta Cz., Sikora M., Żukrowski J., Grce A., Milosavljević M. Oxidation controlled phase composition of FeCo(Zr) nanoparticles in CaF₂ matrix. *Mater. Character.* 2016; 113: 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.010>

18. Koltunowicz T.N., Zukowski P., Boiko O., Saad A., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Larkin A.V., Kasiuk J. AC hopping conductance in nanocomposite films with ferromagnetic alloy nanoparticles in a PbZrTiO₃ matrix. *J. Electron. Mater.* 2015; 44(7): 2260–2268. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3685-9>

19. Kumar H., Olivi L., Aquilanti G., Ghosh S., Srivastava P., Kabiraj D., Avasthi D. K. Stabilization of FeCo alloy phase in FeCo–SiO₂ nanocomposites. *Adv. Mater. Lett.* 2013; 4(6): 390–397. <https://doi.org/10.5185/amlett.2012.ib.101>

20. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Boiko O., Bondariev V., Czarnacka K., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Svito I.A. Impedance model of metal–dielectric nanocomposites produced by ion–beam sputtering in vacuum conditions and its experimental verification for thin films of (FeCoZr)_x(PZT)_(100-x). *Vacuum.* 2015; 120(B): 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.04.035>

21. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Bomdariev V., Fedotov A.K., Fedotova J.A. Determining the percolation threshold for (FeCoZr)_x(CaF₂)_(100-x) nanocomposites produced by pure argon ion–beam sputtering. *J. Alloys Compd.* 2016; 683: 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.070>

22. Fujiwara Y., Matsuda H., Sato K., Jimbo M., Kobayashi T. Magnetoresistance and electronic structure of granular films with MgO or MgF₂ matrices. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011; 266(1): 012087. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/266/1/012087>

23. Peng D.L., Wang J.B., Wang L.S., Liu X.L., Wang Zh.W., Chen Y.Zh. Electron transport properties of magnetic granular films. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 2013; 56: 15–28. <https://doi.org/10.1007/s11433-012-4969-1>

24. Gerke M.N., Istratov A.V., Bukharov D.N., Novikova O.A., Skryabin I.O., Arakelian S.M. Studying the structure and electrical conductivity of thin granulated bimetallic films. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics.* 2017; 81: 1387–1390. <https://doi.org/10.3103/S1062873817120127>

References

1. Zolotukhin I.V., Stognei O.V. Physics of nanosystems: graphenes and granular nanocomposites. Voronezh: Voronezh State Technical University; 2011. 226 p. (In Russ.)

2. Sitnikov A.V. *Electrical and magnetic properties of nanoheterogeneous metal–dielectric systems*: Dis. Dr. Sci. (Phys.–Math.). Voronezh; 2009. 280 p. (In Russ.)

3. Blinov M.I., Shakhov M.A., Rylkov V.V., Lähderant E., Prudnikov V.N., Nikolaev S.N., Sitnikov A.V., Granovsky A.B. Magnetoresistance of (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(SiO₂)_{100-x} and (Co₈₄Nb₁₄Ta₂)_x(Al₂O₃)_{100-x} nanocomposites below the percolation threshold in pulsed magnetic fields. *J. Magn. Mater.* 2019; 469: 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.023>

4. Kalinin Yu.E., Makagonov V.A., Sitnikov A.V., Granovsky A.B. Electrical properties of ferromagnetic–insulator nanocomposites. *Eur. Phys. J. Web Conf.* 2018; 185: 03001. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818503001>

5. Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. The structure, conductive properties, and reflective properties of amorphous granulated (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)_x(ZrO)_{1-x} composite films. *Tech. Phys.* 2017; 62: 261–269. <https://doi.org/10.1134/S1063784217020025>

6. Kulyk M.M., Kalita V.M., Lozenko A.F., Ryabchenko S.M., Stognei O.V., Sitnikov A.V., Korenivski V. Magnetic properties and anisotropic coercivity in nanogranular films of Co/Al₂O₃ above the percolation limit. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014; 47(34): 345002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/34/345002>

7. Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. Nanostructure and electrical conductivity of amorphous granulated (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)_x(Al₂O₃)_{1-x} composite films. *Tech. Phys.* 2016; 61(3): 416–423. <https://doi.org/10.1134/S1063784216030038>

8. Mikhailovskii Yu.O., Prudnikov V.N., Ryl'kov V.V., Chernoglazov K.Yu., Sitnikov A.V., Kalinin Yu.E., Granovskii A.B. Logarithmic temperature dependence of electrical resistivity of (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)_x(AlO)_{100-x} nanocomposites. *Phys. Solid State.* 2016; 58(3): 444–446. <https://doi.org/10.1134/S1063783416030227>

9. Kasiuk J.V., Fedotova J.A., Marszalek M., Karczmarska A., Mitura–Nowak M., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. Effect of oxygen pressure on phase composition and magnetic structure of FeCoZr–Pb(ZrTi)O₃ nanocomposites. *Phys. Solid State.* 2012; 54: 178–184. <https://doi.org/10.1134/S1063783412010179>

10. Koltunowicz T.N., Fedotova J.A., Zhukowski P., Saad A., Fedotov A., Kasiuk J.V., Larkin A.V. Negative capacitance in (FeCoZr)–(PZT) nanocomposite films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013; 46(12): 125304. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/12/125304>

11. Saad A., Fedotova J., Nechaj J., Szilagy E., Marszalek M. Tuning of magnetic properties and structure of granular FeCoZr–Al₂O₃ nanocomposites by oxygen incor-

poration. *J. Alloys Compd.* 2009; 471(1–2): 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.120>

12. Fedotova J.A., Przewoznik J., Kapusta Cz., Milosavljević M., Kasiuk J.V., Zukrowski J., Sikora M., Maximenko A.A., Szepietowska D., Homewood K.P. Magnetoresistance in FeCoZr–Al₂O₃ nanocomposite films containing “metal core–oxide shell” nanogranules. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011; 44(49): 495001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/49/495001>

13. Gridnev S.A., Kalgin A.V. Phase transitions in $x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_{3-(1-x)}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetoelectric composites. *Phys. Solid State.* 2009; 51: 1458–1461. <https://doi.org/10.1134/S1063783409070324>

14. Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Itin V.I., Terekhova O.G., Magaeva A.A., Ivanov Yu.F. Magnetic properties and structural parameters of nanosized oxide ferrimagnet powders produced by mechanochemical synthesis from salt solutions. *Phys. Solid State.* 2008; 50: 894–900. <https://doi.org/10.1134/S1063783408050156>

15. Shi Y., Ding J., Yin H. CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by the mechanochemical method. *J. Alloys Compd.* 2000; 308(1–2): 290–295. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00921-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00921-X)

16. Fedotova J., Kasiuk J., Przewoznik J., Kapusta Cz., Svito I., Kalinin Yu., Sitnikov A. Effect of oxide shells on the magnetic and magnetotransport characteristics of oxidized FeCoZr nanogranules in Al₂O₃. *J. Alloys Compd.* 2011; 509(41): 9869–9875. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.066>

17. Kasiuk J., Fedotova J., Przewoznik J., Kapusta Cz., Sikora M., Zukrowski J., Grce A., Milosavljević M. Oxidation controlled phase composition of FeCo(Zr) nanoparticles in CaF₂ matrix. *Mater. Character.* 2016; 113: 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.010>

18. Koltunowicz T.N., Zukowski P., Boiko O., Saad A., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Larkin A.V., Kasiuk J. AC hopping conductance in nanocomposite films with ferromagnetic alloy nanoparticles in a PbZrTiO₃ matrix. *J. Electron. Mater.* 2015; 44(7): 2260–2268. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3685-9>

19. Kumar H., Olivi L., Aquilanti G., Ghosh S., Srivastava P., Kabiraj D., Avasthi D. K. Stabilization of FeCo alloy phase in FeCo–SiO₂ nanocomposites. *Adv. Mater. Lett.* 2013; 4(6): 390–397. <https://doi.org/10.5185/amlett.2012.ib.101>

20. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Boiko O., Bondariev V., Czarnacka K., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Svito I.A. Impedance model of metal–dielectric nanocomposites produced by ion–beam sputtering in vacuum conditions and its experimental verification for thin films of (FeCoZr)_x(PZT)_(100-x). *Vacuum.* 2015; 120(B): 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.04.035>

21. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Bomdariev V., Fedotov A.K., Fedotova J.A. Determining the percolation threshold for (FeCoZr)_x(CaF₂)_(100-x) nanocomposites produced by pure argon ion–beam sputtering. *J. Alloys Compd.* 2016; 683: 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.070>

22. Fujiwara Y., Matsuda H., Sato K., Jimbo M., Kobayashi T. Magnetoresistance and electronic structure of granular films with MgO or MgF₂ matrices. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011; 266(1): 012087. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/266/1/012087>

23. Peng D.L., Wang J.B., Wang L.S., Liu X.L., Wang Zh.W., Chen Y.Zh. Electron transport properties of magnetic granular films. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 2013; 56: 15–28. <https://doi.org/10.1007/s11433-012-4969-1>

24. Gerke M.N., Istratov A.V., Bukharov D.N., Novikova O.A., Skryabin I.O., Arakelian S.M. Studying the structure and electrical conductivity of thin granulated bimetallic films. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics.* 2017; 81: 1387–1390. <https://doi.org/10.3103/S1062873817120127>

Информация об авторе / Information about the author

Федотова Юлия Александровна — доктор физ.–мат. наук, главный научный сотрудник, заместитель директора; Научно–исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>, e–mail: Julia@hep.by

Julia A. Fedotova — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Deputy–Director; Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>, e–mail: Julia@hep.by

Поступила в редакцию 03.09.2021; поступила после доработки 20.09.2021; принята к публикации 21.09.2021
Received 3 September 2021; Revised 20 September 2021; Accepted 21 September 2021

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 3. С. 153—161.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-153-161

УДК 621.315.592

Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации свободных электронов в образцах n -InAs

© 2021 г. Т. Г. Югова✉, А. Г. Белов, В. Е. Каневский, Е. И. Кладова,
С. Н. Князев, И. Б. Парфентьева

*АО «Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия*

✉ Автор для переписки: P_Yugov@mail.ru

Аннотация. Разработана теоретическая модель, позволяющая определять концентрации свободных электронов в образцах n -InAs по характеристическим точкам на спектрах отражения в дальней инфракрасной области. Показано, что при этом необходимо учитывать плазмон–фононное взаимодействие (в противном случае значение концентрации электронов оказывается завышенным). Получена расчетная зависимость концентрации электронов $N_{\text{опт}}$ от характеристического волнового числа ν_+ , которая описывается полиномом третьей степени. Исследовались образцы арсенида индия, легированные оловом или серой. При комнатной температуре были проведены измерения концентрации электронов двумя способами: с помощью разработанного авторами оптического метода ($N_{\text{опт}}$) и по традиционной четырехконтактной холловской методике (метод Ван–дер–Пау, $N_{\text{холл}}$). Отражающие поверхности образцов обрабатывались с помощью химической полировки или шлифовки на мелкозернистом абразивном материале. Показано, что для всех исследованных образцов выполняется условие: $N_{\text{опт}} > N_{\text{холл}}$. Различие между оптическими и холловскими значениями концентрации электронов больше в случае полированной отражающей поверхности образца. Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными более ранними данными для образцов n -GaAs. Предложена качественная модель, объясняющая полученные экспериментальные результаты.

Ключевые слова: арсенид индия, концентрация электронов, эффект Холла, спектр отражения, плазмон–фононное взаимодействие

Для цитирования: Югова Т.Г., Белов А.Г., Каневский В.Е., Кладова Е.И., Князев С.Н., Парфентьева И.Б. Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации свободных электронов в образцах n -InAs. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 153—161. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-153-161>

Comparison between optical and electrophysical data on free electron concentration in n -InAs samples

T. G. Yugova✉, A. G. Belov, V. E. Kanevskii, E. I. Kladova,
S. N. Knyasev, I. B. Parfent'eva

*Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC)
2 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russia*

✉ Corresponding author: P_Yugov@mail.ru

Abstract. A theoretical model has been developed for determining free electron concentration in n -InAs from characteristic points in far infrared region of reflection spectra. We show that when determining free electron concentration one should take into account the plasmon–phonon coupling, otherwise free electron concentration will be overestimated. We have calculated electron concentration, N_{opt} , as a function of characteristic wave number, ν_+ , which is described by a third order polynomial. Twenty one n -InAs samples (5-doped with tin and 16-doped with sulfur) have been tested at room temperature for electron concentration using two methods, i.e., the conventional four-probe (Van der Pau) method (N_{Hall}) and the optical method developed by us (N_{opt}). The reflective surfaces of investigated samples were processed either with chemical–mechanical polishing or treating with short-grained abrasive powder. It was shown that for all the investigated samples the condition $N_{opt} > N_{Hall}$ was relevant. The difference between optical and electrophysical electron concentration values has been shown to be greater in case of chemically polished reflective surface of the sample and smaller in case of abrasive-treated one. The experimental results have been compared with the same data previously obtained for n -GaAs samples. Qualitative model has been suggested to explain obtained experimental data.

Keywords: indium arsenide, electron concentration, Hall-effect, reflection spectra, plasmon–phonon coupling

For citation: Yugova T.G., Belov A.G., Kanevskii V.E., Kladova E.I., Knyasev S.N., Parfent'eva I.B. Comparison between optical and electrophysical data on free electron concentration in n -InAs samples. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(3): 153–161. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-153-161>

Введение

Если значения одного и того же параметра можно измерить разными способами, то ценность полученной информации заметно возрастает. Целесообразно сопоставить результаты измерений, принимая во внимание, что у каждого метода есть свои характерные особенности. Так например, концентрацию свободных носителей заряда в образцах полупроводниковых материалов обычно определяют, используя эффект Холла или в его классической (шестиконтактной) геометрии, или (что гораздо удобнее) применяя четырехконтактную схему (метод Ван-дер-Пау).

Для сильно легированных полупроводников наряду с эффектом Холла для определения концен-

трации свободных носителей заряда (**КСНЗ**) часто используется так называемый метод плазменного отражения, выгодно отличающийся от холловского тем, что он является бесконтактным и неразрушающим. Записывается спектральная зависимость коэффициента отражения в дальней инфракрасной (**ДИК**) области, и по положению характеристических точек определяется значение КСНЗ.

Необходимо отметить, что значения КСНЗ, полученные из электрофизических измерений, относятся ко всему объему образца. Наоборот, значения КСНЗ, полученные из оптических измерений, характеризуют только узкий приповерхностный слой исследуемого образца. Следовательно, данные, полученные этими методами, вообще говоря, могут отличаться. Так, в работе [1] на примере n -GaAs бы-

ло показано, что значения концентрации свободных электронов, рассчитанные из холловских данных ($N_{\text{холл}}$), могут быть или меньше, или больше аналогичных значений, определенных из ДИК-спектров отражения ($N_{\text{опт}}$).

В течение ряда лет на образцах различных полупроводниковых материалов мы проводим исследование возможности замены традиционных холловских измерений (требующих нанесения контактов) на более удобные и экспрессные — оптические (бесконтактные и неразрушающие).

По аналогии с работой [1], в которой исследовались образцы арсенида галлия, легированные теллуром, ниже представлены результаты оптических и электрофизических измерений образцов $n\text{-InAs}$, легированных серой и оловом.

Образцы и методы исследования

Измерения проводились на 21 образце $n\text{-InAs}$, легированных серой (16 образцов) и оловом (5 образцов). Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины в форме квадрата со стороной 6—10 мм и толщиной 1,03—2,26 мм (табл. 1). Из монокристаллических слитков арсенида индия ориентации (100), полученных методом Чохральского, вначале вырезались пластины толщиной ~ 2 мм перпендикулярно к оси роста, после чего из пластин вырезались образцы указанного выше размера. В дальнейшем образцы подвергались механической шлифовке, а затем — химической полировке. Все измерения проводились при комнатной температуре.

При проведении электрофизических измерений в качестве материала для изготовления контактов использовался индий. На держателе размещались два образца (по одному с каждой стороны); контактные медные луженые проволоочки припаивались к соответствующим выводам держателя. Держатель с образцами помещался в зазоре между полюсами сердечника электромагнита перпендикулярно к направлению вектора индукции магнитного поля. Измерения проводились при значении магнитной индукции $B = 0,5$ Тл, через образец пропускался ток в 200 мА. Далее вычислялись значения удельного электрического сопротивления ρ , концентрации свободных электронов $N_{\text{холл}}$ и их подвижности μ . Случайная относительная погрешность определения значения $N_{\text{холл}}$ не превышала $\pm 10\%$.

Значения $N_{\text{опт}}$ определялись по спектрам отражения в ДИК-области (плазменный резонанс) [2—6]; при этом учитывалось взаимодействие плазменных колебаний с продольными оптическими фононами (плазмон-фононное взаимодействие) [7—17]. Зависимость спектра отражения от волнового числа $R(\nu)$ записывалась в спектральном интервале 340—1000 см^{-1} с помощью фурье-спектрометра Tensor-27. Далее спектры отражения обрабатывались с помо-

щью дисперсионных соотношений Крамерса—Кронига. Вычислялись зависимости действительной $\epsilon_1(\nu)$ и мнимой $\epsilon_2(\nu)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ и вычислялась зависимость мнимой части ($-1/\epsilon$) от волнового числа: $f_1(\nu) = \text{Im}(-1/\epsilon) = \epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ [18]. Эта зависимость имеет характерный колоколообразный вид с явно выраженным максимумом [18—21]. Определялось характеристическое волновое число ν_+ , отвечающее этому максимуму, и далее по полученному значению ν_+ с помощью расчетной градуировочной зависимости вычислялось значение $N_{\text{опт}}$.

Более подробно метод определения $N_{\text{опт}}$ по спектру отражения изложен в работе [1] применительно к материалу $n\text{-GaAs}$ и в работе [22] применительно к материалу $n\text{-InSb}$. При построении градуировочной зависимости $N_{\text{опт}} = f_2(\nu)$ для $n\text{-InAs}$ учитывалась непараболичность зоны проводимости InAs. Ниже приведены значения параметров, входящих в расчетные формулы:

Ширина запрещенной зоны E_g , эВ.....	0,36 [23]
Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞	11,6 [24]
Волновое число, отвечающее частоте продольного оптического фонона ν_{LO} , см^{-1}	243 [24]
Волновое число, отвечающее частоте поперечного оптического фонона ν_{TO} , см^{-1}	219 [24]
Матричный элемент взаимодействия зон валентной и проводимости P_{cv} , эВ · см	$8,7 \cdot 10^{-8}$ [24]

В результате была построена расчетная градуировочная зависимость концентрации электронов от характеристического волнового числа (рис. 1), которая хорошо описывается полиномом третьей степени:

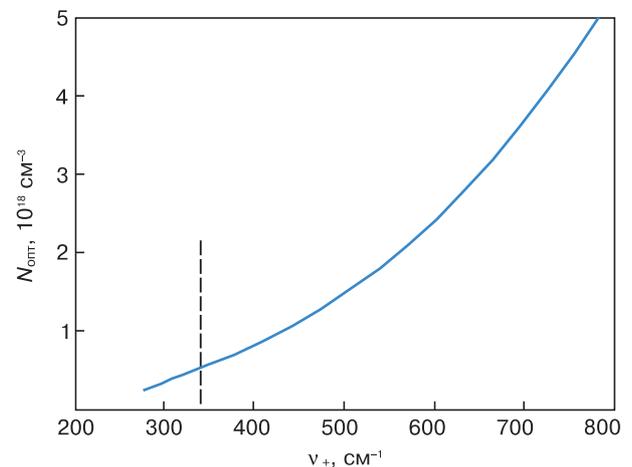


Рис. 1. Расчетная градуировочная зависимость концентрации электронов от характеристического волнового числа.

Вертикальная штриховая линия — край рабочего диапазона Фурье-спектрометра Tensor-27

Fig. 1. Calculated electron concentration vs characteristic wave-number calibration curve.

The vertical dotted line is the edge of the Tensor-27 Fourier spectrometer operation range

$$N_{\text{опт}} = 1,05 \cdot 10^{10}(v_+)^3 - 3,15 \cdot 10^{12}(v_+)^2 + 3,22 \cdot 10^{15}(v_+) - 6,27 \cdot 10^{17}. \quad (1)$$

Здесь $N_{\text{опт}}$ берется в см^{-3} ; v_+ — в см^{-1} .

Показано, что если плазмон–фононное взаимодействие не учитывать, то значение $N_{\text{опт}}$ оказывается завышенным, но это расхождение вблизи края рабочего диапазона фурье–спектрометра Tensor–27 (340 см^{-1}) не превосходит 10 %, а при увеличении значения v только уменьшается. Отметим, что аналогичное расхождение для $n\text{-GaAs}$ составляет 20 % [1], а для $n\text{-InSb}$ доходит до 30 % [22]. Поскольку абсолютная случайная погрешность определения значения v_+ обусловлена только разрешением спектрального прибора и составляет $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, случайная относительная погрешность определения $N_{\text{опт}}$ не превосходит $\pm 0,6 \%$.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В табл. 1 приведены параметры исследованных образцов: толщина (d), v_+ , $N_{\text{опт}}$, $N_{\text{холл}}$ (образцы распо-

ложены в порядке возрастания значений $N_{\text{опт}}$). Здесь же представлены значения $\delta = 100 \%(N_{\text{опт}} - N_{\text{холл}})/N_{\text{опт}}$ (характеризует различие между оптическими и холловскими данными).

Как видно из табл. 1, для всех без исключения образцов выполняется условие: $N_{\text{опт}} > N_{\text{холл}}$. Максимальное значение δ наблюдается для образца № 10 (19,8 %), а минимальное — для образца № 7 (5,3 %).

На рис. 2 представлена зависимость холловской концентрации от оптической, которая описывается линейной функцией:

$$N_{\text{холл}} = 0,9002N_{\text{опт}} - 0,0309. \quad (2)$$

При проведении линейной аппроксимации по методу наименьших квадратов необходимо оценить, насколько хорошо экспериментальные точки описываются линейной функцией. Критерием служит значение параметра R^2 : чем ближе оно к единице, тем лучше аппроксимация. В данном случае $R^2 = 0,9896$; это значение определено компьютерной программой в числе других параметров аппроксимации.

Из рис. 2 видно, что и образцы, легированные серой, и образцы, легированные оловом, подчиня-

Таблица 1

Параметры исследованных образцов
Parameters of test specimens

№ образца	Легирующая примесь	d , мм	v_+ , см^{-1}	$N_{\text{опт}}$, 10^{18} см^{-3}	$N_{\text{холл}}$, 10^{18} см^{-3}	δ , %
1	S	1,30	369	0,660	0,564	14,5
2	S	1,50	457	1,19	1,04	12,6
3	S	1,74	491	1,43	1,28	10,5
4	Sn	1,03	496	1,48	1,27	14,2
5	S	2,26	532	1,78	1,59	10,7
6	S	1,90	538	1,83	1,59	13,1
7	S	1,77	545	1,89	1,79	5,3
8	S	1,93	573	2,15	1,93	10,2
9	Sn	1,43	591	2,34	2,14	8,5
10	S	1,39	600	2,43	1,95	19,8
11	Sn	1,24	617	2,63	2,32	11,8
12	S	1,01	635	2,84	2,44	14,1
13	S	1,57	639	2,89	2,50	13,5
14	S	2,12	656	3,09	2,79	9,7
15	S	1,47	668	3,25	2,95	9,2
16	S	1,75	673	3,31	3,11	6,0
17	Sn	1,10	677	3,36	2,98	11,3
18	S	2,17	678	3,38	3,05	9,8
19	S	1,79	683	3,44	3,09	10,2
20	S	1,92	684	3,46	3,13	9,5
21	Sn	1,32	684	3,46	2,92	15,6

Примечание: Спектры отражения сняты на полированных поверхностях.

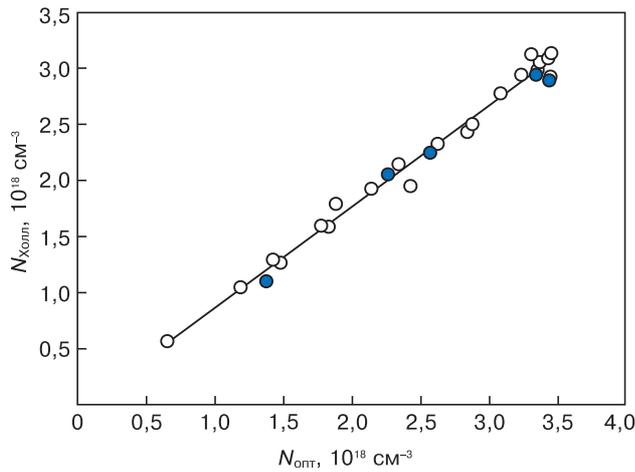


Рис. 2. Зависимость холловской концентрации от оптической:

○ — образцы, легированные серой; ● — образцы, легированные оловом

Fig. 2. Hall vs optical electron concentration:

○ sulfur-doped specimens and ● tin-doped specimens

ются одной и той же закономерности. То же самое относится и к значениям δ (см. табл. 1).

Таким образом, можно считать установленным, что имеет место расхождение между значениями $N_{Холл}$ и $N_{опт}$, при этом оно является односторонним, т. е. $N_{Холл}$ всегда меньше $N_{опт}$. Случайный фактор (разброс значений в ту или другую сторону относительно некоего среднего) также отсутствует.

Как уже упоминалось выше, для n -GaAs результат был другим: значения $N_{Холл}$ могли быть или меньше, или больше значений $N_{опт}$; равенство концентраций достигалось при значении $N_{равн} = 1,07 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1]. В слабо легированном материале это отношение < 1 , но с увеличением концентрации теллура это отношение становится > 1 .

Такое различие в поведении легирующих примесей в монокристаллах GaAs и InAs может быть объяснено различием ширины области гомогенности этих соединений. Избыток галлия или индия определяет концентрацию вакансий мышьяка в объеме кристалла. Согласно работе [25], область гомогенности GaAs намного шире, чем у InAs; иначе говоря, концентрация вакансий мышьяка в InAs значительно ниже, чем в GaAs.

Меньшая концентрация вакансий мышьяка определяет меньшую долю электрически неактивной легирующей примеси в объеме кристалла, которая образует комплексы с вакансиями мышьяка. При измерении эффекта Холла магнитное поле разрушает эти комплексы, и примесь переходит в электрически активное состояние, увеличивая концентрацию $N_{Холл}$ [21]. Однако, поскольку доля электрически неактивной примеси невелика, то $N_{Холл}$, в отличие от кристаллов GaAs, легированных теллуrom, не может стать больше концентрации $N_{опт}$, что и наблюдается на опыте. Кроме того, концентрация вакансий мышьяка на поверхности пластины очень

мала; в результате практически вся легирующая примесь находится в электрически активном состоянии, обеспечивая максимальную концентрацию $N_{опт}$.

Ранее нами было показано [1], что для GaAs зависимость $N_{Холл}/N_{опт}$ от $N_{Холл}$ описывается параболой, причем при увеличении $N_{Холл}$ значение этого отношения стремится к единице. К сожалению, в случае InAs наблюдается заметный разброс экспериментальных точек, так что какая-либо определенная зависимость не прослеживается. Вместе с тем, тенденция к уменьшению разницы между оптическими и холловскими данными при увеличении $N_{Холл}$ сохраняется.

Известно, что при проведении оптических измерений обычно стремятся отполировать отражающую поверхность образца как можно лучше, максимально приблизив ее к зеркальной. Мы задались вопросом: что будет, если качество отражающей поверхности специально ухудшить, например, отшлифовав образец на абразивном порошке и сделав тем самым отражающую поверхность образца матовой? Насколько сильно изменятся при этом оптические параметры образца и, следовательно, значения $N_{опт}$?

Поставив перед собой такую задачу, мы провели следующий эксперимент: у четырех образцов из числа перечисленных в табл. 1, отражающие поверхности были обработаны шлифовальным порошком М10 (размер зерна — 10 мкм), и стали матовыми. Затем были записаны спектры отражения и вычислены значения $N_{опт}$, после чего были вновь повторены электрофизические измерения.

На рис. 3, а представлены спектры отражения образца № 14 (см. табл. 1), снятые на полированной (кривая 1) и на шлифованной (кривая 2) поверхностях. На рис. 3, б в том же масштабе приведены зависимости $f_1(\nu) = \text{Im}(-1/\epsilon)$, отвечающие спектрам отражения 1 и 2 для этого же образца.

Как видно из рис. 3, а, при ухудшении отражающих свойств поверхности спектр отражения смещается в сторону уменьшения значений волнового числа (что соответствует уменьшению значения $N_{опт}$), фронт нарастания кривой $R(\nu)$ размывается, а абсолютные значения коэффициента отражения уменьшаются. Следовательно, и зависимость $f_1(\nu) = \text{Im}(-1/\epsilon)$ размывается, а ее максимум также смещается в сторону меньших значений ν . В пересчете на значения $N_{опт}$ уменьшение оказывается незначительным (см. табл. 2).

В табл. 2 приведены результаты оптических и электрофизических измерений на четырех образцах из числа перечисленных в табл. 1 (номера образцов одни и те же).

Из данных табл. 2 видно, что при переходе от полированной к шлифованной поверхности значения ν_+ уменьшаются, что соответствует уменьшению значений $N_{опт}$. Уменьшаются и значения ΔN , т. е.

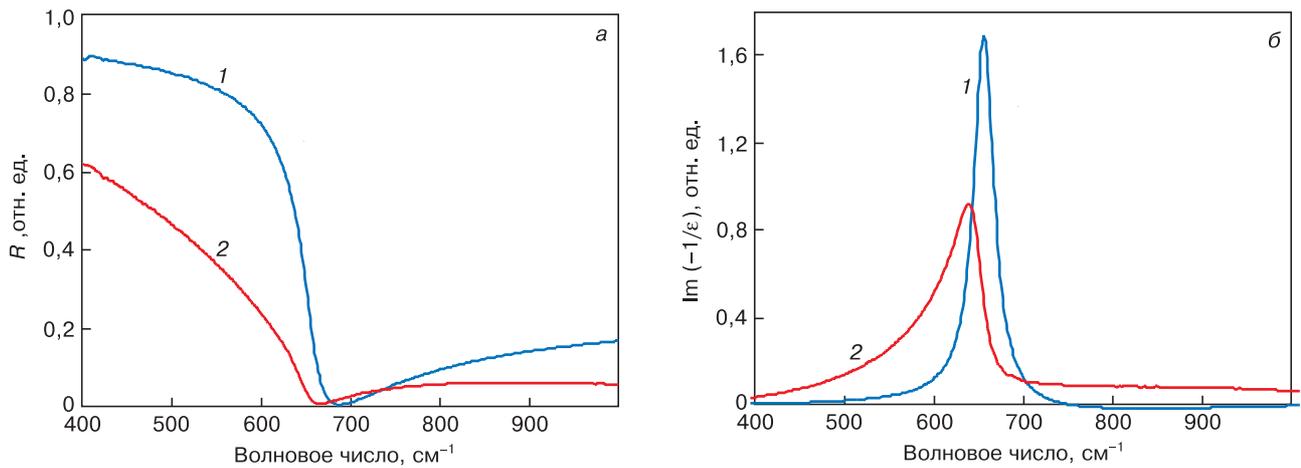


Рис. 3. Спектры отражения образца № 14 (а), снятые на полированной (1) и шлифованной (2) поверхностях, и зависимости $f_1(v) = \text{Im}(-1/\epsilon)$ (б), отвечающие спектрам отражения 1 и 2 для этого образца
 Fig. 3. (a) reflection spectra of Specimen No. 14 for the polished surface (Curve 1) and the ground surface (Curve 2) and (b) $f_1(v) = \text{Im}(-1/\epsilon)$ functions for reflection spectra of Curves 1 and 2 of the same specimen

в случае шлифованной поверхности оптические данные лучше коррелируют с холловскими.

Кроме того, концентрация $N_{\text{опт}}$ для всех исследованных образцов уменьшается после шлифовки поверхности и приближается к концентрации $N_{\text{холл}}$ (см. табл. 2). Такой характер изменения концентрации $N_{\text{опт}}$ не совсем понятен, но можно предположить, что при шлифовке поверхности образца мы попадаем вглубь кристалла, где концентрация вакансий больше, чем на поверхности пластины, и легирующая примесь образует комплексы с вакансиями мышьяка. Комплексы снижают долю электрически активной примеси в объеме кристалла, что сопровождается уменьшением $N_{\text{опт}}$. Однако в любом случае $N_{\text{опт}}$ остается больше $N_{\text{холл}}$, что не совсем понятно.

Следовательно, можно утверждать, что наблюдается систематическое различие между концентрациями $N_{\text{опт}}$ и $N_{\text{холл}}$, причем первая всегда

больше последней. Это различие уменьшается при переходе от полированной отражающей поверхности к шлифованной.

Таким образом, при рассмотрении возможности замены традиционного холловского метода определения концентрации свободных электронов на более удобный — оптический необходимо учитывать результаты описанных выше экспериментов.

Заключение

Разработана теоретическая модель, позволяющая определять концентрацию свободных электронов в $n\text{-InAs}$ ($N_{\text{опт}}$) по характеристическим точкам на спектрах отражения в ДИК-области. Показано, что при вычислении значения $N_{\text{опт}}$ необходимо учитывать плазмон-фононное взаимодействие; без этого значение $N_{\text{опт}}$ оказывается завышенным на 10 %.

Таблица 2

Результаты оптических и электрофизических измерений концентрации электронов для полированной и шлифованной отражающей поверхности образцов
 Optical and electrical measurement data on electron concentration for polished and ground reflecting surfaces of specimens

№ образца	Обработка отражающей поверхности	d, мм	ν_+ , cm^{-1}	$N_{\text{опт}}$, 10^{18} cm^{-3}	$N_{\text{холл}}$, 10^{18} cm^{-3}	ΔN , 10^{17} cm^{-3}
1	Полированная	1,30	369	6,60	5,64	0,96
	Шлифованная	1,14	364	6,35	5,67	0,68
10	Полированная	1,39	600	2,43	1,95	4,8
	Шлифованная	1,42	597	2,40	2,21	1,9
14	Полированная	2,12	656	3,09	2,79	3,0
	Шлифованная	2,05	639	2,89	2,69	2,0
18	Полированная	2,17	678	3,38	3,05	3,3
	Шлифованная	2,00	667	3,24	3,05	1,9

Примечание: $\Delta N = N_{\text{опт}} - N_{\text{холл}}$.

Построена расчетная зависимость концентрации электронов от характеристического волнового числа, которая описывается полиномом третьей степени.

Проведены измерения концентрации свободных электронов по спектрам отражения ($N_{\text{опт}}$) и с использованием традиционного метода Ван-дер-Пау ($N_{\text{холл}}$) при различных способах обработки отражающих поверхностей образцов: химической полировки и шлифовке на мелкозернистом абразивном ма-

териале. Показано, что всегда выполняется условие $N_{\text{опт}} > N_{\text{холл}}$, причем это различие уменьшается при переходе от полированной к шлифованной отражающей поверхности.

Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными более ранними данными для образцов GaAs, легированных теллуром. Предложена качественная модель, объясняющая полученные экспериментальные данные.

Библиографический список

1. Yugova T.G., Belov A.G., Kanevskii V.E., Kladova E.I., Knyazev S.N. Comparison between optical and electrophysical data on free electron concentration in tellurium doped n-GaAs. *Modern Electronic Materials*. 2020; 6(3): 85—89. <https://doi.org/10.3897/j.moem.6.3.64492>
2. Галкин Г.Н., Блинов Л.М., Вавилов В.С., Соломатин А.Г. Плазменный резонанс на неравновесных носителях в полупроводниках. *Письма в ЖЭТФ*. 1968; 7(3): 93—96.
3. Белогорохов А.И., Белов А.Г., Петрович П.Л., Рашевская Е.П. Определение концентрации свободных носителей заряда в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с учетом затухания плазменных колебаний. *Оптика и спектроскопия*. 1987; 63(6): 1293—1296.
4. Белогорохов А.И., Белогорохова Л.И., Белов А.Г., Рашевская Е.П. Плазменный резонанс свободных носителей заряда и оценка некоторых параметров зонной структуры материала $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. *Физика и техника полупроводников*. 1991; 25(7): 1196—1203. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/23491>
5. Шаров М.К. Плазменный резонанс в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$. *Физика и техника полупроводников*. 2014; 48(3): 315—317. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/27003>
6. Рока А.Г., Шишкин М.И., Скапцов А.А., Пузыря В.А. О возможности плазменного резонанса в пленках CdS-PbS в средней инфракрасной области спектра. *Прикладная физика*. 2014; (5): 58—60.
7. Varga B.B. Coupling of plasmons to polar phonons in degenerate semiconductors. *Phys. Rev.* 1965; 137(6A): 1896—1901. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1896>
8. Singwi K.S., Tosi M.P. Interaction of plasmons and optical phonons in degenerate semiconductors. *Phys. Rev.* 1966; 147(2): 658—662. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.147.658>
9. Shkerdin G., Rabbaa S., Stiens J., Vounckx R. Influence of electron scattering on phonon-plasmon coupled modes dispersion and free electron absorption in n-doped GaN semiconductors at mid-IR wavelengths. *Phys. Status Solidi (b)*. 2014; 251(4): 882—891. <https://doi.org/10.1002/pssb.201350039>
10. Ishioka K., Brixius K., Höfer U., Rustagi A., Thatcher E.M., Stanton C.J., Petek H. Dynamically coupled plasmon-phonon modes in GaP: an indirect-gap polar semiconductor. *Phys. Rev. B*. 2015; 92(20): 205203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.205203>
11. Володин В.А., Ефремов М.Д., Преображенский В.В., Семягин Б.Р., Болотов В.В., Сачков В.А., Галактионов Е.А., Кретьинин А.В. Исследование фонон-плазмонного взаимодействия в туннельных сверхрешетках GaAs/AlAs. *Письма в ЖЭТФ*. 2000; 71(11): 698—704.
12. Kulik L.V., Kukushkin I.V., Kirpichev V.E., Klitzing K.V., Eberl K. Interaction between intersubband Bernstein modes and coupled plasmon-phonon modes. *Phys. Rev. B*. 2000; 61(19): 12717—12720. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12717>
13. Mandal P.K., Chikan V. Plasmon-phonon coupling in charged n-type CdSe quantum dots: a THz time-domain spectroscopic study. *Nano Lett.* 2007; 7(8): 2521—2528. <https://doi.org/10.1021/nl070853q>
14. Степанов Н.П., Грабов В.М. Оптические свойства кристаллов висмут-сурьма, обусловленные электрон-плазмонным и плазмон-фононным взаимодействием. *Изв. ГГПУ им. Герцена*. 2004; 4(8): 52—64.
15. Trajic J., Romcevic N., Romcevic M., Nikiforov V.N. Plasmon-phonon and plasmon-two different phonon interaction in $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ mixed crystals. *Mater. Res. Bull.* 2007; 42(12): 2192—2201. <https://doi.org/10.1016/j.materres-bull.2007.01.003>
16. Chudzinski P. Resonant plasmon-phonon coupling and its role in magneto-thermoelectricity in bismuth. *Eur. Phys. J. B*. 2015; 88(12): 344. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60674-3>
17. Belov A.G., Denisov I.A., Kanevskii V.E., Pashkova N.V., Lysenko A.P. Determining the free carrier density in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid solutions from far-infrared reflection spectra. *Semiconductors*. 2017; 51(13): 1732—1736. <https://doi.org/10.1134/S1063782617130048>
18. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников. Пер. с англ. И.И. Решиной. Под ред. акад. Б.П. Захарчени. М.: Физматгиз; 2002. 560 с.
19. Виноградов Е.А., Водопьянов Л.К. Графический метод определения частот фононов из спектров отражения кристаллов в далекой инфракрасной области спектра. *Краткие сообщения по физике*. 1972; (11): 29—32.
20. Белогорохов А.И., Белогорохова Л.И. Оптические фононы в цилиндрических нитях пористого GaP. *Физика твердого тела*. 2001; 43(9): 1693—1697. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/38320>
21. Югова Т.Г., Белов А.Г., Князев С.Н. Магнито-плазменный эффект в монокристаллах GaAs, легированных теллуром. *Кристаллография*. 2020; 65(1): 11—16. <https://doi.org/10.31857/S0023476120010270>
22. Belova I.M., Belov A.G., Kanevskii V.E., Lysenko A.P. Determining the concentration of free electrons in n-InSb from far-infrared reflectance spectra with allowance for plasmon-phonon coupling. *Semiconductors*. 2018; 52(15): 1942—1946. <https://doi.org/10.1134/S1063782618150034>
23. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках: монография. Пер. с англ. Под ред. Ж.И. Алферова, В.С. Вавилова. М.: Мир; 1973. 460 с.

24. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. Пер. с англ. Под ред. Б.И. Болтакса. М.: Мир; 1967. 480 с.

25. Бублик В.Т., Мильвидский М.Г. Собственные точечные дефекты, нестехиометрия и микродефекты в соединениях A^3B^5 . *Материаловедение*. 1997; (2): 21—29.

References

1. Yugova T.G., Belov A.G., Kanevskii V.E., Kladova E.I., Knyazev S.N. Comparison between optical and electrophysical data on free electron concentration in tellurium doped n -GaAs. *Modern Electronic Materials*, 2020; 6(3): 85—89. <https://doi.org/10.3897/j.moem.6.3.64492>
2. Galkin G.N., Blinov L.M., Vavilov V.S., Solomatina A.G. Plasma resonance on nonequilibrium carriers in semiconductors. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 1968; 7(3): 93—96. (In Russ.)
3. Belogorokhov A.I., Belov A.G., Petrovitch P.L., Rashevskaya E.P. Determination of the concentration of free charge carriers in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ taking into account the damping of plasma oscillations. *Optika i spektroskopiya*, 1987; 63(6): 1293—1296. (In Russ.)
4. Belogorokhov A.I., Belogorokhova L.I., Belov A.G., Rashevskaya E.P. Plasma resonance of free charge carriers and estimation of some parameters of the band structure of the material $Cd_xHg_{1-x}Te$. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 1991; 25(7): 1196—1203. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/23491>
5. Sharov M.K. Plasma resonance in $Pb_{1-x}Ag_xTe$ alloys. *Semiconductors*, 2014; 48(3): 299—301. <https://doi.org/10.1134/S1063782614030245>
6. Rokakh A.G., Shishkin M.I., Skaptsov A.A., Puzynya V.A. On the possibility of the plasma resonance in CdS–PbS films in the middle infrared region. *Prikladnaya Fizika*. 2014; (5): 58—60. (In Russ.)
7. Varga B.B. Coupling of plasmons to polar phonons in degenerate semiconductors. *Phys. Rev.*, 1965; 137(6A): 1896—1901. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1896>
8. Singwi K.S., Tosi M.P. Interaction of plasmons and optical phonons in degenerate semiconductors. *Phys. Rev.*, 1966; 147(2): 658—662. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.147.658>
9. Shkerdin G., Rabbaa S., Stiens J., Vounckx R. Influence of electron scattering on phonon–plasmon coupled modes dispersion and free electron absorption in n -doped GaN semiconductors at mid-IR wavelengths. *Phys. Status Solidi (b)*, 2014; 251(4): 882—891. <https://doi.org/10.1002/pssb.201350039>
10. Ishioka K., Brixius K., Höfer U., Rustagi A., Thatcher E.M., Stanton C.J., Petek H. Dynamically coupled plasmon–phonon modes in GaP: an indirect-gap polar semiconductor. *Phys. Rev. B*. 2015; 92(20): 205203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.205203>
11. Volodin V.A., Efremov M.D., Preobrazhensky V.V., Semyagin B.R., Bolotov V.V., Sachkov V.A., Galaktionov E.A., Kretinin A.V. Investigation of phonon–plasmon interaction in GaAs/AlAs tunnel superlattices. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2000; 71(11): 698—704. (In Russ.)
12. Kulik L.V., Kukushkin I.V., Kirpichev V.E., Klitzing K.V., Eberl K. Interaction between intersubband Bernstein modes and coupled plasmon–phonon modes. *Phys. Rev. B*, 2000; 61(19): 12717—12720. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12717>
13. Mandal P.K., Chikan V. Plasmon–phonon coupling in charged n -type CdSe quantum dots: a THz time-domain spectroscopic study. *Nano Lett.*, 2007; 7(8): 2521—2528. <https://doi.org/10.1021/nl070853q>
14. Stepanov N., Grabov V. Optical properties $Bi_{1-x}Sb_x$ crystals, related electron–plasmon and plasmon–phonon interactions. *Izv. RGPU im. Gertsena*, 2004; 4(8): 52—64. (In Russ.)
15. Trajic J., Romcevic N., Romcevic M., Nikiforov V.N. Plasmon–phonon and plasmon–two different phonon interaction in $Pb_{1-x}Mn_xTe$ mixed crystals. *Mater. Res. Bull.*, 2007; 42(12): 2192—2201. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.01.003>
16. Chudzinski P. Resonant plasmon–phonon coupling and its role in magneto–thermoelectricity in bismuth. *Eur. Phys. J. B*, 2015; 88(12): 344. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60674-3>
17. Belov A.G., Denisov I.A., Kanevskii V.E., Pashkova N.V., Lysenko A.P. Determining the free carrier density in $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solutions from far-infrared reflection spectra. *Semiconductors*, 2017; 51(13): 1732—1736. <https://doi.org/10.1134/S1063782617130048>
18. Yu P. Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. Berlin; Heidelberg: Springer–Verlag; 2010. 778 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1>
19. Vinogradov E.A., Vodopyanov L.K. Graphical method for determining phonon frequencies from reflection spectra of crystals in the far infrared region of the spectrum. *Kratkie soobsheniya po fizike*, 1972; (11): 29—32. (In Russ.)
20. Belogorokhov A.I., Belogorokhova L. I. Optical phonons in cylindrical filaments of porous GaP. *Fizika tverdogo tela*, 2001; 43(9): 1693—1697. (In Russ.). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/38320>
21. Yugova T.G., Belov A.G., Knyazev S.N. Magneto-plastic effect in Te-doped GaAs single crystals. *Crystallography Reports*, 2020; 65(1); 7—11. <https://doi.org/10.1134/S1063774520010277>
22. Belova I.M., Belov A.G., Kanevskii V.E., Lysenko A.P. Determining the concentration of free electrons in n -InSb from far-infrared reflectance spectra with allowance for plasmon–phonon coupling. *Semiconductors*, 2018; 52(15): 1942—1946. <https://doi.org/10.1134/S1063782618150034>
23. Pankove J.I. *Optical processes in semiconductors*. New York: Prentice Hall; 1971. 422 p.
24. Madelung O. Physics of III–V compounds. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1964. 409 p.
25. Bublik V.T., Milvidsky M.G. Intrinsic point defects, nonstoichiometry and microdefects in A^3B^5 compounds. *Materialovedenie*, 1997; (2): 21—29. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Югова Татьяна Георгиевна — канд. техн. наук, старший научный сотрудник; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Россия; e-mail: P_Yugov@mail.ru

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

Каневский Владимир Евгеньевич — канд. техн. наук, старший научный сотрудник; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Россия

Кладова Евгения Исааковна — научный сотрудник; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Россия

Князев Станислав Николаевич — канд. техн. наук, начальник лаборатории; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Россия; e-mail: Sn.kniazev@Yandex.ru

Парфентьева Ирина Борисовна — ведущий инженер-технолог; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Россия

Tatyana G. Yugova — Cand.Sci. (Eng.), Senior Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia; e-mail: P_Yugov@mail.ru

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

Vladimir E. Kanevskii — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia

Evgeniya I. Kladova — Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia

Stanislav N. Knyazev — Cand. Sci. (Eng.), Head of Laboratory; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia; e-mail: Sn.kniazev@Yandex.ru

Irina B. Parfent'eva — Leading Engineer-Technologist; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia

*Поступила в редакцию 23.08.2021; поступила после доработки 17.09.2021; принята к публикации 30.09.2021
Received 23 August 2021; Revised 17 September 2021; Accepted 30 September 2021*

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 3. С. 162—169.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-162-169

УДК 620.315;537.226

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$)

© 2021 г. А. И. Щеглова¹, И. Л. Кислова¹✉, Т. С. Ильина², Д. А. Киселев²,
Е. В. Барбанова¹, А. И. Иванова¹

¹ *Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия*

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

✉ Автор для переписки: inkis@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты исследований структуры, пьезоэлектрических и диэлектрических свойств керамики цирконата–титаната свинца, модифицированной лантаном различной концентрации (PLZT). Установлено, что с повышением содержания La увеличивается размер зерен и средний размер доменов. В образцах PLZT 12/40/60 присутствуют домены как лабиринтно–подобные и периодические, так и разного латерального размера (от несколько сотен нанометров до 3 мкм в диаметре). Обнаружено, что с увеличением размеров доменов в образцах с большим содержанием лантана усиливается сигнал пьезоэлектрического отклика. Установлен факт существования участков на поверхности керамики PLZT $x/40/60$, имеющих внутреннее поле смещения, о чем свидетельствует асимметрия по оси напряжения петель остаточного пьезоэлектрического гистерезиса. В образцах PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60 наблюдалась значительная дисперсия диэлектрической проницаемости $\varepsilon(f)$ и максимум тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 10^5 до 10^6 Гц. Это связано с наличием ионной релаксационной поляризации. Установлено, что значение диэлектрической проницаемости заметно увеличивается с ростом La, что подтверждает возникновение жесткого униполярного состояния в зернах керамики PLZT 12/40/60. В исследуемых образцах на низких частотах измерительного поля наблюдается рост тангенса угла диэлектрических потерь, что связано с вкладом проводимости в $\tan \delta$. Построены зависимости фактора диэлектрических потерь ε'' от диэлектрической проницаемости ε' . Они имеют вид диаграмм Коул—Коула, что свидетельствует о наличии спектра времен релаксации, при этом установлено, что в образцах PLZT 5/40/60 ширина спектра примерно в два раза меньше, чем в образцах PLZT 12/40/60.

Ключевые слова: керамика PLZT, диэлектрические свойства, пьезоэлектрический отклик, поляризация, доменная структура

Благодарности: Результаты сканирующей электронной микроскопии получены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета. Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Министерства

науки и высшего образования РФ (проект № 075–15–2021–696), а также в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718–2020–0031).

Для цитирования: Щеглова А.И., Кислова И.Л., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Барабанова Е.В., Иванова А.И. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$). *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 162–169. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-162-169>

Dielectric and piezoelectric properties of PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$) ceramics

A. I. Shcheglova¹, I. L. Kislova^{1,✉}, T. S. Ilina², D. A. Kiselev²,
E. V. Barabanova¹, A. I. Ivanova¹

¹ *Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia*

² *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia*

✉ *Corresponding author: inkis@mail.ru*

Abstract. The paper presents the results of studies of the structure, piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate–titanate ceramics modified with lanthanum of various concentrations (PLZT). It was found that with an increase in the La content, the grain size and the average domain size increase. The PLZT 12/40/60 samples contain both labyrinth-like and periodic domains, as well as different lateral sizes from several hundred nanometers to 3 microns in diameter. It was found that the piezoelectric response signal increases with increasing domain sizes in samples with a high lanthanum content. The fact of the existence of areas on surface of PLZT $x/40/60$ ceramics having an internal displacement field is established, as evidenced by the asymmetry of the remnant piezoelectric hysteresis loops along the voltage axis.

In the samples PLZT 5/40/60 and PLZT 12/40/60, a significant dispersion of the permittivity $\varepsilon(f)$ and a maximum of the tangent of the dielectric loss angle were observed in the frequency range from 10^5 to 10^6 Hz. This is due to the presence of ionic relaxation polarization, as is the case in ionic dielectrics. It is established that the value of the dielectric constant increases markedly with increasing La, which confirms the occurrence of a rigid unipolar state in the PLZT 12/40/60 ceramic grains. In the samples under study, an increase in the tangent of the dielectric loss angle is observed at low frequencies of the measuring field, which is associated with the contribution of conductivity to $\operatorname{tg} \delta$. The dependences of the dielectric loss factor ε'' on the dielectric permittivity ε' are constructed. They have the form of Cole–Cole diagrams, which indicates the presence of a relaxation time spectrum, while it was found that the spectrum width in PLZT 5/40/60 samples is about two times less than in PLZT 12/40/60 samples.

Keywords: PLZT ceramics, dielectric properties, piezoelectric response, polarization, domain structure

Acknowledgments: The SEM results were obtained using the resources of the Shared Use Center of Tver State University. The scanning probe microscopy studies were performed on the equipment of the Center for Shared Use “Material Science and Metallurgy” at the National University of Science and Technology “MISiS” and were supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. 075–15–2021–696 and as a part of the State Assignment (basic research), project No. 0718–2020–0031.

For citation: Shcheglova A.I., Kislova I.L., Ilina T.S., Kiselev D.A., Barabanova E.V., Ivanova A.I. Dielectric and piezoelectric properties of PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$) ceramics. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2021; 24(3): 162–169. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-162-169>

Введение

Сегнетоэлектрические материалы привлекают внимание исследователей благодаря своим функциональным свойствам, таким как пьезо- и пироэлектричество, электрооптический эффект [1—3]. Особый интерес для уже долгое время представляет сегнетоэлектрическая керамика, в частности сегнетокерамический материал на основе твердых растворов цирконата–титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PZT) со структурой типа перовскита. Изменять свойства PZT можно как варьированием соотношения Zr/Ti , так и введением акцепторных и донорных добавок [4—7]. В частности, введение примеси лантана La в керамику цирконата–титаната свинца (PLZT) значительно улучшает оптоэлектронные и пьезоэлектрические свойства материалов [8—11]. Особый интерес для исследований представляет керамика $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x/4})\text{O}_3$ с соотношением Zr/Ti , равным 40/60 [12, 13], как материал для оптоэлектроники, поскольку обладает оптической прозрачностью и активностью, малыми коэрцитивными полями, хорошим пьезоэлектрическим откликом [14—16]. В связи с широким практическим применением керамики PLZT исследованием ее свойств активно занимаются в последние годы [17—19], однако, остается немало открытых вопросов, связанных с влиянием примеси La на диэлектрический и пьезоэлектрический отклик образцов данного состава.

Цель работы — изучение влияния концентрации La в PLZT керамике состава $x/40/60$ на доменную структуру, пьезоэлектрические свойства и диэлектрический отклик, измеренный в широком частотном диапазоне измерительных полей.

Материалы и методы исследования

Исследовали образцы PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60. (Принято, что составы керамики PLZT описываются соотношениями $\text{La} : \text{Zr} : \text{Ti}$ как $x/y/z$, где x, y, z — концентрации элементов La, Zr и Ti

соответственно [20]). Керамику синтезировали в Институте Йозефа Стефана (г. Любляна, Словения). Дiskoобразные керамические образцы (диаметром ~2 см и толщиной 1,5 мм) были разрезаны на несколько частей, чтобы обеспечить возможность измерений различными методами. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины. Электроды наносили путем наложения алмазной пасты на образцы.

Изображения зеренной структуры образцов керамики PLZT $x/40/60$ получены при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6610LV (Япония). Исследования выполняли на сколе каждого образца керамики.

Доменная структура, процессы локальной переполяризации и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса образцов керамики PLZT $x/40/60$ получены в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research, США) с использованием кантилевера марки Asyelec-02 (Asylum Research, США) с TiIr покрытием. Обработку и анализ изображений осуществляли в программах Gwyddion и WSxM [21].

Исследования диэлектрических характеристик и проводимости на переменном токе проводили с помощью измерителя иммитанса E7-20 и фазочувствительного измерителя Вектор-175. Диапазон установки рабочей частоты составлял от 10 Гц до 10^7 Гц.

Результаты и их обсуждение

В исследованных образцах выявлена зернистая структура. Установлено, что с ростом процентного содержания лантана в образцах размеры зерен увеличиваются (рис. 1). Доменную структуру различить не удалось. Средние размеры зерен составляли ~2,4 и 6,6 мкм для образцов PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60 соответственно.

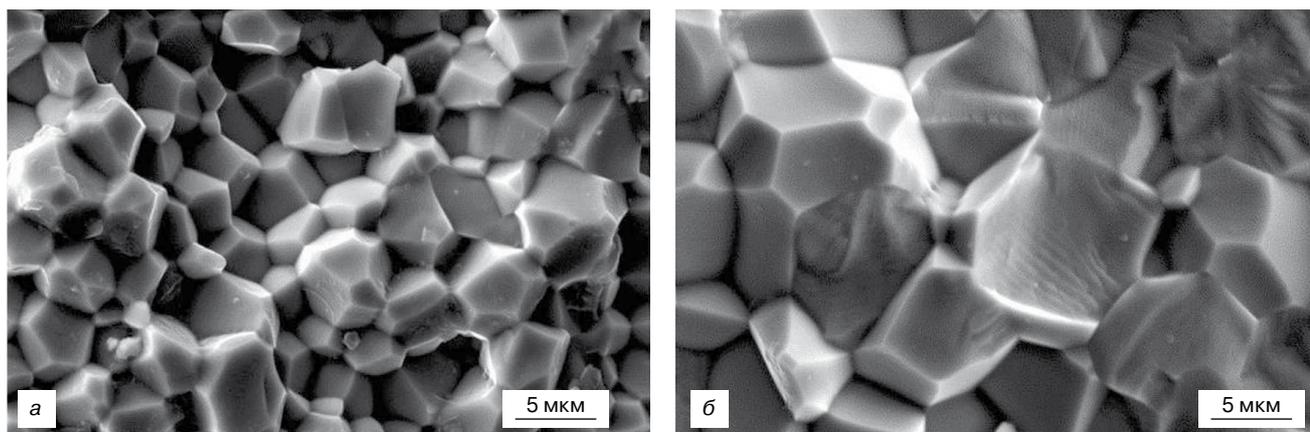


Рис. 1. СЭМ-изображения скола керамики PLZT $x/40/60$ с различным содержанием лантана: а — 5%; б — 12%

Fig. 1. SEM images of chipped ceramics PLZT $x/40/60$: (a) 5% La, (б) 12% La

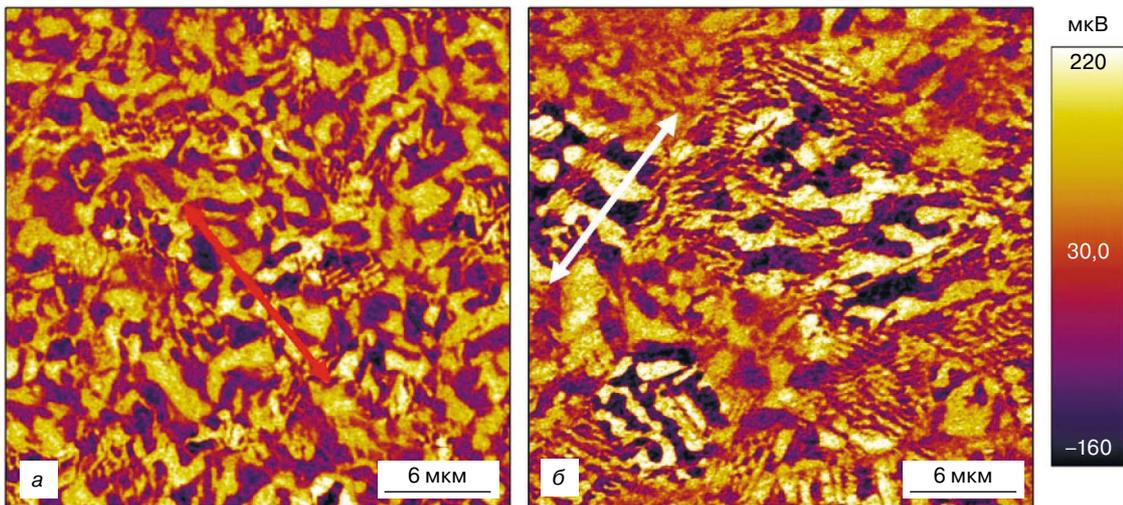


Рис. 2. Изображения доменной структуры керамики PLZT $x/40/60$ 60 с различным содержанием лантана: а — 5 %; б — 12 %

Fig. 2. Images of the domain structure of PLZT $x/40/60$ ceramics: (a) 5% La, (b) 12% La

На рис. 2 представлены изображения доменной структуры для исследуемых составов керамики PLZT. Для образца PLZT 5/40/60 наблюдается неупорядоченная доменная структура со средним размером доменов до 2 мкм (рис. 2, а). В керамике PLZT 12/40/60 (рис. 2, б) присутствуют домены как различного типа (лабиринто-подобные и периодические [22]), так и разного латерального размера (от несколько сотен нанометров до 3 мкм в диаметре).

Кроме того, данные СМП хорошо согласуются с результатами СЭМ, в частности в PLZT 12/40/60 (см. рис. 2, б) хорошо визуализируются зерна большего размера со «своей» доменной структурой по сравнению с составом PLZT 5/40/60, где нет четких границ зерен. Экспериментально установлено, что чем больше размер домена, тем больше и сигнал пьезоэлектрического отклика. Это подтверждается профилями сигнала пьезоотклика, представленными на рис. 3.

Установлен факт существования участков на поверхности керамики PLZT $x/40/60$, имеющих внутреннее поле смещения, о чем свидетельствует асимметрия по оси напряжения петель остаточного пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 3). Для обоих исследованных составов керамики петли гистерезиса сдвинуты в область отрицательных напряжений: $V_{C-} \sim -48$ В, $V_{C+} \sim 25$ В. Для керамики состава PLZT 5/40/60 наблюдается также вертикальный сдвиг петли гистерезиса, который возникает из-за наличия контактной разницы потенциалов между кантилевером и образцом [23] вследствие повышенной проводимости в данном образце, как это будет показано ниже. При увеличении концентрации лантана в керамике до 12 % вертикальный сдвиг петли гистерезиса практически отсутствует.

Стоит отметить, что напряжение переключения поляризации для керамики тетрагонального состава (PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60) в пять

раз больше, чем для керамики релаксорного типа (PLZT 10/65/35) [24], для которой характерна наноразмерная доменная структура. С этим размерным эффектом (размером доменов), по-видимому, и связано наличие таких больших напряжений, которые требуются для того, чтобы локально переключить поляризацию в керамике тетрагонального состава.

Кроме локальной («точной») поляризации, проведены эксперименты по поляризации макроскопической области размером 20×20 мкм² для обоих составов керамики. Исследуемую область разбивалась на две полосы шириной 10 мкм и длиной 20 мкм, которые подвергали локальной поляризации путем приложения на кантилевер отрицательного (-50 В — «темная» область) или положительного (+50 В — «светлая» область) напряжения. Затем в режиме силовой микроскопии СМП исследовали область 30×30 мкм², содержащую в себе поляризо-

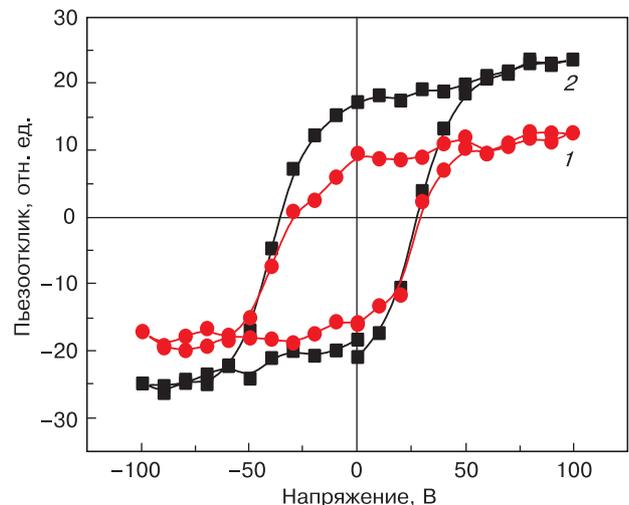


Рис. 3. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса в керамиках PLZT различного состава: 1 — PLZT 5/40/60; 2 — PLZT 12/40/60

Fig. 3. Remnant piezoelectric hysteresis loops: (1) PLZT 5/40/60, (2) PLZT 12/40/60

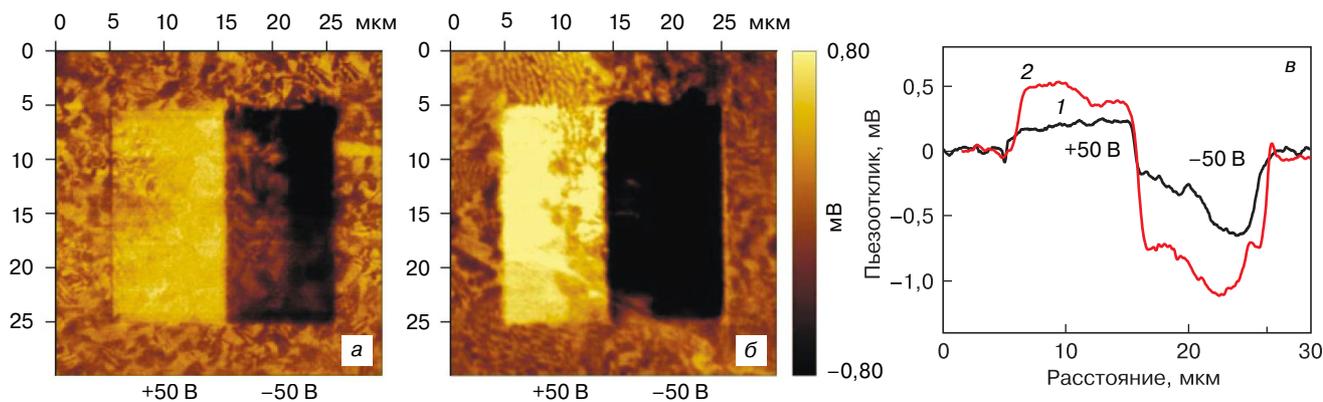


Рис. 4. Локальный пьезоэлектрический отклик областей керамики PLZT состава 5/40/60 (а) и 12/40/60 (б) после поляризации напряжением ±50 В и профили сигнала пьезоотклика (в), проведенные посередине сканируемых областей на (а, б): в: 1 — PLZT 5/40/60; 2 — PLZT 12/40/60

Fig. 4. Local piezoelectric response of the PLZT ceramic of composition 5/40/60 (a) and 12/40/60 (б) after poling ±50 V, (в) piezoelectric response signal profiles drawn in the middle of the scanned regions on (a, б): 1 — PLZT 5/40/60, 2 — PLZT 12/40/60

ванный участок керамики (рис. 4, а и б). «Светлые» и «темные» полосы свидетельствуют о различном направлении вектора поляризации.

Из профилей сигнала вертикального пьезоотклика, проведенных посередине сканируемых областей (кривые 1 и 2 на рис. 5, б), включающих также поляризованные участки керамики, видно, что наблюдается асимметрия в сигнале остаточного пьезоотклика: после поляризации отрицательным напряжением значение пьезоотклика почти в два раза превышает значение сигнала, поляризованного положительным напряжением. Это особенно хорошо согласуется с петлей остаточного пьезоэлектрического гистерезиса для керамики PLZT 5/40/60 (рис. 3, кривая 1).

На рис. 5 приведены результаты исследований частотной зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для изученных образцов при комнатной температуре. Величина измерительного напряжения составляла 1 В.

В образцах PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60 обнаружена значительная дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon(f)$. Существенное снижение ϵ выявлено при частоте выше 10^5 Гц. Одновременно с этим наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот выше 10^5 Гц. Это связано с наличием ионной релаксационной поляризации, как это имеет место в ионных диэлектриках [25]. Установлено, что значение ϵ заметно увеличивается с ростом содержания La (рис. 5, а). Так, на частоте 10 Гц в образце PLZT 5/40/60 значение ϵ составляло порядка 250, а в образце PLZT 12/40/60 — порядка 1800, т. е. больше почти в 8 раз. Ранее нами установлено, что в образце PLZT 5/40/60 максимум диэлектрической проницаемости достигается при температурах выше 200 °С, а для керамики PLZT 12/40/60 — вблизи 90 °С, т. е. повышение значения ϵ при комнатной температуре для состава PLZT 12/40/60 может быть связано со смещением температуры Кюри в сторону низких температур. Формирование большего объемного заряда в образ-

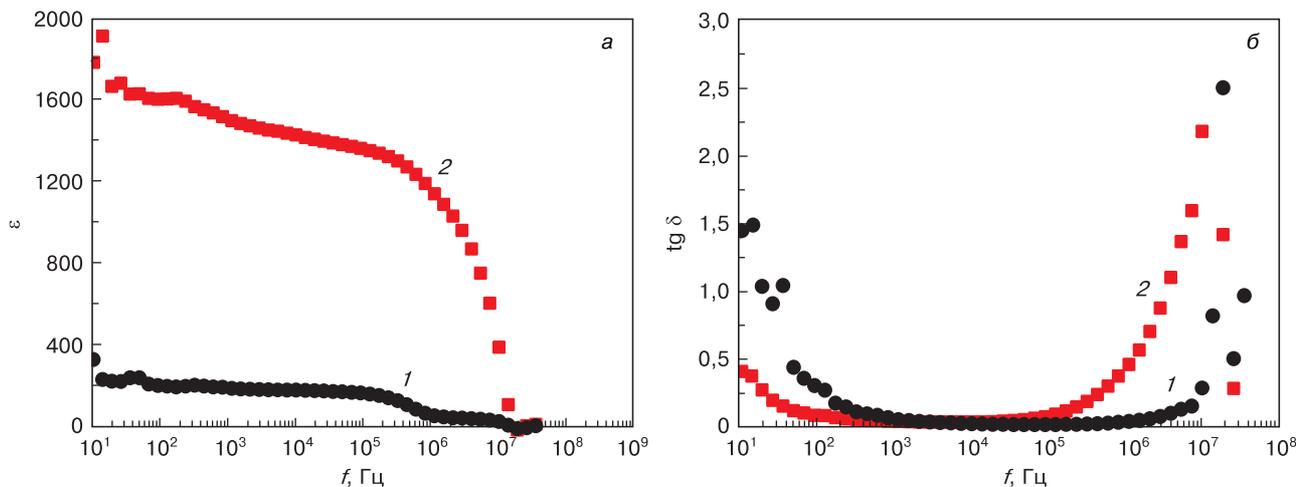


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для образцов керамики PLZT разного состава: 1 — PLZT 5/40/60; 2 — PLZT 12/40/60

Fig. 5. Frequency dependence of the permittivity (a) and the tangent of the dielectric loss angle (б): 1 — PLZT 5/40/60; 2 — PLZT 12/40/60

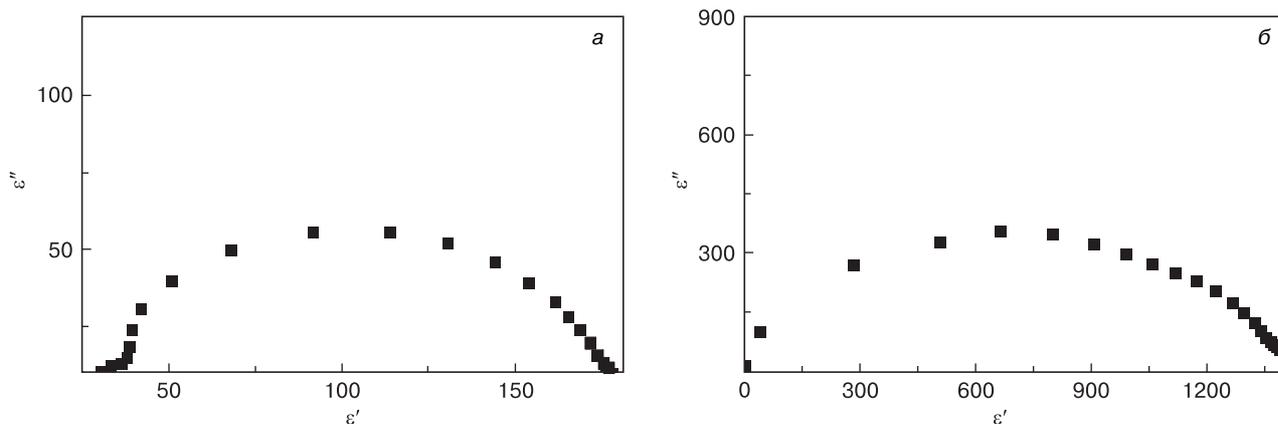


Рис. 6. Диаграмма Коул—Коула для PLZT $x/40/60$ с различным содержанием лантана: а — 5%; б — 12%

Fig. 6. PLZT $x/40/60$ Cole–Cole diagram: (a) 5 % La; (б) 12% La

цах PLZT 12/40/60 может быть связано с наличием как основной фазы, а именно: ромбоэдрической, так и тетрагональной фазы, а также с наличием «своей» доменной структуры по сравнению с составом PLZT 5/40/60 [26]. Кроме того, повышение значения ϵ в образцах данного состава может быть связано с увеличением среднего размера зерен, приводящего к появлению более плотной доменной структуры, которая, в свою очередь, также дает вклад в проницаемость.

В исследуемых образцах на низких частотах измерительного поля наблюдается рост тангенса угла диэлектрических потерь, что связано с вкладом проводимости в $\text{tg } \delta$. Это подтверждается тем фактом, что при комнатной температуре не удается наблюдать насыщенные петли диэлектрического гистерезиса в переменном поле частотой 50 Гц, что характерно для материалов с большими диэлектрическими потерями.

На рис. 6 представлены диаграммы Коул—Коула. Для обоих образцов они представляют собой дуги полуокружностей с центром ниже оси абсцисс, что

свидетельствует о наличии спектра времен релаксации. Оценка ширины спектров времен релаксации показала, что в образцах PLZT 5/40/60 ширина спектра примерно в два раза меньше, чем в образцах PLZT 12/40/60.

Заключение

Увеличение примеси La в керамике PLZT оказывает значительное влияние на диэлектрические свойства материала. Установлено, что в образцах PLZT 12/40/60 сигнал пьезоэлектрического отклика значительно выше, чем в образцах PLZT 5/40/60. Кроме того, с увеличением концентрации La в зернах возникает жесткое поляризованное состояние, что, в свою очередь, приводит к существенному повышению диэлектрической проницаемости. В керамике PLZT 12/40/60 значение тангенса угла диэлектрических потерь на низких частотах заметно меньше, чем в PLZT 5/40/60, что говорит об уменьшении проводимости в этих образцах.

Библиографический список

1. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит; 2000. 240 с.
2. Смоленский Г.А., Боков В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР. Л.: Наука; 1985. 396 с.
3. Батаев А.А. Композиционные материалы. М.: Логос; 2006. 397 с.
4. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-free piezoceramics. *Nature*. 2004; 432: 84—87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>
5. Darlington C.N. On the changes in structure of PLZT (8.7/65/35) between 80 and 750 K. *Phys. Stat. Sol.* 1989; 113: 63—69. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/21/008>
6. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics. *Thermochimica Acta*. 2004; 419: 135—141. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.02.008>
7. Zhuo F.P., Li Q., Gao J.H., Wang Y.J., Yan Q.F., Xia Z.G., Zhang Y.L., Chu X.C. Structural phase transition, depolarization and enhanced pyroelectric properties of $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.66}\text{Sn}_{0.23}\text{Ti}_{0.11})\text{O}_3$ solid solution. *J. Mater. Chem.* 2016; 4: 7110—7118. <https://doi.org/10.1039/C6TC01326K>
8. Hiroshi M. Thermal energy harvesting of PLZT and BaTiO_3 ceramics using pyroelectric effects. *Nanoscale Ferroelectric–Multiferroic Materials for Energy Harvesting Applications*. 2019; 12: 217—229. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814499-2.00012-8>
9. Vodopivec B., Filipic C., Levstik A., Holc J., Kutnjak Z. E–T phase diagram of the 6.5/65/35 PLZT incipient ferroelectric. *Journal of the European Society*. 2004; 34: 1561—1564. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00535-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00535-1)
10. Grechishkin R.M., Kaplunov I.A., Ilyashenko S.E., Malyshkina O.V., Mamkina N.O., Lebedev G.A., Zalyotov A.B.

Magnetoelectric effect in metglas/piezoelectric macrofiber composites. *Ferroelectrics*. 2011; 424(1): 78—85. <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.623939>

11. Karpenkov D.Y., Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Karpenkov A.Y., Shevyakov V.I., Belov A.N. Multilayered ceramic heterostructures of lead zirconate titanate and nickel–zinc ferrite for magnetoelectric sensor elements. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2017; 266: 242—246. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.09.011>

12. Ferri A., Saitzek S., Da Costa A., Desfeux R., Leclerc G., Bouregba R., Poullain G. Thickness dependence of the nanoscale piezoelectric properties measured by piezoresponse force microscopy on (111)–oriented PLZT 10/40/60 thin films. *Surface Science*. 2008; 602(11): 1987—1992. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.04.001>

13. Saha S.K., Pramanik P. Synthesis of nanophase PLZT (12/40/60) powder by PVA–solution technique. *Nanostructured Materials*. 1997; 8(1): 29—36. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00062-7)

14. Deb K.K. Pyroelectric characteristics of a hot-pressed lanthanum-doped PZT (PLZT (8/40/60)). *Materials Letters*. 1987; 5(5–6): 222—226. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(87\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0167-577X(87)90015-2)

15. Buixaderas E., Gregora I., Kamba S., Petzelt J., Kosec M. Raman spectroscopy and effective dielectric function in PLZT $x/40/60$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008; 20: 345229. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/34/345229>

16. Buixaderas E., Nuzhnyy D., Veljko S., Savinov M., Vanek P., Kamba S., Petzelt J., Kosec M. Broad-band dielectric spectroscopy of tetragonal PLZT $x/40/60$. *Phase Transitions – PHASE TRANSIT*. 2006; 79: 415—426. <https://doi.org/10.1080/01411590600892179>

17. Li S., Nie H.C., Chen X.F., Cao F., Wang G.S., Dong X.L. Structure, phase transition behavior and electrical properties of $\text{Pb}_{0.99}(\text{Sn}_x\text{Zr}_{0.95-x}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ceramics. *J. Alloys Compd.* 2018; 732: 306—313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.216>

18. Makarova L.A., Alekhina Yu.A., Perov N.S., Omelyanchik A.S., Rodionova V.V., Malyshkina O.V. Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new

multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019; 470: 89—92. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.121>

19. Kallaev S.N., Omarov Z.M., Mitarov R.G., Sadykov S.A., Khasbulatov S.V., Reznichenko L., Bormanis K., Kundzinish M. Heat capacity and thermal conductivity of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. *Integrated Ferroelectrics*. 2019; 196(1): 120—126. <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1591973>

20. Митаров Р.Г., Каллаев С.Н., Садыков С.М. Тепловые свойства релаксорной сегнетокерамики ЦТСЛ. *Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки*. 2010; (18): 53—60. <https://cyberleninka.ru/article/n/teplovye-svoystva-relaksornoj-segnetokeramiki-tstsl> (дата обращения: 27.08.2021).

21. Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 2007; 78: 013705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>

22. Kholkin A.L., Kiselev D.A., Bdikin I.K., Sternberg A., Dkhil B., Jesse S., Ovchinnikov O., Kalinin S.V. Mapping disorder in polycrystalline relaxors: A piezoresponse force microscopy approach. *Materials*. 2010; 3: 4860—4870. <https://doi.org/10.3390/ma3114860>

23. Hong S., Woo J., Shin H., Jeon J.U., Pak Y.E., Colla E.L., Setter N., Kim E., No K. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. *J. Appl. Phys.* 2001; 89: 1377—1386. <https://doi.org/10.1063/1.1331654>

24. Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Lazarev A.Yu., Kiselev D.A., Kholkin A.L. Polarization of surface layers in PLZT relaxor ceramics. *Ferroelectrics*. 2008; 374: 144—149. <https://doi.org/10.1080/00150190802427598>

25. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат; 1982. 320 с.

26. Gao J.H., Li Q., Li Y.Y., Zhuo F.P., Yan Q.F., Cao W.W., Xi X.Q., Zhang Y.L., Chu X.C. Electric field induced phase transition and domain structure evolution in (Pb, La) (Zr,Sn,Ti)O₃ single crystal. *Appl. Phys. Lett.* 2015; 107(7): 072909. <https://doi.org/10.1063/1.4929463>

References

1. Sidorkin A.S. Domain structure in ferroelectrics and related materials. Moscow: Fizmatlit; 2000. 240 p. (In Russ.)

2. Smolenskii G.A., Bokov V.A. et al. Physics of ferroelectric phenomena. Leningrad: Nauka; 1985. 396 p. (In Russ.)

3. Bataev A.A. Composition materials. Moscow: Logos; 2006. 397 p. (In Russ.)

4. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-free piezoceramics. *Nature*. 2004; 432: 84—87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>

5. Darlington C.N. On the changes in structure of PLZT (8.7/65/35) between 80 and 750 K. *Phys. Stat. Sol.* 1989; 113: 63—69. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/21/008>

6. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate–based ceramics. *Thermochimica Acta*. 2004; 419: 135—141. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.02.008>

7. Zhuo F.P., Li Q., Gao J.H., Wang Y.J., Yan Q.F., Xia Z.G., Zhang Y.L., Chu X.C. Structural phase transition, depolarization and enhanced pyroelectric properties of $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.66}\text{Sn}_{0.23}\text{Ti}_{0.11})\text{O}_3$ solid solution. *J. Mater. Chem.* 2016; 4: 7110—7118. <https://doi.org/10.1039/C6TC01326K>

8. Hiroshi M. Thermal energy harvesting of PLZT and BaTiO₃ ceramics using pyroelectric effects. *Nanoscale Ferroelectric–Multiferroic Materials for Energy Harvesting Applications*. 2019; 12: 217—229. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814499-2.00012-8>

9. Vodopivec B., Filipic C., Levstik A., Holc J., Kutnjak Z. E–T phase diagram of the 6.5/65/35 PLZT incipient ferroelectric. *Journal of the European Society*. 2004; 34: 1561—1564. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00535-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00535-1)

10. Grechishkin R.M., Kaplunov I.A., Ilyashenko S.E., Malyshkina O.V., Mamkina N.O., Lebedev G.A., Zalyotov A.B. Magnetoelectric effect in metglas/piezoelectric macrofiber composites. *Ferroelectrics*. 2011; 424(1): 78—85. <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.623939>

11. Karpenkov D.Y., Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Karpenkov A.Y., Shevyakov V.I., Belov A.N. Multilayered ceramic heterostructures of lead zirconate titanate and nickel–zinc ferrite for magnetoelectric sensor elements. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2017; 266: 242—246. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.09.011>

12. Ferri A., Saitzek S., Da Costa A., Desfeux R., Leclerc G., Bouregba R., Poullain G. Thickness dependence of

the nanoscale piezoelectric properties measured by piezoresponse force microscopy on (111)-oriented PLZT 10/40/60 thin films. *Surface Science*. 2008; 602(11): 1987—1992. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.04.001>

13. Saha S.K., Pramanik P. Synthesis of nanophase PLZT (12/40/60) powder by PVA-solution technique. *Nanostructured Materials*. 1997; 8(1): 29—36. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00062-7)

14. Deb K.K. Pyroelectric characteristics of a hot-pressed lanthanum-doped PZT (PLZT (8/40/60)). *Materials Letters*. 1987; 5(5-6): 222—226. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(87\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0167-577X(87)90015-2)

15. Buixaderas E., Gregora I., Kamba S., Petzelt J., Kosec M. Raman spectroscopy and effective dielectric function in PLZT $x/40/60$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008; 20; 345229. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/34/345229>

16. Buixaderas E., Nuzhnyy D., Veljko S., Savinov M., Vanek P., Kamba S., Petzelt J., Kosec M. Broad-band dielectric spectroscopy of tetragonal PLZT $x/40/60$. *Phase Transitions - PHASE TRANSIT*. 2006; 79: 415—426. <https://doi.org/10.1080/01411590600892179>

17. Li S., Nie H.C., Chen X.F., Cao F., Wang G.S., Dong X.L. Structure, phase transition behavior and electrical properties of $\text{Pb}_{0.99}(\text{Sn}_x\text{Zr}_{0.95-x}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ceramics. *J. Alloys Compd.* 2018; 732: 306—313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.216>

18. Makarova L.A., Alekhina Yu.A., Perov N.S., Omelyanchik A.S., Rodionova V.V., Malyshkina O.V. Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019; 470: 89—92. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.121>

19. Kallaev S.N., Omarov Z.M., Mitarov R.G., Sadykov S.A., Khasbulatov S.V., Reznichenko L., Bormanis K.,

Kundzinish M. Heat capacity and thermal conductivity of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. *Integrated Ferroelectrics*. 2019; 196(1): 120—126. <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1591973>

20. Mitarov R.G., Kallaev S.N., Sadykov S.M., Thermal properties of PLZT relaxor ferroelectric ceramics. *Vestn. Dagest. Tekh. Univ., Tekh. Nauki*, 2010; (18): 53—60. (In Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/teplovye-svoystva-relaksorny-segnetokeramiki-tstsl>

21. Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 2007; 78: 013705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>

22. Kholkin A.L., Kiselev D.A., Bdikin I.K., Sternberg A., Dkhil B., Jesse S., Ovchinnikov O., Kalinin S.V. Mapping disorder in polycrystalline relaxors: A piezoresponse force microscopy approach. *Materials*. 2010; 3: 4860—4870. <https://doi.org/10.3390/ma3114860>

23. Hong S., Woo J., Shin H., Jeon J.U., Pak Y.E., Colla E.L., Setter N., Kim E., No K. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. *J. Appl. Phys.* 2001; 89: 1377—1386. <https://doi.org/10.1063/1.1331654>

24. Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Lazarev A.Yu., Kiselev D.A., Kholkin A.L. Polarization of surface layers in PLZT relaxor ceramics. *Ferroelectrics*. 2008; 374: 144—149. <https://doi.org/10.1080/00150190802427598>

25. Tareev B.M. Physics of dielectric materials. Moscow: Energoizdat; 1982. 320 p. (In Russ.)

26. Gao J.H., Li Q., Li Y.Y., Zhuo F.P., Yan Q.F., Cao W.W., Xi X.Q., Zhang Y.L., Chu X.C. Electric field induced phase transition and domain structure evolution in $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ single crystal. *Appl. Phys. Lett.* 2015; 107(7): 072909. <https://doi.org/10.1063/1.4929463>

Информация об авторах / Information about the authors

Щеглова Анастасия Игоревна — магистрант; Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Кислова Инна Леонидовна — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния; Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3418-7929>, e-mail: inkis@mail.ru

Ильина Татьяна Сергеевна — младший научный сотрудник лаборатории Физики оксидных сегнетоэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Киселев Дмитрий Александрович — PhD, канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией Физики оксидных сегнетоэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>, e-mail: dm.kiselev@misis.ru

Барabanова Екатерина Владимировна — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики; Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Иванова Александра Ивановна — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики; Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Anastasiya I. Shcheglova — Master of Science, Condensed Matter Physic Department; Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia

Inna L. Kislova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Condensed Matter Physic Department; Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3418-7929>, e-mail: inkis@mail.ru

Tatiana S. Ilna — Junior Researcher, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia

Dmitry A. Kiselev — Ph.D., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>, e-mail: dm.kiselev@misis.ru

Ekaterina V. Barabanova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Applied Physics Department; Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia

Alexandra I. Ivanova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Applied Physics Department; Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 3. С. 170—175.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-170-175

УДК 621.315:548.55

Анализ гидродинамики при синтезе кристаллов из водно–солевых растворов*

© 2021 г. А. И. Простомолотов✉, Н. А. Вerezub

*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия*

✉ Автор для переписки: aprosto@inbox.ru

Аннотация. Структура течения и массоперенос в кристаллизаторах определяют уровень солевого пересыщения раствора вблизи поверхности кристаллизации. Однако экспериментальное определение такого пересыщения затруднительно. Поэтому актуально развитие адекватных численных моделей для исследования течения и массопереноса в реальных кристаллизаторах. Средствами моделирования исследовалась эффективность принципиально новых экспериментальных схем процесса для устойчивого роста кристаллов дигидрофосфата калия (KDP).

Ключевые слова: рост кристаллов, водно–солевые растворы, пересыщение, гидромеханика

Благодарности: Работа выполнена по теме госзадания № АААА–А20–120011690136–2.

Для цитирования: Простомолотов А.И., Вerezub Н.А. Анализ гидродинамики при синтезе кристаллов из водно–солевых растворов. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 170—175. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-170-175>

Analysis of hydrodynamics in the synthesis of crystals from aqueous salt solutions

A. I. Prostromolotov✉, N. A. Verezub

*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences,
101–1 Vernadskogo Ave., Moscow 119526, Russia*

✉ Corresponding author: aprosto@inbox.ru

Abstract. The flow structure and mass transfer in crystallizers determine the level of salt supersaturation of the solution near the crystallization surface. However, experimental determination of such

supersaturation is difficult. Therefore, it is important to develop adequate numerical models for studying the flow and mass transfer in real molds. Simulation tools were used to study the effectiveness of fundamentally new experimental schemes of the process for the stable growth of KDP crystals.

Keywords: crystal growth, aqueous salt solutions, supersaturation, hydromechanics

Acknowledgment: The work was carried out on the topic of state assignment No. AAAA–A20–120011690136–2.

For citation: Prostomolotov A.I., Verezub N.A. Analysis of hydrodynamics in the synthesis of crystals from aqueous salt solutions. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(3): 170–175. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-170-175>

Введение

Характер течения и массопереноса в кристаллизаторах определяют уровень солевого пересыщения раствора вблизи поверхности кристаллизации. Однако экспериментальное определение такого пересыщения затруднительно. Поэтому актуально развитие адекватных численных моделей для исследования течения и массопереноса в реальных кристаллизаторах. Средствами моделирования исследовалась эффективность принципиально новых экспериментальных схем процесса для устойчивого роста кристаллов дигидрофосфата калия (**KDP**).

В экспериментальных и теоретических [1] исследованиях показано влияние течения раствора на морфологическую ростовую неустойчивость и образование включений. В частности, направление течения потока раствора вблизи границы раствор/кристалл в значительной степени влияет на возникновение морфологической ростовой неустойчивости. Так, если поток направлен против движения ступеней роста, то морфологическая ростовая устойчивость сохраняется. Напротив, течение раствора по направлению движения ступеней приводит к морфологической неустойчивости. Исследование [2] показало, что повысить морфологическую устойчивость можно при реверсивном течении. Однако при реверсивно вращающемся кристалле не вся его поверхность обтекается реверсивным течением и остаются значительные морфологически неустойчивые участки. В работе [3] показано, что путем изменения ориентации кристалла можно влиять на течение около его поверхности и устранить нежелательные участки низких пересыщений. Актуально развитие адекватных численных моделей для исследования течения и массопереноса в реальных кристаллизаторах. Такие исследования проведены в работе [4],

где исследовались трехмерные, зависящие от времени течения при росте кристаллов KDP и было показано существенное их влияние на рост кристаллов. Расчеты показали, что течение и пересыщение значительно зависят не только от конструкций кристаллизаторов, но и от размеров кристалла, скорости его вращения и скорости роста. Эти исследования были проведены в сопряжении с массообменом на поверхности кристаллизации.

Целью данной работы было выявление особенностей течения и массообмена в растворе вблизи поверхности растущего кристалла, которые могут влиять на локальную (для конкретного места и направления) скорость его роста и образование дефектов.

Математическая модель процессов конвективного массопереноса и кристаллизации из раствора

В действующем кристаллизаторе (рис. 1) за счет ускоренно–замедленного вращения мешалки в растворе возникают колебания скорости течения и концентрации соли. Вблизи кристалла периодические изменения вихревой структуры течения способствуют объемному выравниванию концентрации соли. Однако изменения направления течения потока раствора вблизи границы раствор/кристалл способствуют возникновению морфологической ростовой неустойчивости.

Методический подход реализуется в рамках сплошной среды. При росте KDP кристаллов течение и массоперенос численно моделируются в водном растворе соли, растворяющейся в воде до уровня насыщения при высокой температуре. Затем такой пересыщенный раствор используется для выращивания кристаллов при более низких темпе-

* Краткое сообщение подготовлено по материалам доклада, представленного на III–й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 25–27 октября 2021 г.

ратурах в кристаллизаторах непроточного и проточного типов. Насыщение раствора солью проводилось при более высокой температуре (342 К) до концентрации: $C_{e0} = 1,59503 \cdot 10^{21}$ молекул в 1 см^3 раствора. При рабочей температуре (305 К) равновесная концентрация соли составляла $C_e = 9,98578 \cdot 10^{20}$ молекул в 1 см^3 раствора. По оценке, применявшейся в работе [5], величина пересыщения раствора солью составляла 0,47.

С точки зрения массообмена, в кристаллизаторе происходит объемное выпадение в осадок или осаждение соли на твердые поверхности. Наличие в рас-

творе кристаллических зародышей обуславливает их объемное разраствивание по термодинамическим законам, которые можно рассматривать в сопряжении с упомянутой выше моделью сплошной среды. Значение концентрации соли во втекающем растворе задается как равновесная величина C_{e0} при 342 К, а на кристалле — как величина равновесной концентрации C_e , соответствующая рабочей температуре в кристаллизаторе при 305 К.

Численное решение проведено в осесимметричном приближении методом контрольных объемов. Для определения вектора скорости $\mathbf{V} = (V_r, V_z, V_\theta)$ и давления P в растворе решаются уравнения Навье—Стокса и неразрывности, записываемые в векторном виде следующим образом:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \mathbf{V}, \text{ div } \mathbf{V} = 0, \quad (1)$$

где t — время; ρ_0 — плотность раствора; ν — кинематическая вязкость; D — коэффициент диффузии соли. Совместно с уравнениями Навье—Стокса решается уравнение для переноса KDP соли:

$$\frac{\partial M}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) M = D \Delta M, \quad (2)$$

где $M = \rho_0 C$ — концентрация соли в растворе, $C = (C - C_e)/(C_{e0} - C_e)$ — относительная масса соли на 1 кг раствора.

Параметры гидродинамической модели приведены в табл. 1, где также указаны равновесные концентрации соли при 305 и 342 К.

Таблица 1

Параметры гидродинамической модели
Parameters of hydrodynamic model

Параметр	Символ	Размерность	Величина
Динамическая вязкость раствора	$\mu = \nu \rho_0$	кг/м · с	$1,53 \cdot 10^{-4}$
Кoeffициент диффузии соли	D	м ² /с	$7,5 \cdot 10^{-10}$
Плотность – водно-солевого раствора – кристалла	ρ_0	кг/м ³	1269
	ρ_s	кг/м ³	2338
Равновесная концентрация ($T = 305 \text{ К}$)	C_e	кг/кг р-ра	0,2174
Равновесная концентрация ($T = 342 \text{ К}$)	C_{e0}	кг/кг р-ра	0,3422

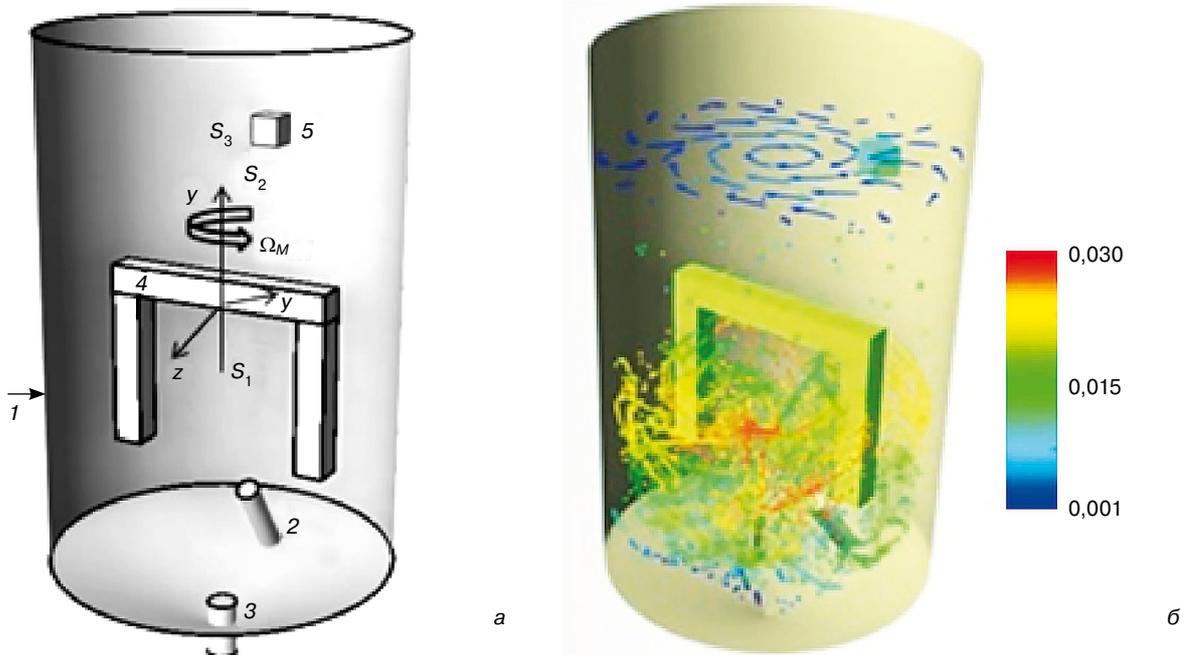


Рис. 1. Действующий кристаллизатор: а — математическая модель (1 — контейнер; 2, 3 — трубки втекания и вытекания раствора; 4 — мешалка; 5 — кристалл. S_1, S_2, S_3 — датчики); б — траектории течения при ускоренно-замедленном вращении мешалки $\Omega_M = \pm 9 \text{ рад/с}$, цветом показан модуль скорости [м/с]

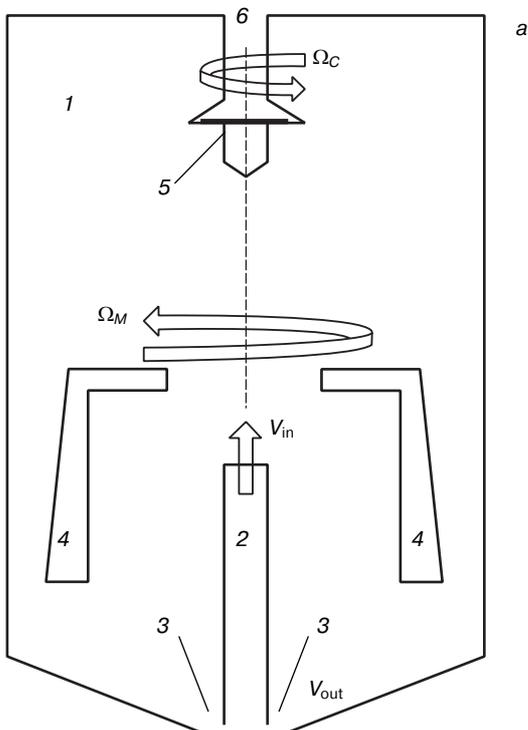
Fig. 1. Operating crystallizer: (a) mathematical model (1 is container, 2 and 3 is tubes of solution inflow and outflow, 4 is mixer, 5 is crystal; S_1, S_2 and S_3 is sensors); (b) flow trajectories at accelerated-decelerated rotation of the stirrer $\Omega_M = \pm 9 \text{ rad/s}$, color shows velocity modulus [m/s]

Для расчета по уравнениям (1)—(2) задаются следующие граничные условия для искомых распределений скорости и концентрации соли: на участке втекания раствора из трубки задается скорость струи и концентрация соли ($V_r = 0, V_z = V_{in}, V_\theta = 0, C = C_{e0}$); на отверстии вытекания раствора из кристаллизатора задается скорость с учетом сохранения массы раствора V_{out} и соответствующий солевой поток; на стенках кристаллизатора скорость и солевые потоки задаются равными нулю; на мешалке задаются компоненты скорости ($V_r = 0, V_z = 0, V_\theta = \Omega_M \times r$); на поверхности растущего кристалла задаются компоненты скорости ($V_r = 0, V_z = 0, V_\theta = \Omega_C \times r$), а для переноса соли задается соотношение баланса масс:

$$\rho_o D \frac{\partial C}{\partial n} = R(\rho_s - C_e \rho_o), \quad (3)$$

где R — скорость кристаллизации, рассчитываемая по термодинамической формуле (4), которая сопрягает гидродинамическую макромодель и термодинамическую микромодель [2]. В этой формуле используются параметры из табл. 2:

$$R = \frac{\beta C_e h k T \sigma_o^2}{19 \alpha}. \quad (4)$$



Результаты расчетов для действующего кристаллизатора

Течение раствора изучалось для математической модели действующего кристаллизатора, показанной на рис. 1, а. Раствор полностью заполняет контейнер (1), гидродинамические потоки в котором вызваны втеканием раствора из трубки (2) и его вытеканием через трубку (3), а также действием внутренней вращающейся мешалки (4). На структуру потоков также оказывает влияние форма и расположение модели кристалла (5). Размеры составляют: радиус кристаллизатора 0,06 м, его вы-

Таблица 2

Параметры для расчета скорости кристаллизации грани (100)

Parameters for calculating the crystallization rate of the face (100)

Параметр	Символ	Размерность	Величина
Константа Больцмана	k	Дж/К	$1,38 \cdot 10^{-23}$
Кинетический коэффициент (305 К)	β	м/с	$9,55 \cdot 10^{-5}$
Удельная энергия ступени на грани	α	Дж/м ²	$1,95 \cdot 10^{-2}$
Высота ступени на грани	h	м	$7 \cdot 10^{-10}$
Начальное пересыщение σ_o	σ_o	—	0,09

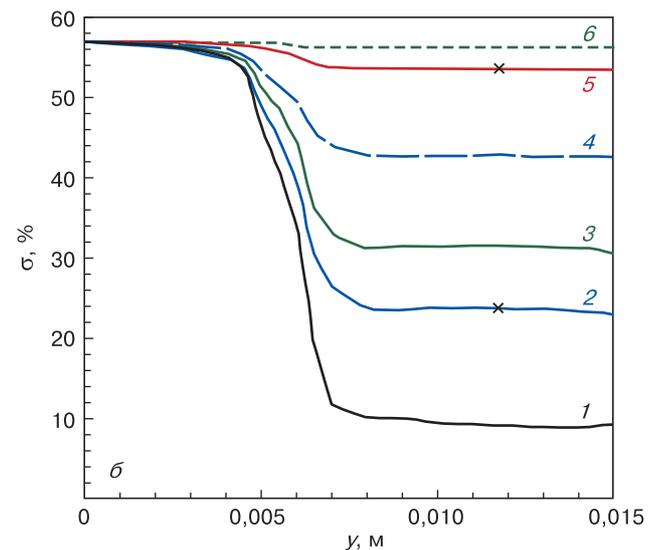


Рис. 2. Модернизированный кристаллизатор: а — математическая модель (1 — контейнер; 2, 3 — трубки для втекания и вытекания раствора; 4 — мешалка; 5 — кристалл); б — распределения солевого пересыщения на кристалле: 1 — $V_{in} = 0,03$ м/с, $\Omega_M = -1$ рад/с; 2 — $V_{in} = 0,3$ м/с, $\Omega_M = -4$ рад/с; 3 — $V_{in} = 0,9$ м/с, $\Omega_M = -4$ рад/с; 4 — $V_{in} = 0,3$ м/с, $\Omega_M = -1$ рад/с, $\Omega_C = 0,5$ рад/с; 5 — $V_{in} = 0,6$ м/с, $\Omega_M = -1$ рад/с, $\Omega_C = 0,5$ рад/с; 6 — $V_{in} = 0,9$ м/с, $\Omega_M = -1$ рад/с, $\Omega_C = 0,5$ рад/с («x» на рис. 2, б: кривая 2 — “плохой” режим, кривая 5 — “хороший”)

Fig. 2. Modernized crystallizer: (a) mathematical model (1 is container, 2 and 3 is tubes for solution inflow and outflow, 4 is stirrer, 5 is crystal); (б) distributions of salt supersaturation on the crystal: 1 — $V_{in} = 0.03$ m/s, $\Omega_M = -1$ rad/s; 2 — $V_{in} = 0.3$ m/s, $\Omega_M = -4$ rad/s; 3 — $V_{in} = 0.9$ m/s, $\Omega_M = -4$ rad/s; 4 — $V_{in} = 0.3$ m/s, $\Omega_M = -1$ rad/s, $\Omega_C = 0.5$ rad/s; 5 — $V_{in} = 0.6$ m/s, $\Omega_M = -1$ rad/s, $\Omega_C = 0.5$ rad/s; 6 — $V_{in} = 0.9$ m/s, $\Omega_M = -1$ rad/s, $\Omega_C = 0.5$ rad/s (“x” in Fig. 2, б: curve 2 is “bad” mode, curve 5 is “good”)

сота 0,185 м; кристалл имеет вид кубика с размером грани 0,01 м.

Течение в кристаллизаторе проанализировано при втекании раствора со скоростью $V_{in} = 0,625$ м/с и ускоренно-замедленном вращении мешалки: ускорение в одну сторону +9 рад/с, остановка на 2 с, ускорение в другую сторону -9 рад/с (рис. 1, б). Временные изменения скорости течения регистрировались датчиками скорости: S_1, S_2, S_3 . Из анализа этого варианта следует, что в центральной части контейнера раствор вовлечен в интенсивное вращательное движение, которое в основном способствует его хорошему перемешиванию вблизи вращающейся мешалки. Однако вдали от мешалки существуют только вторичные потоки. Их влияние слабое на массоперенос соли вблизи кристалла.

Результаты расчетов для модернизированного кристаллизатора

Для создания направленного ламинарного обтекания кристалла рассмотрен модернизированный кристаллизатор тех же размеров (рис. 2, а), но имеющий осесимметричное размещение внутренних компонент (трубок, мешалки, кристалла). Такая конструкция позволяет создать осесимметричное направленное и вращательное течение в кристаллизаторе, управление которым дает возможность управления направлением и скоростью течения раствора, обтекающего растущий кристалл, что отвечает требованиям теории послойной кристаллизации. В данном случае также выбрана осесимметричная форма кристалла и его центрально-симметричное размещение. Размеры кристалла: диаметр 0,01 м, длина 0,015 м.

Выбор гидродинамических параметров при работе данного кристаллизатора определялся необходимостью создания ламинарного и достаточно высокоскоростного тангенциального обтекания поверхности кристалла за счет оптимального сочетания скорости втекающей из трубки струи и скоростей вращения мешалки и кристалла. Течения раствора исследовались путем изменения скоростных параметров $V_{in}, \Omega_M, \Omega_C$.

Установлено, что оптимальные течения, обеспечивающие высокое пересыщение вблизи кристалла,

соответствуют высокой скорости втекания раствора ($V_{in} = 0,6$ и $0,9$ м/с) при следующих скоростях вращения мешалки и кристалла: $\Omega_M = -1$ рад/с, $\Omega_C = 0,5$ рад/с. В этом случае направленное течение более сильное и его еще усиливает вращение кристалла. Концентрация соли во втекающем потоке равна 410 кг/м³, что существенно выше равновесной концентрации соли 261 кг/м³ при $T = 305$ К. Влияние течения на солевое пересыщение $\sigma = [(C - C_e)/C_e] \times 100$ % вблизи кристалла показано на рис. 2, б. Низкий уровень (~10 %) вызван малой скоростью набегающего потока $V_{in} = 0,03$ м/с при вращении мешалки со скоростью $\Omega_M = -1$ рад/с. Он повышается до ~25 % при существенном увеличении скорости набегающего потока до $V_{in} = 0,3$ м/с даже при большей скорости вращения мешалки $\Omega_M = -1$ рад/с, а также до еще большей величины ~30 % при $V_{in} = 0,9$ м/с. Однако для реализации существенно более значимых пересыщений (~42, 52 и 55 %) требуется достаточно высокая скорость набегающего потока (0,3, 0,6 и 0,9 м/с) в условиях вращения кристалла со скоростью $\Omega_C = 0,5$ рад/с и мешалки со скоростью $\Omega_M = -1$ рад/с.

Заключение

Действующий проточный кристаллизатор для выращивания KDP кристаллов относится к смешительному типу, для которого характерно создание однородного солевого состава раствора за счет интенсивного перемешивания раствора. Для реализации послойного роста KDP кристаллов предложен его осесимметричный аналог. Сформулирована сопряженная математическая модель и исследованы процессы роста кристаллов KDP при экстремально высоких пересыщениях раствора, когда может быть реализован рост по механизму двумерного зарождения. Рекомендован диапазон оптимальных гидродинамических параметров, которые могут обеспечить пересыщение ~52 % и более на всей поверхности растущего кристалла. Результаты могут быть востребованы в технологиях высокоскоростного выращивания кристаллов KDP из водных растворов для оптических фильтров видимого и ИК диапазонов.

Библиографический список

1. Booth N.A., Chernov A.A., Vekilov P.G. Characteristic lengthscales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study. *J. Crystal Growth*. 2002; 237–239(Pt 3): 1818–1824. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02101-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02101-7)
2. Robey H.F., Potapenko S.Y. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown KH_2PO_4 crystals. *J. Crystal Growth*. 2000; 213(3–4): 355–367. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00025-7)
3. Vartak B., Yeckel A., Derby J.J. Time-dependent, three-dimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanyl phosphate. *J. Crystal Growth*. 2005; 281(2–4): 391–406. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037>
4. Chuan Zhou, Mingwei Li, Zhitao Hu, Huawei Yin, Bangguo Wang, Qidong Cui. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth. *J. Crystal Growth*. 2016; 450: 103–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052>

5. Вerezub N.A., Manomenova V.L., Prostomolotov A.I. Моделирование процессов массообмена при выращивании кристаллов KDP из раствора. *Известия*

высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018; 21(1): 26—34. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-26-34>

References

1. Booth N.A., Chernov A.A., Vekilov P.G. Characteristic lengthscales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study. *J. Crystal Growth.* 2002; 237–239(Pt 3): 1818—1824. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02101-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02101-7)

2. Robey H.F., Potapenko S.Y. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown KH_2PO_4 crystals. *J. Crystal Growth.* 2000; 213(3–4): 355—367. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00025-7)

3. Vartak B., Yeckel A., Derby J.J. Time-dependent, three-dimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanyl phosphate. *J. Crystal Growth.*

2005; 281(2–4): 391—406. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037>

4. Chuan Zhou, Mingwei Li, Zhitao Hu, Huawei Yin, Bangguo Wang, Qidong Cui. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth. *J. Crystal Growth.* 2016; 450: 103—118. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052>

5. Verezub N.A., Manomenova V.L., Prostomolotov A.I. Modeling the mass transfer processes in the growth of KDP crystals from solution. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2018; 21(1): 26—34. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-26-34>

Информация об авторах / Information about the authors

Простомолотов Анатолий Иванович — доктор тех. наук, доцент, ведущий научный сотрудник; Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7881>, e-mail: aprosto@inbox.ru

Anatoly I. Prostomolotov — Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher; Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Vernadskogo Ave., Moscow 119526, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7881>, e-mail: aprosto@inbox.ru

Вerezub Наталия Анатольевна — канд. физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник; Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7948-8050>, e-mail: verezub@ipmnet.ru

Nataliya A. Verezub — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Senior Researcher; Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Vernadskogo Ave., Moscow 119526, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7948-8050>, e-mail: verezub@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 25.09.2021; поступила после доработки 20.10.2021; принята к публикации 14.10.2021
Received 25 September 2021; Revised 2 October 2021; Accepted 14 October 2021

* * *

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 3. С. 176—189.

DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-176-189

УДК 621.315.61:621.318.1

Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoAl/C

© 2021 г. Д. Г. Муратов^{1,2}, Л. В. Кожитов²✉, Е. В. Якушко², А. А. Васильев^{1,2},
А. В. Попкова³, В. А. Тарала⁴, Е. Ю. Коровин^{5,6}

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Россия*

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

³ *АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Россия*

⁴ *Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Россия*

⁵ *Институт физического материаловедения СО РАН,
ул. Сахьяновой, д. 6, Улан-Удэ, 670047, Бурятия, Россия*

⁶ *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Россия*

✉ Автор для переписки: kozitov@misis.ru

Аннотация. Магнитные наночастицы играют важную роль в современных быстроразвивающихся отраслях науки и производственной сфере, таких как устройства магнитной записи и создание феррожидкостей, медицина и химия. Одной из проблем использования магнитных наночастиц является их высокая химическая активность, приводящая к окислению на воздухе и агломерации и определяемая вкладом их высокой удельной поверхности по отношению к объему. Покрытие наночастиц углеродом уменьшает взаимодействие между наночастицами. Методом ИК-пиролиза прекурсоров типа «полимер — соли металлов» синтезированы металл-углеродные нанокompозиты FeCoAl/C. Изучено влияние температуры синтеза (ИК-нагрева) в диапазоне от 500 до 700 °С на структуру и состав полученных наноматериалов. Показано образование наночастиц тройного твердого раствора FeCoAl с ОЦК-типом кристаллической решетки на основе FeCo. Установлено, что с ростом температуры синтеза от 500 до 700 °С средний размер области когерентного рассеяния трехкомпонентных наночастиц увеличивается с 5 до 19 нм. Повышение содержания алюминия с 20 до 30 % относительно Fe и Co приводит к уменьшению наночастиц до 15 нм, но при этом образуется также твердый раствор на основе кристаллической решетки ГЦК-Co. Показано, что с ростом температуры синтеза нанокompозитов и росте относительного содержания Al за счет более глубокой карбонизации и структурообразующего воздействия металлов снижается степень аморфности углеродной матрицы нанокompозитов и наблюдается формирование упорядоченной структуры кристаллитов графитоподобной фазы. Изучено влияние температуры синтеза и относительного

содержания металлов на электромагнитные характеристики (комплексную диэлектрическую и магнитные проницаемости) полученных нанокompозитов. Показано влияние условий синтеза на радиопоглощающие свойства, в частности на потери на отражение (RL) в диапазоне 3–13 ГГц.

Ключевые слова: наночастицы FeCoAl, углеродная матрица, металл–углеродные нанокompозиты, ИК–пиролиз, рентгенофазовый анализ, КРС–спектроскопия, комплексная диэлектрическая проницаемость, комплексная магнитная проницаемость, потери на отражение

Для цитирования: Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Якушко Е.В., Васильев А.А., Попкова А.В., Тарала В.А., Коровин Е.Ю. Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoAl/C. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 176–189. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-176-189>

Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoAl/C nanocomposites

D. G. Muratov^{1,2}, L. V. Kozhitov²✉, E. V. Yakushko², A. A. Vasilev^{1,2},
A. V. Popkova³, V. A. Tarala⁴, E. Yu. Korovin^{5,6}

¹ *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS,
29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russia*

² *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia*

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

⁴ *North Caucasus Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russia*

⁵ *Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
6 Sakhyanova Str., Ulan-Ude 670047, Republic of Buryatia, Russia*

⁶ *Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russia*

✉ *Corresponding author: kozitov@misis.ru*

Abstract. Magnetic nanoparticles play an important role in rapidly developing advanced branches of science and industry, e.g. fabrication of magnetic storage media, synthesis of ferromagnetic liquids, medicine and chemistry. One problem faced in the usage of magnetic nanoparticles is their high chemical activity leading to oxidation in air and agglomeration. The chemical activity of magnetic nanoparticles stems from the contribution of their large specific surface to volume ratio. Carbon coating of nanoparticles reduces the interaction between nanoparticles. FeCoAl/C metal–carbon nanocomposites have been synthesized using IR pyrolysis of polymer / metal salt precursors. The effect of synthesis temperature (IR heating) in the range from 500 to 700 °C on the structure and composition of the nanomaterials has been studied. We show that the forming particles are the FeCoAl ternary solid solution with a FeCo based bcc lattice. An increase in the synthesis temperature from 500 to 700 °C leads to an increase in the coherent scattering region of three–component nanoparticles from 5 to 19 nm. An increase in the aluminum content from 20 to 30 % relative to Fe and Co results in an increase in the size of the nanoparticles to 15 nm but this also entails the formation of a Co based solid solution having an fcc lattice. An increase in the nanocomposite synthesis temperature and a growth of the relative

© 2021 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Al content as a result of a more complete carbonization and the structure–building effect of metals reduce the degree of amorphousness of the nanocomposite carbon matrix and lead to the formation of graphite–like phase crystallites having an ordered structure. The effect of synthesis temperature and relative content of metals on the electromagnetic properties (complex dielectric and magnetic permeability) of the synthesized nanocomposites has been studied. Synthesis conditions affect the radio absorption properties of the nanocomposites, e.g. reflection loss (RL) in the 3–13 GHz range.

Keywords: FeCoAl nanoparticles, carbon matrix, metal–carbon nanocomposites, IR pyrolysis, X–ray phase analysis, Raman spectroscopy, complex dielectric permeability, complex magnetic permeability, reflection loss

For citation: Muratov D.G., Kozhitov L.V., Yakushko E.V., Vasilev A.A., Popkova A.V., Tarala V.A., Korovin E.Yu. Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoAl/C nanocomposites films. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(3): 176–189. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-176-189>

Введение

Магнитные наночастицы играют важную роль в современных быстроразвивающихся отраслях науки и производственной сфере. Применение магнитных наночастиц перспективно, в первую очередь, для следующих областей:

- развитие устройств магнитной записи и создание феррожидкостей [1, 2];
- медицина (транспорт лекарств, в качестве контрастного агента для магнитно–резонансной томографии, в гипертермии [3]);
- химия (в качестве катализаторов различных нефтехимических процессов [4]).

Уникальные физические и химические свойства частиц сплавов на основе металлов группы железа связаны с их структурными особенностями, электронным строением и химическим составом [5–11].

Одной из проблем использования магнитных наночастиц является их высокая химическая активность, приводящая к окислению на воздухе и агломерации и определяемая вкладом их высокой удельной поверхности по отношению к объему. Покрытие наночастиц углеродом уменьшает взаимодействие между наночастицами, однако, стоит заметить, что невысокий уровень кристалличности и дефекты оболочек графита воздействуют отрицательно на эффект защиты [12, 13].

Синтезированные наночастицы металлов или сплавов группы железа, не защищенные оболочкой, на воздухе окисляются с образованием оксидной пленки, обуславливающей значительную потерю ферромагнитных свойств. Графитовое покрытие, помимо защиты, существенно улучшает поглощение электромагнитных волн наночастицами металлов и сплавов, что связано с действием двух механизмов: диэлектрических потерь и магнитных потерь, при этом собственный естественный ферромагнитный резонанс часто наблюдается при более высокой частоте по сравнению с объемным материалом [14].

Другим фактором управления свойствами нанокomпозитов является взаимодействие «магнитная наночастица — матрица», где величина дипольных взаимодействий сильно зависит от текстурных характеристик матрицы, в которой диспергированы наномангнитные частицы [15].

При синтезе металл–углеродных нанокomпозитов для защиты ферромагнитных наночастиц сплавов, например FeCo, в качестве оболочки используют немагнитный, химически стойкий материал — углерод в различных морфологиях, включая нанопокрyтия [16–19], наностружку [20], нанотрубки [21, 22] и нановолокна [23, 24] с целью увеличения радиопоглощающих свойств. Главным преимуществом использования наноструктурированных гибридных материалов является увеличение относительной комплексной проницаемости и диэлектрической проницаемости. Механизмы, которые повышают комплексную проницаемость, включая подавление вихревых токов, обуславливают уменьшение обратного отражения и увеличение магнитокристаллической анизотропии, влияющей на частоту резонанса. Различные механизмы, такие как поляризация между магнитными и диэлектрическими фазами и естественная электронная релаксация диэлектрической фазы, также повышают комплексную диэлектрическую проницаемость [16–26].

К методам синтеза углеродных оболочек магнитных наночастиц относятся дуговой разряд [19], гидротермия [27], магнетронное и ионное лучевое распыление [28], лазерный пиролиз органических соединений [29] и распылительные методы [30]. Использование углерода в качестве оболочек наночастиц магнитного материала для защиты от окисления рассмотрено в работах [17–21, 24, 31].

Многие из этих методов имеют недостатки: неполное покрытие поверхности наночастиц углеродом, низкая эффективность формирования графита и трудности контроля равномерности углеродного покрытия, а также необходимость дополнительно этапа термообработки для защиты наночастиц

углеродом от окисления. Разработка новых процессов синтеза наночастиц магнитных материалов, позволяющих получить наночастицы и матрицу, защищающую их от окисления, одновременно в одном процессе без введения восстановителя является актуальной задачей.

Нами разработан синтез металл–углеродных нанокомпозитов с использованием системы «соли металлов—полимер—растворитель» пиролизом посредством ИК–нагрева, который является новым и перспективным направлением в создании эффективных радиопоглощающих покрытий (РПП) и материалов (РПМ) [32, 33]. Достоинством метода является возможность одновременного получения многокомпонентных наночастиц сплавов FeCoMe (Ni, Sm, Cr, Cu, Al) и углеродной матрицы за счет карбонизации полимера. Практически в углеродной матрице реализуется модель «ядро (FeCoMe) — оболочка (пиролизированный полимер)». Кобальт и никель достаточно дорогие металлы, поэтому целесообразно рассмотреть возможность их частичной замены в многокомпонентных сплавах на другие металлы, в частности Al.

Зная особенности процессов формирования нанокомпозитов FeCoAl/C, можно управлять магнитными и электромагнитными свойствами за счет контроля элементного состава, структуры, размера и морфологии многокомпонентных наночастиц, а также их кристаллической структурой. Кроме того, появляется возможность управления структурой углеродной матрицы, объединяющей наночастицы сплава, но препятствующей их агломерации, окислению и прямому обменному магнитному взаимодействию, при этом обеспечивающей высокую долю поверхности.

В настоящее время в литературе нет сведений о разработанной технологии получения нанокомпозитов FeCoAl/C, что делает данную работу актуальной.

Экспериментальная часть

Нанокомпозиты FeCoAl/C были синтезированы из прекурсора, представляющего собой систему «полиакрилонитрил — соли соответствующих металлов — растворитель». В работе использовали полиакрилонитрил (ПАН) с молекулярной массой 100—250 тыс. ат. ед. (порошок), полученный окислительно–восстановительной полимеризацией. В качестве источника металлов — ацетилацетонат железа (III) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O})_3$, ацетат кобальта четырёхводный $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, хлорид алюминия (AlCl_3) безводный.

С целью изначального равномерного распределения металла в полимере готовили совместный раствор ПАН и солей металлов в общем для них растворителе — диметилформамиде (ДМФА).

После сушки совместного раствора (70 °C) до твердого остатка с постоянным весом (далее прекурсор) образцы подвергали двухстадийному ИК–пиролизу:

– первая стадия (предварительный отжиг на воздухе) — ступенчатый: нагрев до 150 °C с выдержкой 15 мин., затем нагрев до 220 °C с выдержкой 15 мин. (процесс проводится на воздухе);

– вторая стадия — дальнейший пиролиз в вакууме (~200 Па) при температуре от 500 до 700 °C с выдержкой 10 мин. Скорость нагрева составляла 50 К/мин.

Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре DIFRAY, излучение $\text{Cr}_{K\alpha}$. Результаты эксперимента сопоставляли с эталонами из базы данных PDF-4 (International Centre for Diffraction Data, ICDD). По данным рентгенофазового анализа (РФА) проведены расчеты средних размеров синтезированных наночастиц сплава FeCo при помощи уравнений Дебая—Шерера.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) получали с помощью КРС–спектрометра inVia Raman Microscope (Renishaw plc) при возбуждении лазером с длиной волны излучения 514 нм.

Измерения комплексных значений магнитной и диэлектрической проницаемости выполняли резонаторным методом на прямоугольном многомодовом резонаторе. В качестве генератора СВЧ и индикатора использовали векторный анализатор цепей E 8363 В фирмы Agilent Technologies. Измерения проводились с использованием аппаратуры и методик, разработанных в ЦКП «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов» ТГУ¹.

Результаты и их обсуждение

В процессе ИК–пиролиза ПАН и формирования углеродной матрицы на его основе происходит выделение значительного количества различных газообразных продуктов, в том числе H_2 , NH_3 и CO , которые являются восстановителями для соединений металлов. Следует учитывать, что процесс восстановления протекает в твердой фазе полимера, поэтому восстановление металла происходит *in situ*, причем в процессе восстановления может участвовать атомарный водород, который образуется за счет деструкции основной полимерной цепи в процессе ИК–нагрева.

Введение в систему Fe—Co немагнитного металла–модификатора (Al), который часто используется в создании различных магнитных сплавов на основе железа, приводит к изменению как микроструктуры сплавов этого типа, так и их свойств.

¹ Томский региональный центр коллективного пользования. <http://www.ckp.tsu.ru/about/directions/radiophysics>

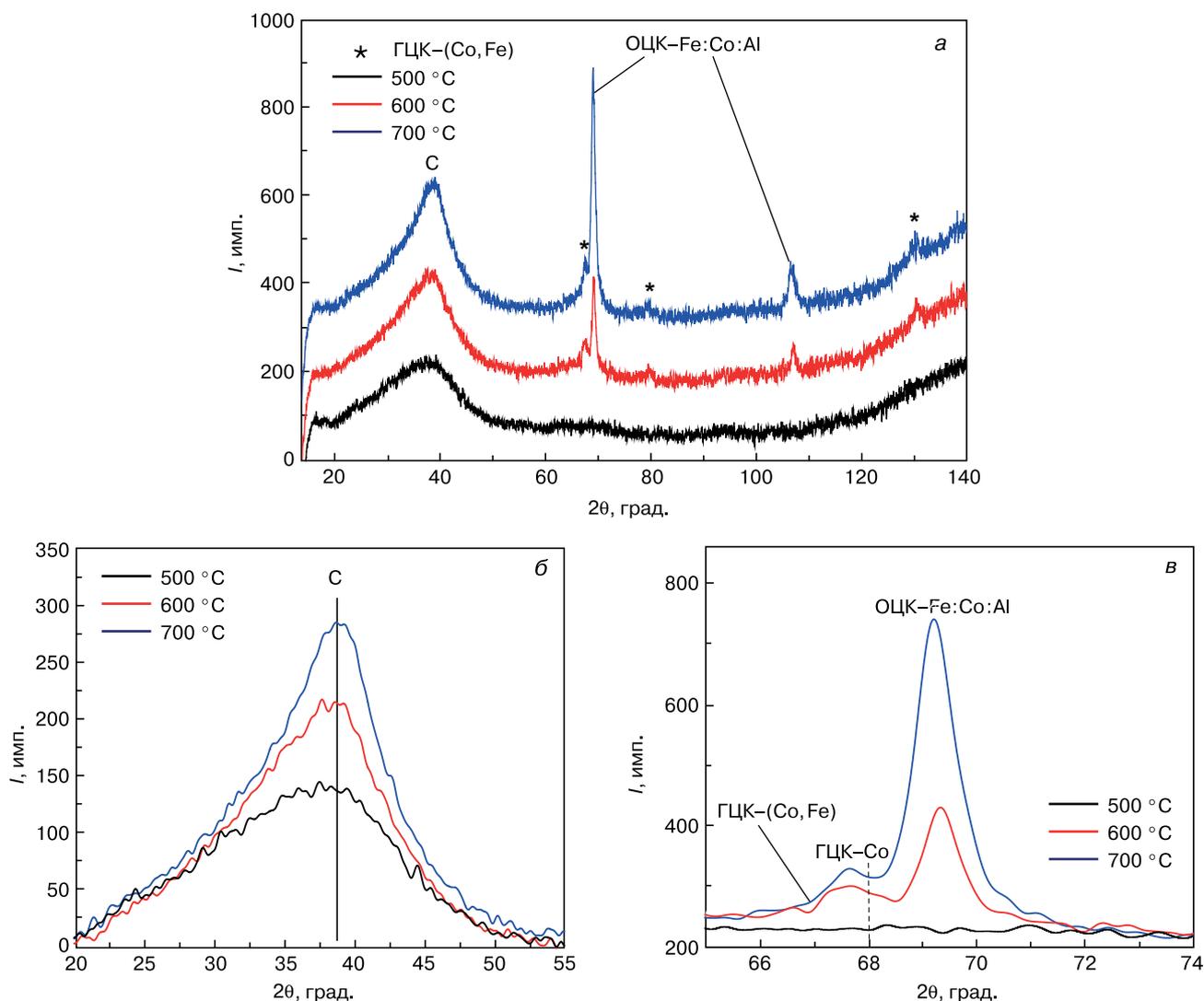


Рис. 1. Дифрактограммы нанокomпозитов FeCoAl/C, синтезированных при различных температурах (а), фрагменты дифрактограмм вблизи углового диапазона для плоскости (002) графита (б) и для плоскостей (111) и (110) металлического сплава (в)
 Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns of FeCoAl/C nanocomposites synthesized at different temperatures, (б) fragments of X-ray patterns in the vicinity of the angular range for the graphite (002) plane and (в) for the (111) and (110) planes of the metallic alloy

Как показали результаты РФА, в отличие от нанокomпозитов FeCo/C (с эквивалентным содержанием металлов) в нанокomпозитах FeCoAl/C на основе ПАН не происходит формирование однофазной системы. Рентгеновские дифрактограммы нанокomпозитов FeCoAl/C, синтезированных в диапазоне температур от 500 до 700 °C, представлена на рис. 1.

По данным РФА, в нанокomпозитах, синтезированных при температуре $T_{\text{синт.}} = 500$ °C, металлы или оксиды присутствуют в рентгеноаморфном состоянии (т. е. средний размер частиц не превышает 3—5 нм). С ростом температуры синтеза до 600 °C выделяются две металлические фазы: с ОЦК и ГЦК типами кристаллической решетки. С учетом хорошей растворимости Al в Fe следует предположить, что формируются наночастицы тройного твердого раствора FeCoAl на основе ОЦК решетки сплава FeCo (19 нм при 700 °C). Тогда как ГЦК фаза пред-

ставлена наночастицами на основе твердого раствора железа в кобальте.

Рост температуры синтеза до 700 °C не приводит к изменению фазового состава нанокomпозита.

Согласно результатам РФА, помимо наночастиц сплава FeCoAl с ОЦК-типом кристаллической решетки, наблюдается присутствие наночастиц с ГЦК-решеткой. Есть небольшой сдвиг положения максимумов ГЦК-фазы, что может быть связано с растворением небольшой доли алюминия в твердом растворе (Co, Fe). Образование такого твердого раствора обеспечивается присутствием как железа, так и кобальта, в которых растворимость алюминия различна.

Следует отметить, что максимумы рефлексов ГЦК-фазы сдвинуты относительно рефлексов чистого кобальта ($2\theta = 68,02^\circ; 80,48^\circ; 132^\circ$ (ID: 150806)) в сторону малых углов, что указывает на растворение достаточно большого количества железа и алюми-

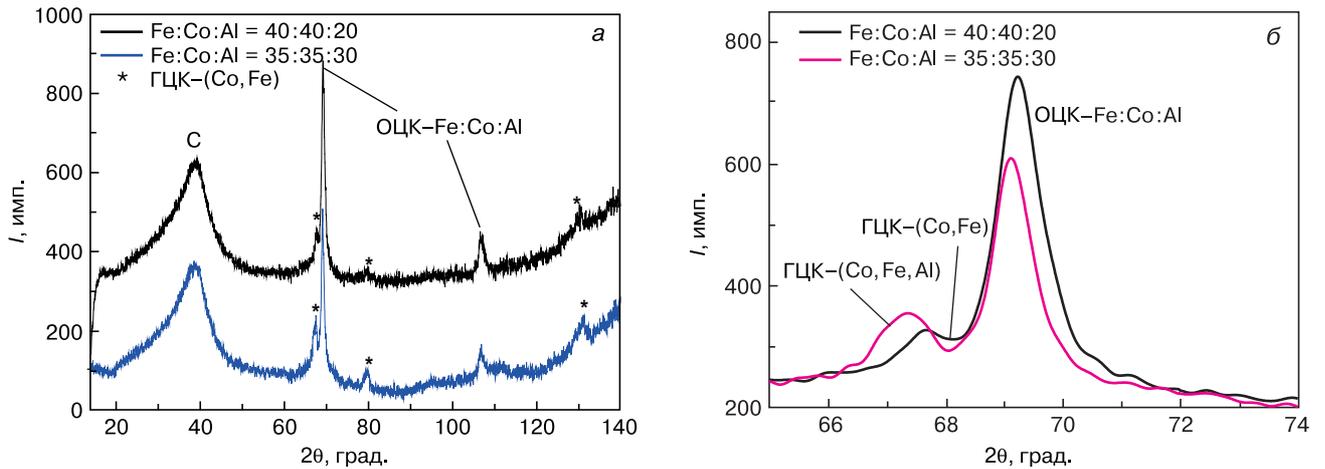


Рис. 2. Дифрактограммы нанокompозитов (а) и фрагмент дифрактограмм в области углов $2\theta = 65^\circ\text{--}74^\circ$ (б) с различным процентным соотношением масс металлов Fe : Co : Al ($T_{\text{синт.}} = 700^\circ\text{C}$)
 Fig. 2. (a) X-ray diffraction patterns of nanocomposites and (б) fragment of X-ray diffraction pattern near $2\theta = 65^\circ\text{--}74^\circ$ for different ratio of metal weights Fe : Co : Al ($T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$)

ния в кобальте по принципу замещения. Оксидов алюминия не обнаружено, что свидетельствует об их рентгеноаморфности или о растворении в других металлах с образованием сплава. В пользу образования сплава также свидетельствует смещение максимумов рефлексов ОЦК-фазы в сторону малых углов, что указывает на растворение атомов Al, так как он имеет больший атомный радиус (0,143 нм у Al и 0,126 нм у железа).

Изменение состава нанокompозита в сторону увеличения относительного содержания алюми-

ния с 20 до 30 % (отн.) не приводит к существенному изменению фазового состава, но наблюдается изменение интенсивности рефлексов металлических фаз, а также небольшое смещение максимумов относительно состава Fe : Co : Al = 40 : 40 : 20 (рис. 2).

Поскольку радиус атомов Al больше, чем у железа и кобальта, растворение алюминия приводит к более сильному смещению максимумов рефлексов ГЦК-фазы твердого раствора. Помимо этого, наблюдается смещение максимумов ОЦК-фазы в область малых углов, что также указывает на растворение алюминия.

Оценка размеров области когерентного рассеяния (ОКР) показала, что для ГЦК-фазы тройного сплава размер ОКР составил 10 нм, для ОЦК — 15 нм.

Таким образом, рост относительного содержания алюминия приводит к уменьшению среднего размера наночастиц ОЦК-фазы на 4 нм и росту размеров наночастиц ГЦК-фазы.

В процессе термообработки ПАН претерпевает ряд химических превращений, и в результате карбонизации образуется углеродный материал, который можно отнести к нанокристаллическим углеродным материалам [34]. Также известно, что в присутствии металлов могут формироваться сложные углеродные структуры [35—38], которые будут существенным образом влиять на свойства получаемых нанокompозитов.

Представленные на рис. 3 спектры КРС металл-углеродных композитов FeCoAl/C демонстрируют, что при повышении температуры синтеза в спектрах КРС отношение интенсивности D-полосы (I_D) к интенсивности G-полосы (I_G) уменьшается. Кроме того, незначительное снижение значения (I_D/I_G) было зарегистрировано при возрастании в нанокompозитах относительного содержания Al (соотношение Fe : Co : Al изменили с 40 : 40 : 20 до 35 : 35 : 30).

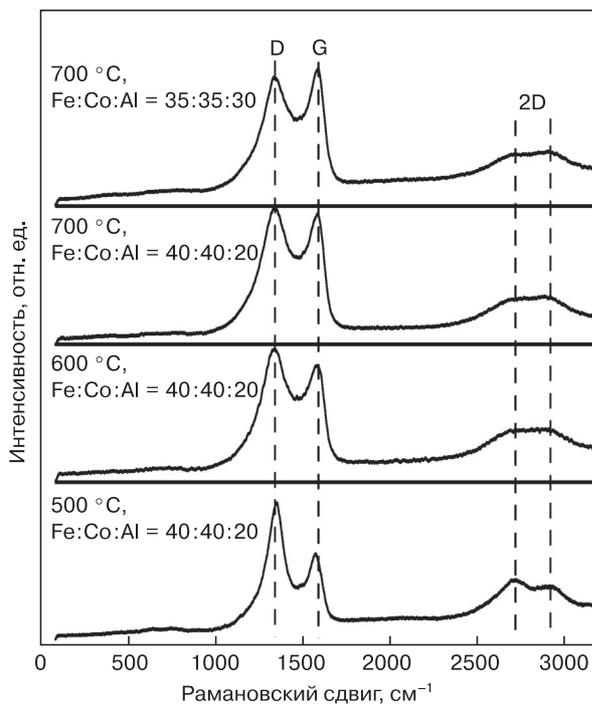


Рис. 3. Спектры КРС нанокompозитов FeCoAl/C, синтезированных при различных температурах и соотношении металлов
 Fig. 3. Raman spectra of FeCoAl/C nanocomposites synthesized at different temperatures and metal ratios

Согласно работе [39], изменение отношения (I_D/I_G), свидетельствует об изменении размеров кластеров углерода (L_a), состоящих из шестигранных ароматических колец.

Размеры этих кластеров можно оценить при помощи следующего выражения [40]:

$$I_D/I_G = C(\lambda)/L_a, \quad (1)$$

где $C(\lambda)$ — коэффициент, зависящий от длины волны лазерного излучения, для лазера с $\lambda = 514$ нм $C(\lambda) = 4,4$ нм. Такая оценка позволила определить, что значение L_a при повышении температуры от 500 до 700 °С возрастает с 25—30 до 40 нм.

С целью детального изучения изменений микроструктуры углеродной матрицы при повышении температуры была проведена работа, связанная с разложением спектров КРС на три полосы D, G и G_{ac} , где полоса G_{ac} с максимумом в области 1520—1540 см^{-1} — это полоса, учитывающая вклад кластеров аморфного углерода.

Согласно рис. 4, наиболее существенные структурные превращения в исследуемых материалах происходят в диапазоне температур от 500 до 600 °С. При этом, в соответствии с работой [41], наблюдаемая тенденция к снижению отношения $I_D/I_{G_{ac}}$ указывает на уменьшение размеров кластеров аморфного углерода.

Таким образом, было установлено, что с повышением температуры синтеза наноконпозитов FeCoAl/C в микроструктуре углеродной матрицы размеры кластеров кристаллической составляющей увеличиваются, а аморфной снижаются, т. е. прослеживается тенденция к снижению степени аморфности материала.

Структурные превращения в матрице наноконпозитов, размера и состава наночастиц с увеличением температуры синтеза вызывают существенные изменения в электромагнитных характеристиках материалов.

Результаты исследования влияния температуры синтеза на диэлектрические и магнитные свойства наноконпозитов в СВЧ-полях представлены на рис. 5.

Из данных, представленных на рис. 5, б следует, что с ростом температуры синтеза наблюдается существенный рост μ -компоненты комплексной магнитной проницаемости. Учитывая, что эта компонента отвечает за долю поглощенного излучения, увеличение данного параметра от 0,04 до 0,12 вызывает рост магнитных потерь. При этом проявляется выделенный максимум при частоте ~11 ГГц, что, по-видимому, связано с увеличением размеров наночастиц сплава FeCoAl и, следовательно, с ростом намагниченности наноконпозита. При этом действительная часть комплексной магнитной проницаемости с ростом температуры синтеза наноконпозитов также возрастает приблизительно на 10 %.

Это в сумме с изменениями мнимой части приводит к росту тангенса магнитных потерь в рассматриваемом частотном диапазоне.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс диэлектрических потерь (см. рис. 5, а и в) также увеличиваются с ростом температуры синтеза. Наиболее сильный рост наблюдается в интервале температур от 500 до 600 °С, что согласуется с результатами РФА и выводами из КРС-исследований.

С точки зрения практического применения создание радиопоглощающих элементов конструкций из полученных наноконпозитов, обладающих наименьшими массогабаритными характеристиками

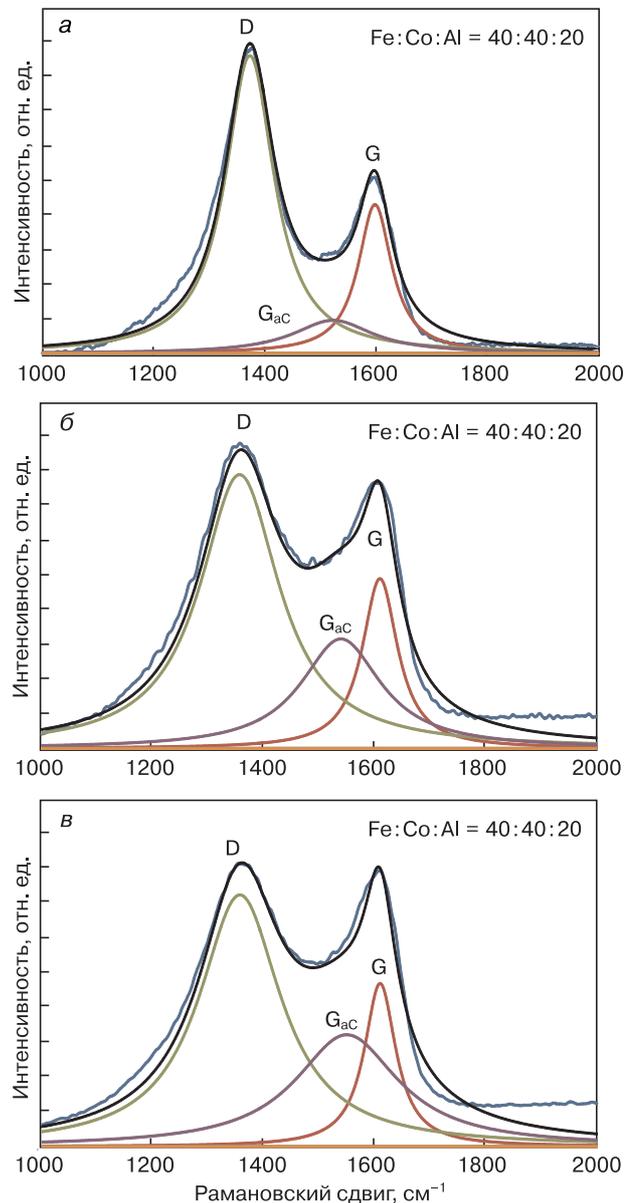


Рис. 4. Деконволюция спектров КРС наноконпозитов FeCoAl/C, синтезированных при различных температурах, °С: а — 500; б — 600; в — 700. Для описания каждой из полос использовалось распределение Лоренца

Fig. 4. Deconvolution of Raman spectra of FeCoAl/C nanocomposites synthesized at different temperatures (°C): (a) 500; (b) 600; (v) 700. Each band was described using the Lorentz distribution

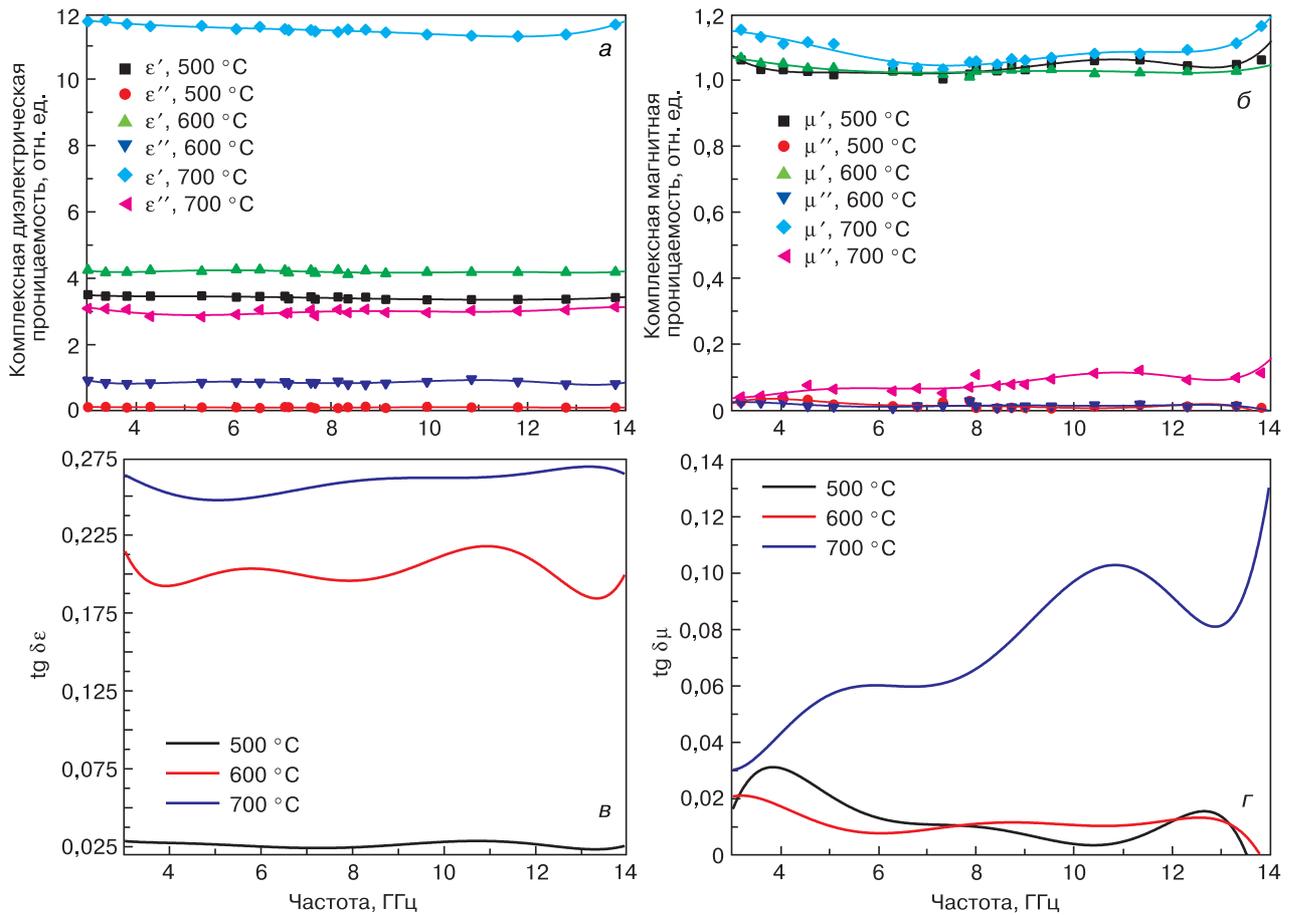


Рис. 5. Частотные зависимости комплексной диэлектрической (а) и магнитной (б) проницаемости, а также тангенса диэлектрических (в) и магнитных (г) потерь от температуры синтеза нанокompозитов FeCoAl/C

Fig. 5. Frequency dependences of (a) complex dielectric and (б) magnetic permeability and tangents of (в) dielectric and (г) magnetic loss for different FeCoAl/C nanocomposite synthesis temperatures

наиболее эффективно в области частот естественного ферромагнитного резонанса, так как именно в этой области частот наблюдается максимальное значение тангенса угла магнитных потерь.

Расчеты показали, что оптимальная толщина слоя поглотителя на основе нанокompозитов FeCoAl/C существенно отличается для образцов, синтезированных при различной температуре

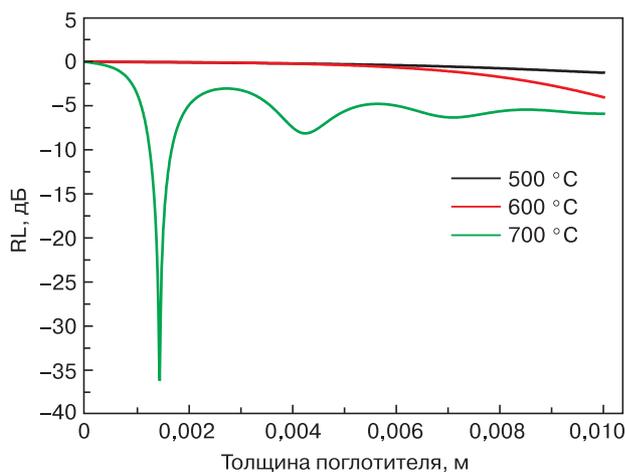


Рис. 6. Оптимизация толщины слоя поглотителя
Fig. 6. Optimization of absorbing layer thickness

(рис. 6). Так, для нанокompозитов, синтезированных при 700 °C, оптимальными будут толщины 1,5 и 4,2 мм. При этом коэффициент потерь на отражение (RL) достигает значения -36 дБ (коэффициент поглощения 0,984). Для нанокompозитов, синтезированных при 500 и 600 °C оптимальные значения толщины приходится на более высокие частоты, чем рассматриваемый диапазон (3—13 ГГц).

Как видно из результатов расчетов (см. рис. 6), образцы, синтезированные при 500 и 600 °C, неэффективны во всем диапазоне частот и толщин, так как коэффициент поглощения не превышает 57 % ($RL \geq 7,2$ дБ). Для нанокompозита FeCoAl/C, полученного при 700 °C, при оптимальной толщине достигается максимальное поглощение при частоте 13,8 ГГц при толщине слоя поглотителя 1,5 мм, тогда как с ростом толщины слоя нанокompозита минимум отражения (максимум поглощения) смещается в низкочастотную область и достигает значения -17 дБ при толщине 7 мм.

Результаты расчетов потерь на отражение при учете расположения нанокompозита на металле приведены на рис. 7.

Также изучали влияние соотношения металлов в прекурсор на электромагнитные и радиопогло-

щающие свойства нанокompозитов FeCoAl/C. Исследования показали, что с ростом относительного содержания алюминия снижается тангенс диэлектрических потерь, как и компоненты диэлектрической проницаемости в целом (рис. 8, а и в), что, по-видимому, определяется ростом электропроводности нанокompозита в целом.

Магнитные потери при этом практически не меняются, хотя за счет формирования более крупных наночастиц твердого раствора на основе кобальта спектр становится более равномерным в диапазоне частот 3—13 ГГц и растет с повышением частоты от 0,03 до 0,1 отн. ед.

Результаты расчетов потерь на отражение при учете расположения нанокompозита на металле приведены на рис. 9.

Установлено, что минимум отражения ($RL = -14,3$ дБ) и максимум поглощения (80,7 %) могут быть достигнуты при толщине поглотителя 3 мм, что уступает как другим нанокompозитам, так и нанокompозиту FeCoAl/C с соотношением металлов 40 : 40 : 20.

Таким образом, наиболее перспективными, как и в случае с нанокompозитами FeCoAl/C, будут являться материалы, полученные при $T_{\text{синт.}} = 700$ °С и соотношении металлов Fe : Co : Al = 40 : 40 : 20.

Заклучение

Показана возможность синтеза нанокompозитов с наночастицами тройного сплава (твердого раствора) FeCoAl методом ИК-пиролиза металлоорганических прекурсоров. Установлено, что формируются наночастицы твердых растворов на основе ГЦК-Co и ОЦК-FeCo, при этом рост температуры синтеза приводит к увеличению размеров ОКР наночастиц сплава с 5 до 19 нм за счет агломерации и коалесценции металлов по мере их восстановления. Увеличение относительного содержания алюминия приводит к уменьшению размеров наночастиц FeCoAl с ОЦК типом решетки (15 нм), и росту относительного содержания наночастиц с ГЦК типом кристаллической решетки. Повышение температуры синтеза и относительного содержания алюминия в нанокompозите обуславливает формирование более упорядоченной углеродной матрицы нанокompозита, что выражается в более высокой степени кристалличности и снижении степени аморфности. Структурирование матрицы приводит к росту диэлектрических потерь за счет образования кристаллических неоднородностей и снижения степени аморфности. В то же время увеличение размеров наночастиц приводит к росту магнитных потерь при взаимодействии с СВЧ-излучением в диапазоне 3—13 ГГц. Также взаимодействие матрицы нанокompозитов и наночастиц сплава приводит к росту диэлектрической проницаемости, что обеспечивает более глубокое про-

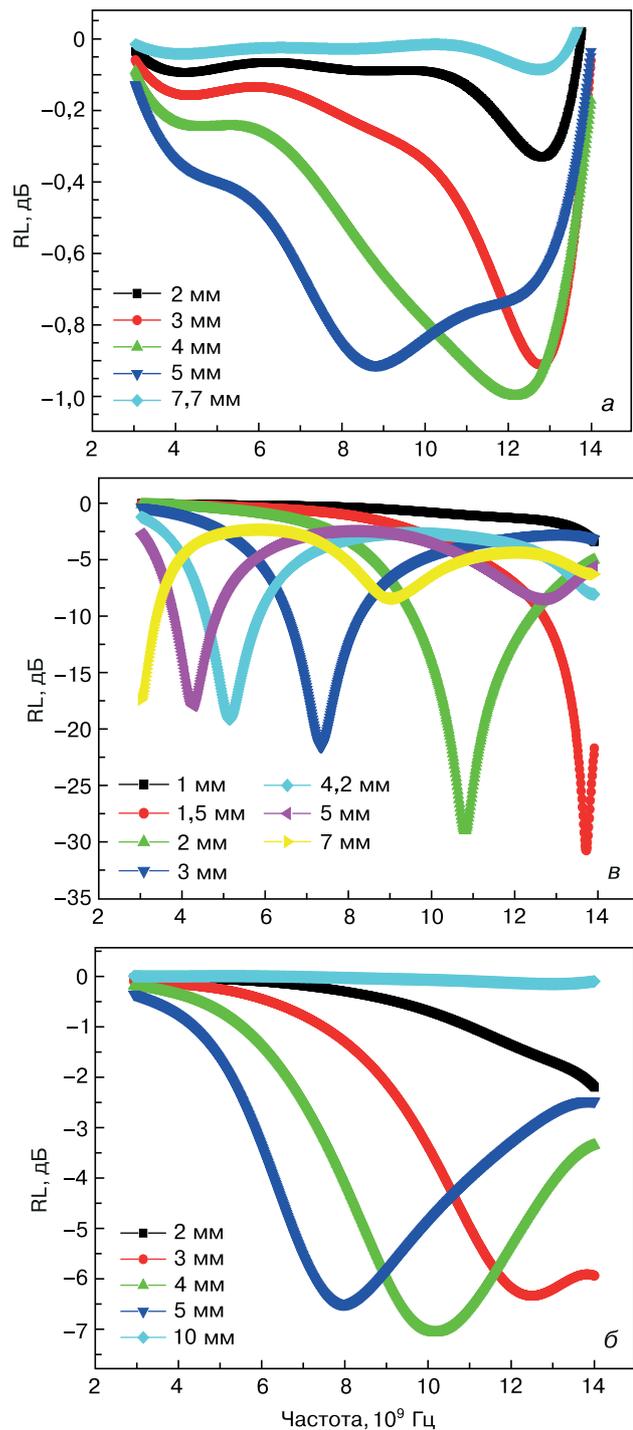


Рис. 7. Частотные зависимости коэффициента отражения нанокompозитов FeCoAl/C, синтезированных при различной температуре $T_{\text{синт.}}$, °С: а — 500; б — 600; в — 700

Fig. 7. Frequency dependences of reflection coefficient of FeCoAl/C nanocomposites synthesized at different temperatures T_{synth} , °C: (a) 500, (б) 600 and (в) 700

никновение электромагнитной волны в материал и более эффективную диссипацию энергии. Наиболее перспективными для применения в качестве радиопоглощающих материалов являются нанокompозиты FeCoAl/C, полученные при 700 °С. Величина потерь на отражение составляет от -17 до -31 дБ, что соответствует поглощению от 86 до 97,2 %.

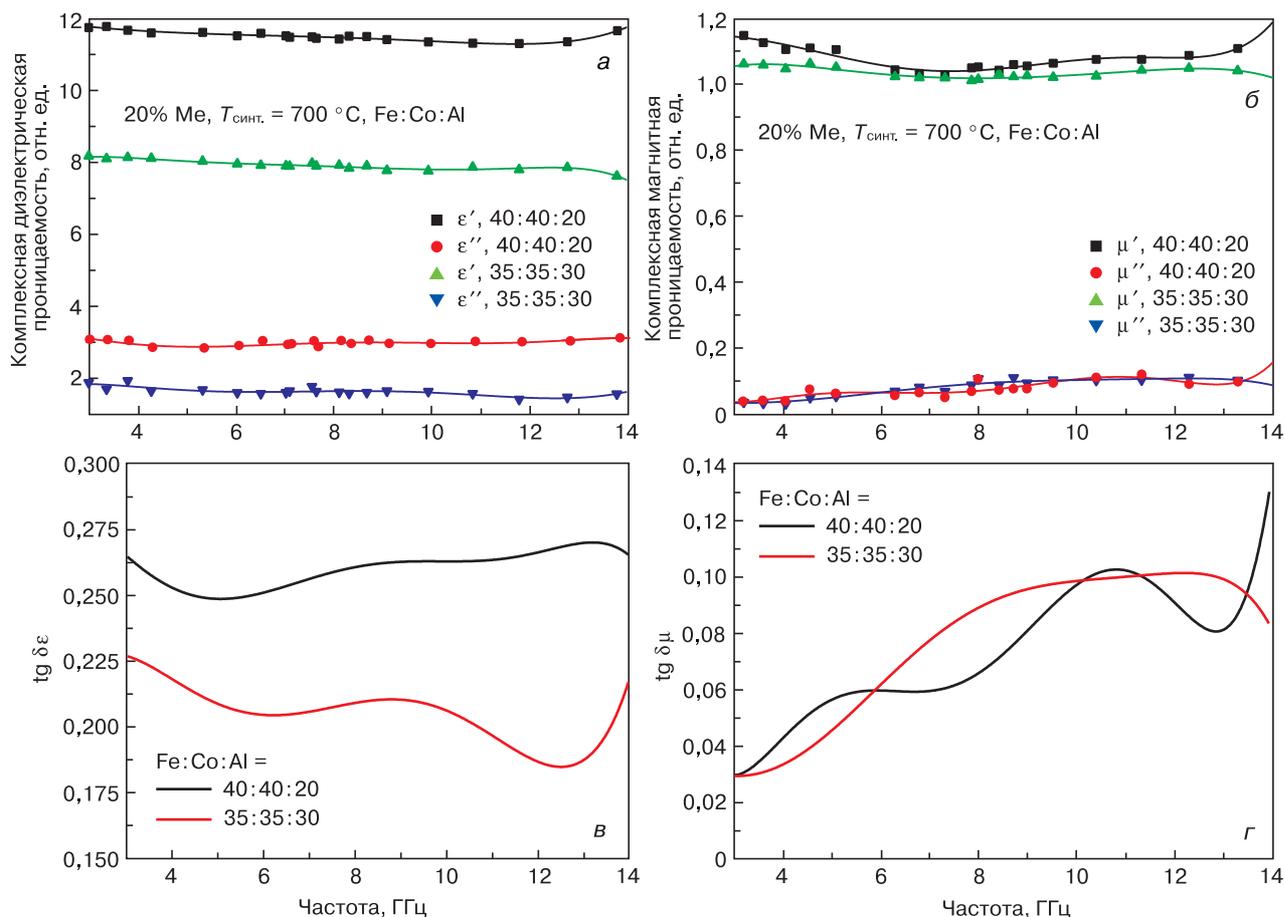


Рис. 8. Частотные зависимости комплексной диэлектрической (а), магнитной (б) проницаемостей и тангенса диэлектрических (в) и магнитных (г) потерь от процентного соотношения металлов в прекурсоре
 Fig. 8. Frequency dependences of (a) complex dielectric and (б) magnetic permeability and tangents of (в) dielectric and (г) magnetic loss for different metal ratios in precursor

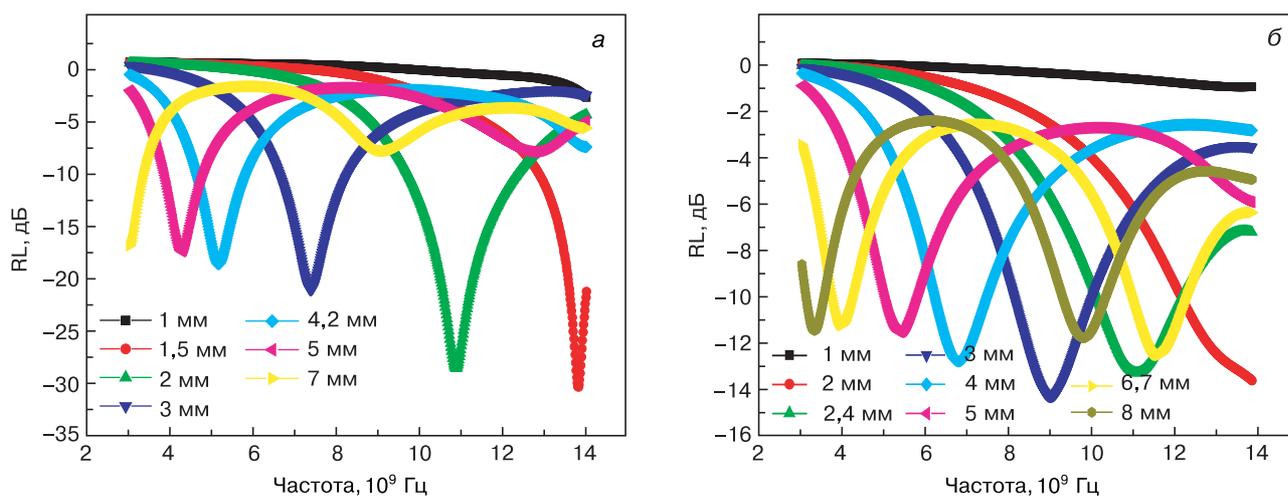


Рис. 9. Частотные зависимости коэффициента отражения нанокompозитов с различным соотношением металлов в прекурсоре Fe : Co : Al: а — 40 : 40 : 20; б — 35 : 35 : 30
 Fig. 9. Frequency dependences of reflection coefficient of nanocomposites for different metal content ratios in precursor Fe : Co : Al: (a) 40 : 40 : 20; (б) 35 : 35 : 30

Библиографический список

- Gubin S.P., Spichkin Y.I., Yurkov G.Yu., Tishin A.M. Nanomaterial for high-density magnetic data storage. *Russian J. Inorg. Chem.* 2002; 47(1): S32—S67. <http://www.amtc.ru/publications/articles/5rus.pdf>
- Lu An-Hui, Salabas E.L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007; 46(8): 1222—1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>

2. Xu Y.H., Bai J., Wang J.P. High-magnetic-moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applications. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007; 311(1): 131—134. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.174>
4. Khadzhiev S.N., Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Muratov D.G., Bondarenko G.N., Oknina N.V. Fischer-Tropsch synthesis in the presence of nanosized iron-polymer catalysts in a fixed-bed reactor. *Pet. Chem.* 2016; 56(6): 522—528. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060049>
5. Xu M.H., Zhong W., Qi X.S., Au C.T., Deng Y., Du Y.W. Highly stable Fe-Ni alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes: Synthesis, structure and magnetic properties. *J. Alloys Compd.* 2010; 495(1): 200—204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.121>
6. Bahgat M., Paek M.-K., Pak J.-J. Comparative synthesis of nanocrystalline Fe-Ni and Fe-Ni-Co alloys during hydrogen reduction of $Ni_xCO_{1-x}Fe_2O_4$. *J. Alloys Compd.* 2008; 466(1-2): 59—66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.147>
7. Azizi A., Yoozbashizadeh H., Sadmezhaad S.K. Effect of hydrogen reduction on microstructure and magnetic properties of mechanochemically synthesized Fe-16.5Ni-16.5Co nano-powder. *J. Magn. Magn. Mater.* 2009; 321(18): 2729—2732. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.085>
8. Li X., Takahashi S. Synthesis and magnetic properties of Fe-Co-Ni nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction. *J. Magn. Magn. Mater.* 2000; 214(3): 195—203. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00081-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00081-0)
9. Dalavi S.B., Theerthagiri J., Raja M.M., Panda R.N. Synthesis, characterization and magnetic properties of nanocrystalline $Fe_xNi_{80-x}Co_{20}$ ternary alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2013; 344: 30—34. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.026>
10. Prasad N.Kr., Kumar V. Microstructure and magnetic properties of equiatomic FeNiCo alloy synthesized by mechanical alloying. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015; 26(12): 10109—10118. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3695-7>
11. Zehani K., Bez R., Boutahar A., Hlil E.K., Lassri H., Moscovici J., Mliki N., Bessais L. Structural, magnetic, and electronic properties of high moment FeCo nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 2014; 591: 58—64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.208>
12. Nautiyal P., Seikh Md.M., Lebedev O.I., Kundu A.K. Sol-gel synthesis of Fe-Co nanoparticles and magnetization study. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015; 377: 402—405. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.157>
13. Ang K.H., Alexandrou I., Mathur N.D., Amaratunga G.A.J., Haq S. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in de-ionized water. *Nanotechnology.* 2004; 15(5): 520—524. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/5/020>
14. Afghahi S.S.S., Shokuhfar A. Two step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core-shell nanostructure. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014; 370: 37—44. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.040>
15. Ibrahim E.M.M., Hampel S., Wolter A.U.B., Kath M., El-Gendy A.A., Klingeler R., Täschner C., Khavrus V.O., Gemming T., Leonhardt A., Büchner B. Superparamagnetic FeCo and FeNi nanocomposites dispersed in submicrometer-sized C spheres. *J. Phys. Chem. C.* 2012; 116(42): 22509—22517. <https://doi.org/10.1021/jp304236x>
16. Liu X.G., Ou Z.Q., Geng D.Y., Han Z., Jiang J.J., Liu W., Zhang Z.D. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles. *Carbon.* 2010; 48(3): 891—897. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.011>
17. Liu X., Or S.W., Ho S.L., Cheung C.C., Leung C.M., Han Z., Geng D., Zhang Z. Full X-Ku band microwave absorption by Fe(Mn)/Mn₇C₃/C core/shell/shell structured nanocapsules. *J. Alloys Compd.* 2011; 509(37): 9071—9075. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.031>
18. Liu Q., Cao B., Feng C., Zhang W., Zhu S., Zhang D. High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.* 2012; 72(13): 1632—1636. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.022>
19. Xie Zh., Geng D., Liu X., Ma S., Zhang Zh. Magnetic and microwave-absorption properties of graphite-coated (Fe,Ni) nanocapsules. *J. Mater. Sci. Technol.* 2011; 27(7): 607—614. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60115-1](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60115-1)
20. Yang Y., Qia S., Wang J. Preparation and microwave absorbing properties of nickel-coated graphite nanosheet with pyrrole via in situ polymerization. *J. Alloys Compd.* 2012; 520: 114—121. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.136>
21. Zhao D.L., Zhang J.M., Li X., Shen Z.M. Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes. *J. Alloys Compd.* 2010; 505(2): 712—716. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.122>
22. Zhao D.L., Li X., Shen Z.M. Preparation and electromagnetic and microwave absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes. *J. Alloys Compd.* 2009; 471(1-2): 457—460. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.127>
23. Fan Y., Yang H., Liu X., Zhu H., Zou G. Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite. *J. Alloys Compd.* 2008; 461(1-2): 490—494. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.034>
24. Zhang T., Huang D., Yang Y., Kang F., Gu J. Fe₃O₄/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance. *Mater. Sci. Eng. B.* 2013; 178(1): 1—9. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.06.005>
25. Lu B., Dong X.L., Huang H., Zhang X.F., Zh X.G., Lei J.P., Sun J.P. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008; 320(6): 1106—1111. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.10.030>
26. Wang B., Zhang J., Wang T., Qiao L., Li F. Synthesis and enhanced microwave absorption properties of Ni@Ni₂O₃ core-shell particles. *J. Alloys Compd.* 2013; 567: 21—25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.028>
27. Wang Z., Xiao P., He N. Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by a hydrothermal reaction. *Carbon.* 2006; 44(15): 3277—3284. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.026>
28. Singh A., Lavigne P. Deposition of diamond-like carbon films by low energy ion beam and d.c. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 1991; 47(1-3): 188—200. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90281-Z](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90281-Z)
29. Dumitrache F., Morjan I., Fleaca C., Birjega R., Vasile E., Kuncser V., Alcxandrescu R. Parametric studies on iron-carbon composite nanoparticles synthesized by laser pyrolysis for increased passivation and high iron content. *Appl. Surf. Sci.* 2011; 257(12): 5265—5269. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.069>
30. Yu F., Wang J.N., Sheng Z.M., Su L.F. Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by spray pyrolysis of iron carbonyl and ethanol. *Carbon.* 2005; 43(14): 3018—3021. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.008>
31. Lin X.G., On Z.Q., Geng D.Y., Han Z., Jiang J.J., Liu W., Zhang Z.D. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles.

mal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles. *Carbon*, 2010; 48(3): 891—897. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.011>

32. Патент 2686223 С1 (RU). Способ синтеза нанокompозитов Ag/C. Л.В. Кожитов, В.С. Соськин, А.Р. Мура- леев, Е.Г. Сидин, Д.Д. Маганов, Д.Г. Муратов, Е.В. Якуш- ко, А.В. Попкова, 2019. https://patents.s3.yandex.net/RU2686223C1_20190424.pdf

33. Патент 2593145 (RU). Способ получения нанокompозита FeNi₃/C в промышленных масштабах. В.В. Козлов, Д.Г. Муратов, В.Г. Костишин, Е.В. Якушко, Г.Е. Гельман, 2016. https://patents.s3.yandex.net/RU2593145C1_20160727.pdf

34. Муратов Д.Г., Козлов В.В., Крапужин В.В., Ко- житов Л.В., Карпачева Г.П., Земцов Л.М. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК–пиролизованного полиакрилонитрила ((C₃H₃N)_n). *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2007; (3): 26—30.

35. Kozitov L.V., Kostikova A.V., Kozlov V.V., Bula- tov M.F. The FeNi₃/C nanocomposite formation from the composite of Fe and Ni salts and polyacrylonitrile under IR–heating. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2012; (7): 419—422.

36. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Мура- тов Д.Г., Багдасарова К.А. Углеродные наноструктуры на основе ИК–пиролизованного полиакрилонитрила. *Высо- комолекулярные соединения. Сер. А*. 2006; 48(6): 977—982.

37. Karpacheva G.P., Bagdasarova K.A., Bondaren- ko G.N., Zemtsov L.M., Muratov D.G., Perov N.S. Co–carbon nanocomposites based on IR–pyrolyzed polyacrylonitrile. *Polymer Sci. A*. 2009; 51(11–12): 1297—1302. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09110157>

38. Dzidziguri L., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Mu- ratov D.G., Sidorova E.N. Preparation and structure of metal–carbon nanocomposites Cu–C. *Nanotechnol. Russia*. 2010; 5(9–10): 665—668. <https://doi.org/10.1134/S1995078010090119>

39. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*. 2000; 61(20): 14095—14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>

40. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 1970; 53(3): 1126—1130. <https://doi.org/10.1063/1.167410>

41. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* 2007; 143(1–2): 47—57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>

References

1. Gubin S.P., Spichkin Y.I., Yurkov G.Yu., Tishin A.M. Nanomaterial for high–density magnetic data storage. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2002; 47(1): S32—S67. <http://www.amtc.ru/publications/articles/5rus.pdf>

2. Lu An–Hui, Salabas E.L., Schüth F. Magnetic nano- particles: synthesis, protection, functionalization, and appli- cation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007; 46(8): 1222—1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>

3. Xu Y.H., Bai J., Wang J.P. High–magnetic–moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applica- tions. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007; 311(1): 131—134. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.174>

4. Khadzhev S.N., Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Zemt- sov L.M., Karpacheva G.P., Muratov D.G., Bondarenko G.N., Oknina N.V. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of nanosized iron–polymer catalysts in a fixed–bed reactor. *Pet. Chem.*, 2016; 56(6): 522—528. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060049>

5. Xu M.H., Zhong W., Qi X.S., Au C.T., Deng Y., Du Y.W. Highly stable Fe–Ni alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes: Synthesis, structure and magnetic prop- erties. *J. Alloys Compd.*, 2010; 495(1): 200—204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.121>

6. Bahgat M., Paek M.–K., Pak J.–J. Comparative syn- thesize of nanocrystalline Fe–Ni and Fe–Ni–Co alloys during hydrogen reduction of Ni_xCO_{1–x}Fe₂O₄. *J. Alloys Compd.*, 2008; 466(1–2): 59—66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.147>

7. Azizi A., Yoozbashizadeh H., Sadmezhaad S.K. Ef- fect of hydrogen reduction on microstructure and magnetic properties of mechanochemically synthesized Fe–16.5Ni– 16.5Co nano–powder. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009; 321(18): 2729—2732. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.085>

8. Li X., Takahashi S. Synthesis and magnetic properties of Fe–Co–Ni nanoparticles by hydrogen plasma–metal reac- tion. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000; 214(3): 195—203. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00081-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00081-0)

9. Dalavi S.B., Theerthagiri J., Raja M.M., Panda R.N. Synthesis, characterization and magnetic properties of

nanocrystalline Fe_xNi_{80–x}Co₂₀ ternary alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2013; 344: 30—34. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.026>

10. Prasad N.Kr., Kumar V. Microstructure and magnet- ic properties of equiatomic FeNiCo alloy synthesized by me- chanical alloying. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2015; 26(12): 10109—10118. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3695-7>

11. Zehani K., Bez R., Boutahar A., Hlil E.K., Lassri H., Moscovici J., Mliki N., Bessais L. Structural, magnetic, and electronic properties of high moment FeCo nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 2014; 591: 58—64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.208>

12. Nautiyal P., Seikh Md.M., Lebedev O.I., Kundu A.K. Sol–gel synthesis of Fe–Co nanoparticles and magnetization study. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015; 377: 402—405. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.157>

13. Ang K.H., Alexandrou I., Mathur N.D., Amara- tunga G.A.J., Haq S. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in de–ionized water. *Nanotechnology*, 2004; 15(5): 520—524. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/5/020>

14. Afghahi S.S.S., Shokuhfar A. Two step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core–shell nanostructure. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2014; 370: 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.040>

15. Ibrahim E.M.M., Hampel S., Wolter A.U.B., Kath M., El–Gendy A.A., Klingeler R., Täschner C., Khavrus V.O., Gemming T., Leonhardt A., Büchner B. Superparamagnetic FeCo and FeNi nanocomposites dispersed in submicrometer- sized C spheres. *J. Phys. Chem. C*, 2012; 116(42): 22509—22517. <https://doi.org/10.1021/jp304236x>

16. Liu X.G., Ou Z.Q., Geng D.Y., Han Z., Jiang J.J., Liu W., Zhang Z.D. Influence of a graphite shell on the ther- mal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparti- cles. *Carbon*, 2010; 48(3): 891—897. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.011>

17. Liu X., Or S.W., Ho S.L., Cheung C.C., Leung C.M., Han Z., Geng D., Zhang Z. Full X–Ku band microwave ab-

- sorption by Fe(Mn)/Mn₇C₃/C core/shell/shell structured nanocapsules. *J. Alloys Compd.*, 2011; 509(37): 9071—9075. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.031>
18. Liu Q., Cao B., Feng C., Zhang W., Zhu S., Zhang D. High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.*, 2012; 72(13): 1632—1636. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.022>
19. Xie Zh., Geng D., Liu X., Ma S., Zhang Zh. Magnetic and microwave-absorption properties of graphite-coated (Fe,Ni) nanocapsules. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2011; 27(7): 607—614. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60115-1](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60115-1)
20. Yang Y., Qia S., Wang J. Preparation and microwave absorbing properties of nickel-coated graphite nanosheet with pyrrole via in situ polymerization. *J. Alloys Compd.*, 2012; 520: 114—121. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.136>
21. Zhao D.L., Zhang J.M., Li X., Shen Z.M. Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes. *J. Alloys Compd.*, 2010; 505(2): 712—716. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.122>
22. Zhao D.L., Li X., Shen Z.M. Preparation and electromagnetic and microwave absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes. *J. Alloys Compd.*, 2009; 471(1–2): 457—460. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.127>
23. Fan Y., Yang H., Liu X., Zhu H., Zou G. Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite. *J. Alloys Compd.*, 2008; 461(1–2): 490—494. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.034>
24. Zhang T., Huang D., Yang Y., Kang F., Gu J. Fe₃O₄/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance. *Mater. Sci. Eng. B*, 2013; 178(1): 1—9. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.06.005>
25. Lu B., Dong X.L., Huang H., Zhang X.F., Zh X.G., Lei J.P., Sun J.P. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles. *J. Magn. Mater.*, 2008; 320(6): 1106—1111. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.10.030>
26. Wang B., Zhang J., Wang T., Qiao L., Li F. Synthesis and enhanced microwave absorption properties of Ni@Ni₂O₃ core-shell particles. *J. Alloys Compd.*, 2013; 567: 21—25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.028>
27. Wang Z., Xiao P., He N. Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by a hydrothermal reaction. *Carbon*, 2006; 44(15): 3277—3284. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.026>
28. Singh A., Lavigne P. Deposition of diamond-like carbon films by low energy ion beam and d.c. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 1991; 47(1–3): 188—200. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90281-Z](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90281-Z)
29. Dumitrache F., Morjan I., Fleaca C., Birjega R., Vasile E., Kuncser V., Alxandrescu R. Parametric studies on iron-carbon composite nanoparticles synthesized by laser pyrolysis for increased passivation and high iron content. *Appl. Surf. Sci.*, 2011; 257(12): 5265—5269. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.069>
30. Yu F., Wang J.N., Sheng Z.M., Su L.F. Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by spray pyrolysis of iron carbonyl and ethanol. *Carbon*, 2005; 43(14): 3018—3021. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.008>
31. Lin X.G., On Z.Q., Geng D.Y., Han Z., Jiang J.J., Lin W., Zhang Z.D. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles. *Carbon*, 2010; 48(3): 891—897. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.011>
32. Pat. 2686223 C1 (RU). Method of syntheses of nanocomposites Ag/C. L.V. Kozhitov, V.S. Sonkin, A.R. Muraleev, E.G. Sidin, D.D. Maganov, D.G. Muratov, E.V. Yakushko, A.V. Popkova, 2019. (In Russ.). https://patents.s3.yandex.net/RU2686223C1_20190424.pdf
33. Pat. 2593145 (RU). Method of producing FeNi₃/C nanocomposite on industrial scale. L.V. Kozhitov, V.V. Kozlov, D.G. Muratov, V.G. Kostishin, E.V. Yakushko, G.E. Gelman, 2016. (In Russ.). https://patents.s3.yandex.net/RU2593145C1_20160727.pdf
34. Muratov D.G., Kozlov V.V., Krapukhin V.V., Kozhitov L.V., Karpacheva G.P., Zemtsov L.M. Study of electrical conductivity and semiconductor properties of a new carbon material based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile ((C₃H₃N)_n). *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2007; (3): 26—30. (In Russ.)
35. Kozitov L.V., Kostikova A.V., Kozlov V.V., Bulatov M.F. The FeNi₃/C nanocomposite formation from the composite of Fe and Ni salts and polyacrylonitrile under IR-heating. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, 2012; (7): 419—422.
36. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Efimov M.N., Muratov D.G., Bagdasarova K.A. Carbon nanostructures Based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*, 2006; 48(6): 977—982.
37. Karpacheva G.P., Bagdasarova K.A., Bondarenko G.N., Zemtsov L.M., Muratov D.G., Perov N.S. Co-carbon nanocomposites based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile. *Polymer Sci. A*, 2009; 51(11–12): 1297—1302. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09110157>
38. Dzidziguri L., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Muratov D.G., Sidorova E.N. Preparation and structure of metal-carbon nanocomposites Cu-C. *Nanotechnol. Russia*, 2010; 5(9–10): 665—668. <https://doi.org/10.1134/S1995078010090119>
39. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 2000; 61(20): 14095—14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>
40. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 1970; 53(3): 1126—1130. <https://doi.org/10.1063/1.167410>
41. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.*, 2007; 143(1–2): 47—57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>

Информация об авторах / Information about the authors

Муратов Дмитрий Геннадьевич — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник; Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Россия; доцент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Dmitriy G. Muratov — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher; A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, 29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russia; Associate Professor, National University of Science and Technology MISIS, 4 Leninsky Ave.,

Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>; e-mail: muratov@ips.ac.ru

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

Якушко Егор Владимирович — канд. техн. наук, доцент, кафедра технологии материалов электроники; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6116-9665>; e-mail: yakushko@misis.ru

Васильев Андрей Александрович — младший научный сотрудник; Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Россия; ассистент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3226-9584>; e-mail: vasilev@ips.ac.ru

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

Тарала Виталий Алексеевич — канд. хим. наук, старший научный сотрудник; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>; e-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

Коровин Евгений Юрьевич — канд. физ.-мат. наук; Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, д. 6, Улан-Удэ, 670047, Бурятия, Россия; Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5213-2951>; e-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>; e-mail: muratov@ips.ac.ru

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

Egor V. Yakushko — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Technology of Electronics Materials, National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6116-9665>; e-mail: yakushko@misis.ru

Andrey A. Vasilev — Junior Researcher; A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, 29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russia; Assistant; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3226-9584>; e-mail: vasilev@ips.ac.ru

Alena V. Popkova — Senior Researcher; JSC “Research Institute NPO” LUCH”, 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk, 142103, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Vitaly A. Tarala — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher; North Caucasus Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>; e-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

Evgeniy Yu. Korovin — Cand. Sci. (Phys.-Math.); Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6 Sakhyanova Str., Ulan-Ude 670047, Republic of Buryatia, Russia; Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5213-2951>; e-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

*Поступила в редакцию 26.08.2021; поступила после доработки 06.09.2021; принята к публикации 10.09.2021
Received 26 August 2021; Revised 6 September 2021; Accepted 10 September 2021*

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 3. С. 190—198.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-190-198

УДК 621.315.592

Выращивание монокристаллов антимонида индия диаметром 100 мм модифицированным методом Чохральского

© 2021 г. Р. Ю. Козлов✉, С. С. Кормилицина, Е. В. Молодцова, Е. О. Журавлев

*АО «Государственный научно–исследовательский
и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия*

✉ Автор для переписки: RYKozlov@rosatom.ru

Аннотация. Сегодня во всем мире наблюдается тенденция к увеличению диаметров монокристаллов как элементарных полупроводников, так и полупроводниковых соединений. Согласно литературным данным, речь уже идет об использовании монокристаллов соединений $A^{III}B^V$ диаметром от четырех до шести дюймов. До настоящего времени в России были получены монокристаллы антимонида индия диаметром до 75 мм.

Антимонид индия является элементной базой наиболее широкой области твердотельной электроники — оптоэлектроники. На его основе изготавливаются линейные и матричные фотоприемники, работающие в спектральном диапазоне длин волн 3—5 мкм, которые используются в качестве светочувствительный материал в системах тепловидения элемента в системах тепловидения.

Проведен подбор тепловых условий выращивания и получены монокристаллы антимонида индия диаметром 100 мм в кристаллографическом направлении [100]. Монокристаллы диаметром 100 мм выращивали методом Чохральского в двухстадийном процессе. Конструкция графитового теплового узла была увеличена и подобрана под рабочий тигель диаметром 150 мм и загрузку 4,5—5 кг. Решение поставленной задачи позволило существенно образом увеличить выход годных фотоприемных устройств.

Методом Ван–дер–Пау были измерены электрофизические свойства полученных монокристаллов, которые соответствовали стандартным параметрам нелегированного антимонида индия. С помощью оптического микроскопа проводился подсчет ямок травления по методу 9 полей. Плотность дислокаций в кристаллах диаметром 100 мм составляла $\leq 100 \text{ см}^{-2}$ и соответствовала значениям для кристаллов диаметром 50 мм.

Ключевые слова: метод Чохральского, антимонид индия, диаметр 100 мм, монокристалл, технология, тепловой узел, плотность дислокаций, однородность

Для цитирования: Козлов Р.Ю., Кормилицина С.С., Молодцова Е.В., Журавлев Е.О. Выращивание монокристаллов антимонида индия диаметром 100 мм модифицированным методом Чохральского. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 190—198. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-190-198>

Growing indium antimonide single crystals with a diameter of 100 mm by the modified Chochralsky method

R. Yu. Kozlov✉, S. S. Kormilitsina, E. V. Molodtsova, E. O. Zhuravlev

*Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (“Giredmet” JSC),
2 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russia*

✉ Corresponding author: RYKozlov@rosatom.ru

Abstract. At present, all over the world there is a tendency to increase the diameters of single crystals of both elementary semiconductors and semiconductor compounds. There are reports indicating the use of single crystals of III–V semiconductors with a diameter of four to six inches. So far, indium antimonide single crystals up to 75 mm in diameter have been obtained in Russia.

Indium antimonide is the element base of the broadest field of solid–state electronics — optoelectronics. On its basis, linear and matrix photodetectors are manufactured, operating in the spectral wavelength range of 3–5 microns, which are used as a viewing element in thermal imaging systems. In this work, we selected the thermal growth conditions and obtained indium antimonide single crystals 100 mm in diameter in the crystallographic direction [100]. The solution of this problem has made it possible to significantly increase the yield of suitable photodetectors.

Single crystals 100 mm in diameter were grown by the Czochralski method in a two–stage process. The design of the graphite heating unit was enlarged and matched to a working crucible with a diameter of 150 millimeters and a load of 4.5–5 kg.

The Van der Pauw method was used to measure the electrical properties of the obtained single crystals, which corresponded to the standard parameters of undoped indium antimonide. Using an optical microscope, the etching pits were counted using the 9–field method. The dislocation density in crystals with a diameter of 100 mm was $\leq 100 \text{ cm}^{-2}$ and corresponded to the values for crystals of 50 mm.

Keywords: Czochralski method, indium antimonide, diameter 100 mm, single crystal, technology, thermal unit, EPD, homogeneity

For citation: Kozlov R.Yu., Kormilitsina S.S., Molodtsova E.V., Zhuravlev E.O. Growing indium antimonide single crystals with a diameter of 100 mm by the modified Chochralsky method. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(3): 190–198. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-190-198>

Введение

Антимонид индия (**InSb**) занимает особое место в группе полупроводниковых соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, так как обладает уникальными свойствами: самой низкой температурой плавления, малой шириной запрещенной зоны, высокой подвижностью носителей заряда, совершенством кристаллической структуры. Благодаря этим свойствам антимонид индия широко используется в качестве элементной базы для создания фотоэлектронных устройств и приемников ИК–излучения, работающих в спектральном диапазоне 3–5 мкм. Матрицы на основе InSb отличаются высокой однородностью свойств по площади, большим количеством работоспособных элементов, более низкой ценой в сравнении

с аналогичными устройствами на основе HgCdTe (**КРТ**). Все это делает InSb лидирующим материалом для крупноформатных матриц на средневолновой ИК–диапазон [1–5]. На рис. 1 представлена диаграмма продаж матричных фотоприемных устройств (**МФПУ**), изготовленных из разных материалов.

Как видно из рис. 1, доля продаж МФПУ на основе антимонида индия (48 %) значительно превышает востребованность других фотоприемных устройств (ФПУ) и сравнима только с объемом продаж ФПУ на основе КРТ (40 %), которые по своей стоимости в несколько раз превышают стоимость фотоприемников на основе антимонида индия [6].

Основным структурным элементом высокочувствительных, дальнедействующих теплови-



Рис. 1. Относительные доли продаж МФПУ на основе разных материалов (Maxtech International)
 Fig. 1. Sales chart of photodetector arrays fabricated on the basis of different materials (Maxtech International)

зионных систем являются МФПУ на подложках из антимонида индия. В основе принципа работы таких систем лежит преобразование теплового излучения объекта в его видимое изображение. Благодаря своему тепловому излучению замаскированные или скрытые объекты становятся видимыми. В последние годы значительно расширились области использования тепловизионной техники, которая все активнее проникает в различные сферы народохозяйственной деятельности (рис. 2).

Основные направления научных и технологических разработок в области антимонида индия, как и для всех остальных соединений $A^{III}B^V$, определяются разработчиками оптоэлектронных приборов на их основе [7—9]. Создание многоэлементных фотоприемников, способных воспринимать полный световой образ и обладающих высокой разрешающей способностью, а также повышение выхода годных выдвигают требования по увеличению диаметра используемых монокристаллов

и сохранению при этом их высокого структурного совершенства и однородности электрофизических свойств [10—12].

В течение последних 30 лет АО «Гиредмет» является единственной организацией в России и ближнем зарубежье, где ведутся новые технологические разработки, в том числе по созданию технологической линии для получения полированных пластин, и выпускаются монокристаллы антимонида индия.

Наиболее применимым в технологии полупроводниковых материалов является метод выращивания монокристаллов по Чохральскому. Этим методом получают подавляющее большинство монокристаллов самых распространенных полупроводников, таких как кремний, арсенид индия, фосфида индия и галлия, антимониды индия и галлия. Исключение представляет арсенид галлия, у которого большая часть монокристаллов выращивается методами вертикальной направленной

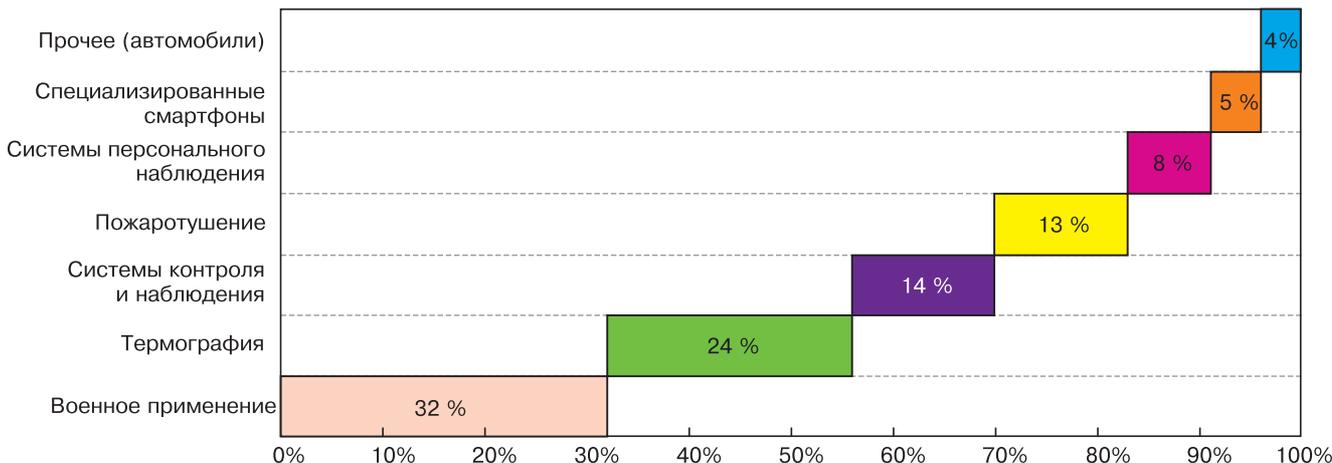


Рис. 2. Области использования тепловидения (Yole Development, 2018)
 Fig. 2. Application domains of heat vision systems (Yole Development, 2018)

кристаллизации (**ВНК**) и горизонтальной направленной кристаллизации (**ГНК**). Достоинством этих методов является возможность совмещения процесса синтеза, очистки и выращивания монокристаллов полупроводников в одном технологическом процессе. Однако оба эти метода в экономическом отношении чрезвычайно трудозатратны, малопродуктивны и требуют наличия дорогостоящей аппаратуры. Применительно к антимониду индия

метод ГНК [13] также использовался для синтеза и очистки при получении поликристаллического материала, из которого на следующей стадии выращивали монокристаллы по методу Чохральского. Такая технология являлась также весьма затратной и энергоемкой, так как предусматривала проведение более 40 проходов зоны на стадиях проведения синтеза и последующей очистки.

Нам представлялось целесообразным, используя преимущества метода Чохральского, существенно менее энергоемкого и более экспрессного, чем методы ВНК и ГНК, разработать принципиально новый ресурсосберегающий метод получения монокристаллов антимонида индия большого диаметра (> 60 мм), совмещающий синтез и выращивание в одном технологическом цикле.

Модифицированный метод Чохральского для выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$

Сущность разработанного метода состояла в ликвидации трудоемких и энергоемких технологических переделов по синтезу и последующей многократной зонной плавке (до 40 проходов зоны) для получения исходного поликристаллического антимонида индия и замене их на совмещенный процесс синтеза и выращивания. Очевидно, что при такой замене особое значение приобретает чистота исходных материалов, которая не должна быть менее 6N, а также условия проведения синтеза и дополнительная очистка расплава от нежелательных примесей с помощью специальных технологических приемов. Полученный в таком совмещенном процессе поликристаллический антимонид индия служит исходным сырьем для последующего выращивания монокристаллов. Таким образом, разработанный нами метод представляет собой двухстадийный процесс, на первой стадии которого проводят синтез антимонида индия и выращивают на затравку особо чистый поликристалл, а на второй — выращивают на затравку монокристалл с заданными свойствами.

На рис. 3 приведен тепловой узел, который используется в двухстадийном процессе для получения поли- и монокристалла антимонида индия.

Как при синтезе соединения, так и при выращивании монокристалла в конструкцию теплового узла вводится фильтрующий тигель, обеспечивающий не только очистку расплава от механических загрязнений, но также и гомогенизацию образующегося соединения. Данная конструкция зарегистрирована на уровне «ноу-хау».

При сравнении отечественной технологии получения монокристаллов антимонида индия с технологией ведущих мировых производителей, таких как MTI (США), Wafer Technology Ltd. (Великобри-

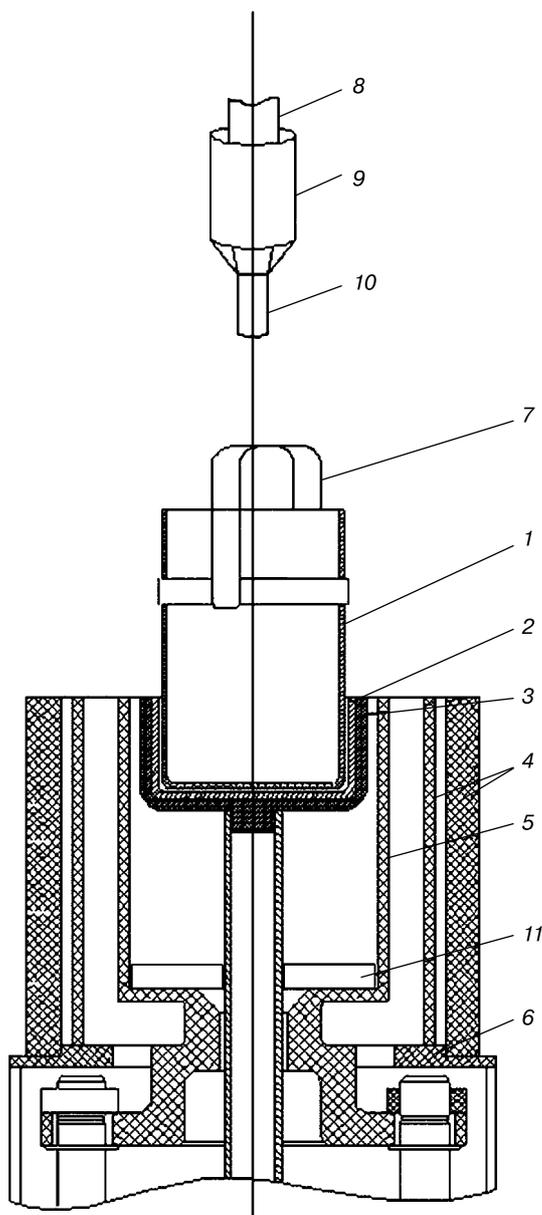


Рис. 3. Схема используемого теплового узла для синтеза и выращивания монокристаллов антимонида индия: 1 — фильтрующий тигель; 2 — рабочий тигель; 3 — графитовая подставка; 4 — вертикальный экран; 5 — нагреватель; 6 — наружный экран; 7 — коромысло; 8 — шток; 9 — графитовый затравкодержатель; 10 — монокристаллическая затравка InSb; 11 — теплоизолирующая прокладка

Fig. 3. Schematic of heating unit for synthesis and growth of single crystal indium antimonide: (1) filtering crucible, (2) working crucible, (3) graphite support, (4) vertical screen, (5) heater, (6) outer screen, (7) crossbeam, (8) rod, (9) graphite seed holder, (10) InSb single crystalline seed, (11) heat-insulating gasket

Основные различия отечественной и зарубежной технологии выращивания монокристаллов антимонида индия

Key differences between Russian and foreign single crystal indium antimonide technologies

Характеристики процесса	Производители	
	АО «Гиредмет»	MTI, Wafer Technology Ltd., Xiamen Powerway Advanced Material Co., Ltd.
Метод выращивания	Модифицированный метод Чохральского	Метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава (LEC)
Атмосфера	Статический вакуум, без флюса	Аргон, флюс — борный ангидрид
Синтез	Совмещенный синтез и выращивание поликристалла на затравку	Синтез и очистка в отдельных процессах
Термообработка	Посткристаллизационная ступенчатая термообработка в установке выращивания	—
Кристаллографическое направление	<100>	<211>
Диаметр кристалла	>50 мм, >75 мм, >100 мм	>2" >3", >4", >5"

тания) и Xiamen Powerway Advanced Material Co., Ltd. (Китай) [14—16], следует отметить их существенные различия, которые приведены в табл. 1.

В табл. 1 показано, что разработанная в АО «Гиредмет» технология предусматривает синтез и выращивание монокристаллов антимонида индия в атмосфере статического вакуума без использования герметизирующего расплава флюса и избыточного давления аргона. При этом добавка в расплав небольшого количества Sb, сверх стехиометрического состава, компенсирует потери летучего компонента (Sb) и поддерживает стехиометрию выращиваемого кристалла. Как было показано на рис. 3, для очистки расплава используется фильтрующий тигель и исходные компоненты, чистой не менее 6N. Существенным отличием является также и то, что выращивание монокристаллов антимонида индия проводится на затравочный кристалл, ориентированный в кристаллографическом направлении [100]. Выбор такого направления роста является целесообразным и экономически обоснованным, поскольку разработчики МФПУ используют в качестве рабочей поверхности пластины с ориентацией (100). Значительно сокращаются потери материала по сравнению с использованием монокристаллов с ориентацией оси роста [211] и изготовлением из них пластин с ориентацией (100).

Выращивание монокристаллов антимонида индия в кристаллографическом направлении [100] долгое время не приводило к положительному результату из-за чрезвычайно высокой склонности растущего кристалла к двойникованию. Использование теплового узла с минимальным набором вертикальных экранов и донно-боковым нагревателем (см. рис. 2), а также экспериментальный подбор динамических условий выращивания позволили создать необходимый осевой градиент температур

на фронте кристаллизации для роста кристалла на затравку, ориентированную в кристаллографическом направлении [100]. Согласно данным более ранней работы [17], осевые градиенты температур на фронте кристаллизации существенно различаются при выращивании монокристаллов в кристаллографических направлениях [100] и [211] и составляют 35—40 и 25—30 К/см соответственно. Кроме того, выращивание монокристаллов антимонида индия в таких условиях приводит к снижению в них плотности дислокаций (до $< 100 \text{ см}^{-2}$), однако, сохраняет значительные термические напряжения в кристалле, что является существенным при дальнейшей его обработке и разделении на пластины. Для снятия остаточных напряжений в выращенном монокристалле вторая стадия процесса завершалась посткристаллизационным отжигом, который проводился непосредственно в ростовой камере путем ступенчатого снижения температуры нагревателя по экспериментально подобранному режиму.

Выращивание монокристаллов антимонида индия модифицированным методом Чохральского и их исследование

По разработанной технологии был налажен выпуск монокристаллов антимонида индия диаметром >50 мм с параметрами по техническим заданиям заказчиков. С целью получения монокристаллов антимонида индия диаметром 100 мм в кристаллографическом направлении [100] модифицированным методом Чохральского был оптимизирован тепловой узел, отработаны режимы выращивания и посткристаллизационного отжига. Исследованы основные свойства полученных монокристаллов.

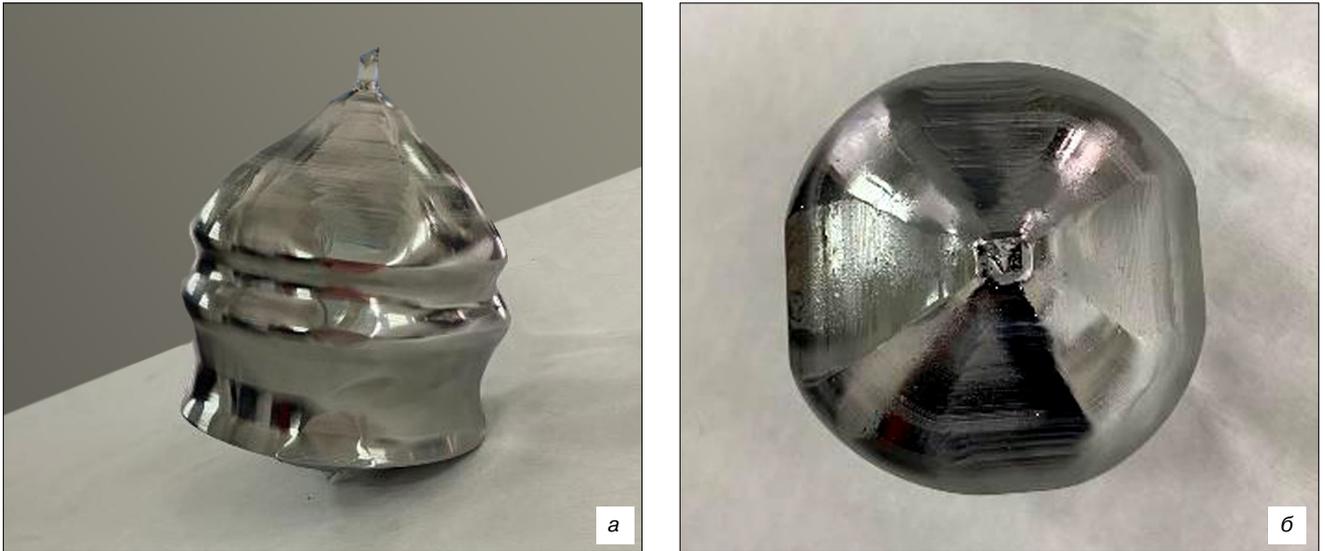


Рис. 4. Внешний вид монокристалла антимонида индия: а — монокристалл диаметром 105 мм; б — огранка монокристалла, выращенного в кристаллографическом направлении [100]

Fig. 4. Appearance of indium antimonide single crystal: (a) 105 mm diam. single crystal and (b) facets of [100] single crystal

Практика развития технологии получения соединений $A^{III}B^V$ [18, 19] показала, что переход к созданию больших и сверхбольших интегральных схем требует увеличения диаметра и улучшения структурного совершенства используемых в качестве подложек монокристаллов. При создании матричных фотоприемников нового поколения на основе антимонида индия подобные проблемы возникают и для этого материала. Для решения задачи по увеличению диаметра получаемых монокристаллов до 100 мм и более было увеличено печное пространство установки для выращивания монокристаллов InSb с 60 до 110 л, изготовлен тепловой узел под рабочий тигель диаметром 150 мм, увеличена загрузка исходного поликристалличе-

ского материала до 5 кг, вдвое увеличен размер затравочного кристалла. Отношение диаметра выращиваемого монокристалла к диаметру расплава составляло 0,66 и соответствовало расчетному интервалу 0,5—0,7. Экспериментально были подобраны тепловые и динамические условия роста монокристаллов антимонида индия диаметром более 100 мм и впервые в России были получены такие монокристаллы. На рис. 4 приведен внешний вид монокристалла антимонида индия диаметром более 100 мм, выращенного в кристаллографическом направлении [100].

На пластинах толщиной 1,5 мм, вырезанных из верхней и нижней частей монокристалла перпендикулярно к оси роста, проводили измерения

Таблица 2

Электрофизические параметры (при $T = 77$ К) и плотность дислокаций в образцах антимонида индия
 77 K electrophysical parameters and EPD in indium antimonide specimens

Шифр образца	Толщина образца, мм	Тип проводимости	Концентрация основных носителей заряда, 10^{14} см^{-3}	Подвижность основных носителей заряда, $10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Плотность дислокаций N_d , см^{-2}
18-Н1	2,35	<i>n</i>	1,6	5,3	67
18-Н2	2,31	<i>n</i>	1,7	5,3	42
18-Н3	2,27	<i>n</i>	2,0	5,4	56
18-Н4	2,34	<i>n</i>	1,8	5,1	39
18-К1	2,37	<i>n</i>	7,7	3,4	80
18-К2	2,33	<i>n</i>	8,0	3,4	57
18-К3	2,30	<i>n</i>	7,9	3,2	79
18-К4	2,34	<i>n</i>	8,1	3,0	62

основных электрофизических параметров (табл. 2). При этом каждую пластину разделяли на 4 части по двум взаимно перпендикулярным диаметрам из-за ограничений измерительной аппаратуры. Методом Ван-дер-Пау измеряли коэффициент Холла и рассчитывали значения концентрации и подвижности основных носителей заряда в кристалле. Измерения проводили при температуре жидкого азота (77 К).

Полученные значения электрофизических свойств исследованных монокристаллов антимонида индия соответствуют стандартным параметрам нелегированного материала $n = 2 \cdot 10^{14} + 1,5 \cdot 10^{15}$ ($T = 77$ К) [20]. Следует отметить, что по своим электрофизическим свойствам пластины достаточно однородны. Содержание остаточных технологических примесей увеличивается к концу слитка, что соответствует коэффициенту их распределения < 1 .

С помощью оптического микроскопа на этих же сегментированных пластинах проводили исследования структурных дефектов и определяли плотность дислокаций путем подсчета ямок травления. На пластинах не обнаружено двойников, ламелей и выделений второй фазы, что свидетельствует о выращивании монокристаллов в оптимальных тепловых и динамических условиях.

В табл. 2 представлены результаты по плотности дислокаций, рассчитанной по ямкам травления. Результаты свидетельствуют, что плотность дислокаций в выращенных монокристаллах не пре-

вышает 100 см^{-2} и не отличается от плотности дислокаций в монокристаллах диаметром > 50 мм [20].

Заключение

По разработанной в АО «Гиредмет» технологии на основе модифицированного метода Чохральского впервые в России были получены монокристаллы антимонида индия диаметром более 100 мм с кристаллографической ориентацией [100].

Измерены электрофизические параметры полученных монокристаллов диаметром 100 мм и показано, что концентрация и подвижность носителей заряда соответствуют стандартным для нелегированного материала. Полученные данные свидетельствуют, что монокристаллы диаметром 100 мм отличаются высокой однородностью электрофизических параметров.

Исследованы структурные характеристики полученных монокристаллов. Установлено, что плотность дислокаций в них составляет менее 100 см^{-2} , что не превышает аналогичных значений в кристаллах диаметром > 50 мм. Распределение плотности дислокаций по сечению кристаллов однородно и незначительно увеличивается к периферии слитка. Двойники, ламели и выделения второй фазы в монокристаллах отсутствуют. В конечной части кристаллы имеют незначительное нарушение стехиометрии за счет длительного времени проведения процесса выращивания монокристаллов.

Библиографический список

1. Weiss E. Thirty years of HgCdTe technology in Israel. *SPIE Proc.: Infrared Technology and Applications XXXV*, 2009; 7298: 72982W. <https://doi.org/10.1117/12.818237>
2. Gershon G., Albo A., Eylon M., Cohen O., Calahorra Z., Brumer M., Nitzani M., Avnon E., Aghion I., Kogan I., Pan E., Tuito A., Ben Ezra M., Shkedy L. Large format InSb infrared detector with 10 μm pixels. *Proc. OPTRO*. Paris; 2014.
3. Бурлаков И.Д., Болтарь К.О., Мирофяненко А.Е., Власов П.В., Лопухин А.А., Пряникова Е.В., Соловьев В.А., Семенов А.Н., Мельцер Б.Я., Комиссарова Т., Львова Т.В., Иванов С.В. Исследование структур InSb, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. *Успехи прикладной физики*. 2015; 3(6): 559—565.
4. Суханов М.А., Бакаров А.К., Протасов Д.Ю., Журавлёв К.С. AlInSb/InSb-гетероструктуры для ИК-фотоприемников, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии. *Письма в Журнал технической физики*. 2020; 46(4): 3—6. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.04.49040.18055>
5. Алфимова Д.Л., Лунина М.Л., Лунина Л.С., Пашенко О.С., Пашенко А.С., Яценко А.Н. Влияние висмута на структурное совершенство упруго-напряженных эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi, выращенных на подложках InSb. *Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2020; 8: 20—25. <https://doi.org/10.31857/S1028096020080038>
6. Наумов А. В., Попов В. К., Современные охлаждаемые фотоприемные устройства ИК-диапазона. Динамика рынка до и после пандемии. *Системы безопасности*. 2020; 3: 68—70. URL: <https://astrohn.ru/wp-content/uploads/2020/10/68-70.pdf>
7. Пономаренко В.П., Филачев А.М. Инфракрасная техника и электронная оптика. Становление научных направлений (1946—2006). М.: Физматкнига; 2006. 334 с.
8. Brouk J., Alameh K., Nemirovsky Y. Design and Characterization of CMOS/SOI Image Sensors. *IEEE Transaction on Electron Devices*. 2007; 54(3): 468—475. <https://doi.org/10.1109/TED.2006.890585>
9. Давыгора А.П., Сыров Ю.В. InSbS₃ — новый представитель трубчатых кристаллов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2018; (11): 109—112. <https://doi.org/10.1134/S0207352818110094>
10. Mikhailova M.P., Andreev I.A. High-speed avalanche photodiode for the 2–5 μm spectral range. In: Krier A. (Eds) *Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics. Springer Series in Optical Sciences*, V. 118 London: Springer; 2006: 547—592. https://doi.org/10.1007/1-84628-209-8_17

11. Choi K.K., Monroy C., Swaminathan V., Tamir T., Leung M., Devitt J., Forrai D., Endres D. Optimization of corrugated-QWIPs for large format, high-quantum-efficiency, and multicolor FPAs. *SPIE Proc.: Infrared Technology and Applications XXXII. SPIE*. 2006; 6206: 62060B. <https://doi.org/10.1117/12.663960>

12. Furlong M.J., Dallas G., Meshew G., Flint J. P., Small D., Martinez B., Mowbray A. Growth and characterization of 6" InSb substrates for use in large-area infrared-imaging applications. *SPIE Proc.: Quantum Sensing and Nanophotonic Devices XI*. 2014; 8993: 89931J. <https://doi.org/10.1117/12.2042393>

13. Нашельский А.Я. Технология спецматериалов электронной техники: учеб пособие для вузов. М.: Металлургия; 1993. 368 с.

14. Wafer Technology Ltd. URL: <http://www.wafer-tech.co.uk/>

15. MTI Corporation. URL: <http://www.mtixtl.com/>

16. Xiamen Powerway Advanced Material Co, Ltd. URL: <https://www.powerwaywafer.com/compound-semiconductor.html>

17. Патент 2482228 C1 (RU). Способ получения крупногабаритных монокристаллов антимионидов индия. В.С. Ежлов, А.Г. Мильвидская, Е.В. Молодцова, Г.П. Колчина, М.В. Меженный, В.Я. Резник, 2012. https://patents.s3.yandex.net/RU2482228C1_20130520.pdf

18. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия; 1984. 256 с.

19. Allen L.P., Flint P.J., Meschew G., Dallas G., Bakken D., Brown G.J., Khoshakhlagh A., Hill C.J. 100 mm diameter GaSb substrates with extended IR wavelength for advanced space-based applications. *SPIE Proc.: Infrared Technology and Applications XXXVII*, 2011; 8012: 801215. <https://doi.org/10.1117/12.882937>

20. Ежлов В.С., Мильвидская А.Г., Молодцова Е.В. Исследование свойств крупногабаритных монокристаллов антимионидов индия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100]. *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2012; (2): 13—17.

References

1. Weiss E. Thirty years of HgCdTe technology in Israel. *SPIE Proc.: Infrared Technology and Applications XXXV*, 2009; 7298: 72982W. <https://doi.org/10.1117/12.818237>

2. Gershon G., Albo A., Eylon M., Cohen O., Calahorra Z., Brumer M., Nitzani M., Avnon E., Aghion I., Kogan I., Ilan E., Tuito A., Ben Ezra M., Shkedy L. Large format InSb infrared detector with 10 μm pixels. *Proc. OPTRO. Paris*; 2014.

3. Burlakov I.D., Boltar K.O., Mirofyanchenko A.E., Vlasov P.V., Lopukhin A.A., Pryanikova E.V., Solov'ev A.N., Semenov A.N., Mel'tser B.Ya., Komissarova T.A., L'vova T.V., Ivanov S.V. Investigation of InSb structures grown by molecular beam epitaxy. *Uspekhi prikladnoi fiziki*. 2015; 3(6): 559—565. (In Russ.)

4. Sukhanov M.A., Bakarov A.K., Protasov D.Yu., Zhuravlev K. S. AlInSb/InSb heterostructures for IR photodetectors grown by molecular-beam epitaxy. *Tech. Phys. Lett.* 2020; 46: 154—157. <https://doi.org/10.1134/S1063785020020285>

5. Alfimova D.L., Lunina M.L., Lunin L.S., Pashchenko O.S., Pashchenko A.S., Yatsenko A.N. Bismuth effect on structural perfection of AlGaInSbBi elastic-strained epitaxial layers grown on InSb substrates. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neitronnye Issledovaniya*. 2020; 8: 20—25. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S1028096020080038>

6. Naumov A.V., Popov V.K. Modern cooled photodetectors of the IR range. Market dynamics before and after the pandemic. *Security systems*, 2020; 3: 68—70. (In Russ.). <https://astrohn.ru/wp-content/uploads/2020/10/68-70.pdf>

7. Ponomarenko V.P., Filachev A.M. *Infrakrasnaya tekhnika i elektronnaya optika. Stanovlenie nauchnykh napravlenii (1946—2006)* [Infrared technology and electronic optics. Formation of scientific directions (1946—2006)]. Moscow: Fizmatkniga, 2006, 326 p. (In Russ.)

8. Brouk J., Alameh K., Nemirovsky Y. Design and Characterization of CMOS/SOI Image Sensors. *IEEE Trans-*

action on Electron Devices. 2007; 54(3): 468—475. <https://doi.org/10.1109/TED.2006.890585>

9. Davygora A.P., Syrov Y.V. InSbS₃: a new representative of tubular crystals. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neitronnye Issledovaniya*. 2018; (11): 109—112. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0207352818110094>

10. Mikhailova M.P., Andreev I.A. High-speed avalanche photodiode for the 2–5 μm spectral range. In: Krier A. (Eds) *Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics. Springer Series in Optical Sciences*, V. 118 London: Springer; 2006: 547—592. https://doi.org/10.1007/1-84628-209-8_17

11. Choi K.K., Monroy C., Swaminathan V., Tamir T., Leung M., Devitt J., Forrai D., Endres D. Optimization of corrugated-QWIPs for large format, high-quantum-efficiency, and multicolor FPAs. *SPIE Proc.: Infrared Technology and Applications XXXII. SPIE*. 2006; 6206: 62060B. <https://doi.org/10.1117/12.663960>

12. Furlong M.J., Dallas G., Meshew G., Flint J. P., Small D., Martinez B., Mowbray A. Growth and characterization of 6" InSb substrates for use in large-area infrared-imaging applications. *SPIE Proc.: Quantum Sensing and Nanophotonic Devices XI*. 2014; 8993: 89931J. <https://doi.org/10.1117/12.2042393>

13. Nashelsky A.Ya. Technology of special materials of electronic equipment. Moscow: Metallurgiya; 1993. 368 p. (In Russ.)

14. Wafer Technology Ltd. URL: <http://www.wafer-tech.co.uk/>

15. MTI Corporation. URL: <http://www.mtixtl.com/>

16. Xiamen Powerway Advanced Material Co, Ltd. URL: <https://www.powerwaywafer.com/compound-semiconductor.html>

17. Patent 2482228 C1 (RU). Method for production of indium ammonide large-size monocrystals. V.S. Ezhlov, A.G. Milvidskaya, E.V. Molodtsova, G.P. Kolchina, M.V. Mezhenny, V.Ya. Reznik, 2012. (In Russ.). https://patents.s3.yandex.net/RU2482228C1_20130520.pdf

18. Milvidsky M.G., Osvensky V.B. Structural defects in semiconductor single crystals. Moscow: Metallurgiya; 1984. 256 p. (In Russ.)

19. Allen L.P., Flint P.J., Meschew G., Dallas G., Bakken D., Brown G.J., Khoshakhlagh A., Hill C.J. 100mm diameter GaSb substrates with extended IR wavelength for advanced space-based applications. *SPIE Proc.: Infrared*

Technology and Applications XXXVII, 2011; 8012: 801215. <https://doi.org/10.1117/12.882937>

20. Ezhlov V.S., Milvidskaya A.G., Molodtsova E.V., Kolchina G.P., Mezhennyi M.V., Resnick V. Ya. Investigation on the properties of large [100]-oriented InSb single crystals grown by Czochralski method. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2012; (2): 13—17. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Козлов Роман Юрьевич — начальник лаборатории; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия; e-mail: RYKozlov@rosatom.ru

Кормилицина Светлана Сергеевна — младший научный сотрудник; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2741-556X>; e-mail: kormilicina_0796@mail.ru

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

Журавлев Евгений Олегович — студент-практикант; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия

Roman Yu. Kozlov — Head of the Laboratory; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (“Giredmet” JSC), 2 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russia; e-mail: RYKozlov@rosatom.ru

Svetlana S. Kormilitsina — Junior Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (“Giredmet” JSC), 2 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2741-556X>, e-mail: kormilicina_0796@mail.ru

Elena V. Molodtsova — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (“Giredmet” JSC), 2 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2699-9524>

Evgeny O. Zhuravlev — Trainee Student; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (“Giredmet” JSC), 2 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russia

*Поступила в редакцию 08.06.2021; поступила после доработки 26.06.2021; принята к публикации 28.06.2021
Received 8 June 2021; Revised 26 June 2021; Accepted 28 June 2021*

УДК 621.315.611:537.311

Влияние контактных явлений на измерение электропроводности восстановленного ниобата лития

© 2021 г. А. С. Шпортенко¹✉, И. В. Кубасов¹, А. М. Кислюк¹, А. В. Турутин¹,
М. Д. Малинкович¹, Ю. Н. Пархоменко^{1,2}

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

² *АО «Государственный научно–исследовательский
и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия*

✉ Автор для переписки: Andrei.shportenko@yandex.ru

Аннотация. Ниобат лития (НЛ) — сегнетоэлектрический материал, обладающий широким спектром применения в оптике и акустике. Отжиг кристаллов НЛ в бескислородной среде приводит к появлению черной окраски и сопутствующему росту электропроводности за счет химического восстановления. В литературе представлено большое количество работ по изучению электрофизических свойств восстановленных кристаллов НЛ, однако, контактным явлениям, возникающим при измерении электропроводности, а также вопросам взаимодействия материала электродов с исследуемыми образцами практически не уделяется внимания. Исследовано влияние электродов из хрома и оксида индия–олова на результаты измерений при комнатной температуре электрофизических параметров образцов НЛ, восстановленного при температуре 1100 °С. Обнаружено, что существенные нелинейности на вольт–амперных характеристиках при напряжении менее 5 В не позволяют получить корректные значения удельного сопротивления НЛ. Это приводит к необходимости проводить измерения при более высоких напряжениях. С помощью метода импедансной спектроскопии установлено, что сильное влияние на результаты измерений оказывают емкости, в том числе образовавшиеся, вероятно, в приконтактных областях. Показано, что полученные результаты адекватно описываются моделью, предполагающей наличие приконтактных емкостей, подключенных параллельно собственной емкости образца. Описан возможный механизм образования таких емкостей, сделано предположение о существовании значительной плотности электронных состояний на границе раздела «электрод — образец», способных захватывать носители заряда, причем с увеличением времени отжига концентрация захваченных носителей возрастает.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, ниобат лития, монокристалл, восстановительный отжиг, электропроводность, контактные явления, хром, оксид индия–олова, импеданс

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21–19–00872, <https://rscf.ru/project/21-19-00872/>) в части подготовки образцов и измерения электрофизических свойств восстановленного НЛ.

Авторы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за поддержку в рамках Государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718–2020–0031 «Новые магнитоэлектрические композитные материалы на основе оксидных сегнетоэлектриков с упорядоченной доменной структурой: производство и свойства»).

Исследование импедансной спектроскопии проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№. 075–15–2021–696).

Для цитирования: Шпортенко А. С., Кубасов И. В., Кислюк А. М., Турутин А. В., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н. Влияние контактных явлений на измерение электропроводности восстановленного ниобата лития. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 199—210. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-199-210>

The effect of contact phenomena on the measurement of electrical conductivity of reduced lithium niobate

A. S. Shportenko^{1,✉}, I. V. Kubasov¹, A. M. Kislyuk¹, A. V. Turutin¹,
M. D. Malinkovich¹, Yu. N. Parkhomenko^{1,2}

¹ *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia*

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

✉ *Corresponding author: Andrei.shportenko@yandex.ru*

Abstract. Lithium niobate (LN) is a ferroelectric material with a wide range of applications in optics and acoustics. Annealing of LN crystals in an oxygen-free environment leads to the appearance of black coloration and the concomitant increase in electrical conductivity due to chemical reduction. The literature presents many works on the study of the electrophysical properties of reduced crystals of LN, however, the contact phenomena arising during the measurement of electrical conductivity, as well as the interaction of the electrode material with the samples under study, are practically ignored. In this paper, the effect of chromium and indium tin oxide (ITO) electrodes on the results of measurements at room temperature of electrophysical parameters of LN samples recovered at 1100 °C is investigated. It was found that significant non-linearities in the voltage characteristics (I–V curve.) at voltages less than 5V do not allow to obtain the correct values of the resistivity of NL. This leads to the need to carry out measurements at higher voltages. By the method of pulse spectroscopy, it is shown that capacitances, including those formed, probably, in the contact areas, have a strong influence on the measurement results. It is shown that the results obtained are adequately described by a model assuming the presence of contactless tanks connected in parallel to the sample's own capacity. A possible mechanism for the formation of such containers is described, and an assumption is made about the existence of a significant density of electronic states at the “electrode – sample” interface capable of capturing charge carriers, and with increasing annealing time, the concentration of captured carriers increases.

Keywords: ferroelectric, lithium niobate, monodomain crystal, reduction annealing, electrical conductivity, contact phenomena, chromium, indium–tin oxide, impedance

Acknowledgments: The study was conducted with financial support from the Russian Research Foundation (Grant No. 21–19–00872, <https://rscf.ru/project/21–19–00872/>) for specimen preparation and reduced lithium niobate electrophysical measurements.

The Authors are grateful to the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for support within State Assignment (Fundamental Research Project No. 0718–2020–0031 “New Ferroelectric Composite Materials on the Basis of Oxide Ferroelectrics with Ordered Domain Structure: Production and Properties”). Impedance spectroscopic studies were carried out on equipment of the Collective Use Center “Materials Science and Metallurgy” of the MISiS National Research and Technology University with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 075–15–2021–696).

For citation: Shportenko A.S., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu. N. The effect of contact phenomena on the measurement of electrical conductivity of reduced lithium niobate. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(3): 199–210. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-199-210>

Введение

Ниобат лития (НЛ, LiNbO_3) — оксидный сегнетоэлектрический материал, нашедший применение в квантовой оптике, акусто- и оптоэлектронике.

НЛ применяется при изготовлении линий задержки на поверхностных акустических волнах и электрооптических модуляторов лазерного излучения; он также является перспективным материалом для применения в ряде устройств, таких как вибрационные сенсоры, устройства сбора бросовой энергии, актуаторы и магнитоэлектрические датчики, приборы на заряженных доменных стенках [1—4].

Для большинства применений, связанных с электрическими свойствами НЛ, необходима возможность управления электрическими параметрами материала. Так, для устройств на основе НЛ, предназначенных для работы в изменяющихся температурных условиях, серьезную проблему представляют паразитные пьезоэлектрические токи [5, 6], которые могут быть уменьшены путем увеличения электропроводности кристаллов.

Процесс переноса заряда в монокристаллах НЛ принято связывать с двумя моделями электропроводности [7]. При высокой температуре (более 450 °С) электропроводность определяется собственными носителями заряда [8]. При низких температурах предполагается, что основной вклад в проводимость НЛ вносят дефекты и механизмы электропроводности, связанные с ними. Одним из способов изменения проводимости кристаллов НЛ

является отжиг в бескислородной среде [9, 10], при котором происходит аут-диффузия кислорода и лития. Часть образовавшихся вакансий лития заполняется атомами ниобия, в результате чего образуется антиструктурный дефект, который при попадании в его поле электрона может сформировать полярон малого радиуса. Считается, что такие носители заряда вносят основной вклад в проводимость при низких температурах (менее ~ 400 °С [8]) кристаллов НЛ, прошедших отжиг в бескислородной среде [11, 12].

Несмотря на то, что в литературе имеется достаточно много работ по исследованию влияния параметров восстановительных термообработок на электрофизические свойства НЛ, вопросу влияния материала контактов на получаемые результаты уделено недостаточно внимания. В большинстве работ отсутствует обоснование выбора материала контактов, что затрудняет сравнение результатов, полученных разными исследовательскими группами. В табл. 1 приведены основные примеры электродов к НЛ, используемых в различных работах [5, 6, 8, 9, 12, 14—20].

Ниже рассмотрено влияние материала контактов на вольт-амперные характеристики НЛ, измеренные при постоянном токе, и зависимости электрофизических параметров от частоты при комнатной температуре. Такие исследования позволяют определить омичность контактов, удельное сопротивление материала образца, а также наличие или отсутствие ионных токов через образец.

Таблица 1

Применяемые электроды для изучения электрофизических параметров НЛ
Electrodes used for study of lithium niobate electrophysical parameters

Предмет исследования	Используемые электроды	Литературный источник
Оптические свойства и электропроводность восстановленного НЛ при различных температурах	Проводящая резина	[13]
Устройства на поверхностно-акустических волнах на основе восстановленного НЛ	Алюминий-титановое напыление	[6]
Зависимости электропроводности от температуры восстановления	—	[5, 9, 14]
Зависимость электропроводности от режимов восстановления	Алюминиевые электроды	[15]
Исследование пьезоэлектрических параметров и проводимости восстановленного НЛ	Платиновые электроды	[8]
Исследование электропроводности междоменной границы НЛ	Хром-золотые электроды	[16]
Исследование высокотемпературной проводимости нестехиометрического НЛ	Платиновые электроды	[12]
Исследование электропроводности и пьезоэлектрических свойств НЛ	Индиевые и алюминиевые электроды	[17]
Исследование особенностей электропроводности НЛ и танталата лития	Хромовые электроды	[18]
Исследование частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь НЛ	Электроды из серебряной пасты	[19]

Образцы и методы исследования

Исследовали образцы, полученные из пластины НЛ (производства компании Roditi International Corp. Ltd., Великобритания) z -среза конгруэнтного состава толщиной 0,5 мм. Из исходной пластины были вырезаны прямоугольные заготовки размером 15×7 мм². Заготовки отжигали в вакууме при давлении остаточных газов не выше 10^{-6} Торр (1 Торр $\approx 133,322$ Па) при температуре 1050 °С в течение 2, 20 и 40 мин. Отжиг проходил в печи резистивного нагрева в ячейке из сапфировых экранов, отделенных от образца проставками из поликора (вакуумно-плотной алюмооксидной керамики ВК-100). Образец находился на рельсах, изготовленных из того же материала, что и сам образец (НЛ), для предотвращения диффузии примесных атомов из оснастки. Схематичное изображение ячейки представлено на рис. 1.

После отжига полученные образцы разрезали на квадраты размером 7×7 мм², на которые методом магнетронного распыления мишени наносили электроды из оксида индия-свинца (ITO) и хрома (Cr) через маску. В полученных пленках может находиться до 10 % (ат.) кислорода (для пленки Cr) и до 4 % (ат.) азота. Образец помещали в держатель, оказывающий минимально возможное механическое воздействие (мягкие прижимные контакты) на образец.

Измерения электропроводности при постоянном токе проводили с помощью установки, состоящей из источника постоянного напряжения (MOTECN LPS 305), пикоамперметра (Keithley 6485), блока коммутации и измерительной ячейки, представляющей собой экранированный бокс, в который помещали образец в держателе. Схема установки изображена на рис. 2.

Измерения электропроводности выполняли в 2 этапа с различными амплитудой напряжения и шагом измерения (рис. 3). Каждый этап состоял из 3 циклов измерений, в каждом из которых напряжение ступенчато изменялось с шагом 0,1 В от нуля до достижения амплитудного значения ± 5 В (для

первого этапа) и с шагом 1 В от нуля до достижения амплитудного значения ± 25 В (для второго этапа). Длительность одного цикла составляла порядка 6 ч. Такая схема измерений позволила получать вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов с достаточной дискретизацией по напряжению для малых (± 5 В) и больших (± 25 В) амплитуд напряжения с минимальными временными затратами.

Ранее в работе [18] было показано, что при регистрации ВАХ оксидных кристаллов на полученные характеристики могли оказывать влияние релаксационные процессы, которые проявлялись в виде убывания тока через образец во времени при постоянном приложенном напряжении. Авторы работы [18] связывали релаксационные процессы с токами поляризации и деполяризации. Для того, чтобы оценить возможные релаксационные процессы при регистрации ВАХ, на исследованных образцах при каждом значении постоянного напряжения измеряли зависимости тока от времени.



Рис. 2. Схематическое изображение установки для измерения вольт-амперных характеристик на постоянном токе
Fig. 2. Schematic of DC VAC measurement experimental setup

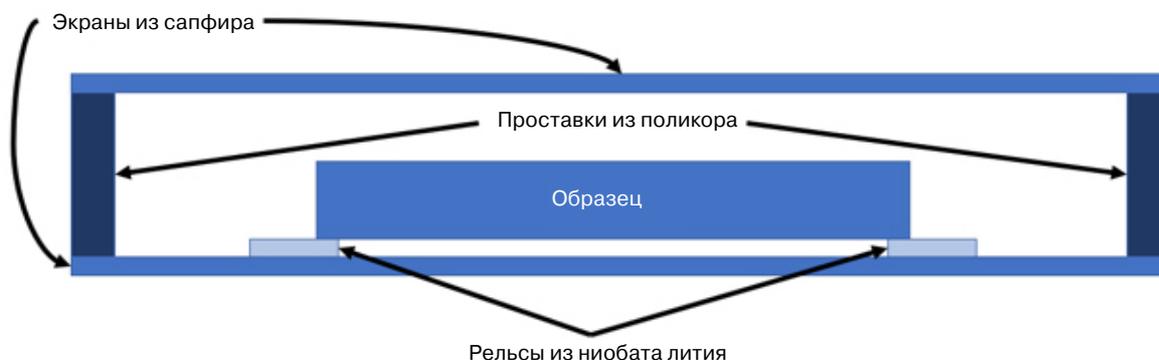


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки для проведения восстановительных отжигов НЛ
Fig. 1. Schematic of cell for reduction annealing of lithium niobate

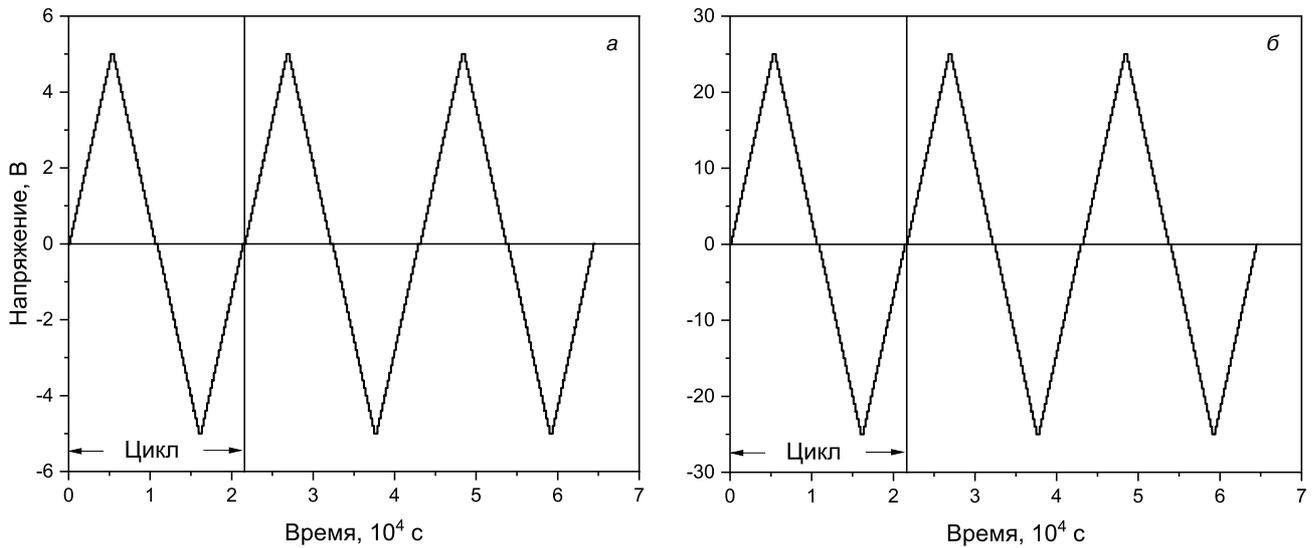


Рис. 3. Зависимости подаваемого напряжения от времени для измерений с амплитудой напряжения 5 (а) и 25 (б) В
 Fig. 3. Applied bias as a function of time for voltage amplitudes of (a) 5 and (б) 25 V

По наклону прямолинейных участков ВАХ были найдены электрические сопротивления R образцов и с учетом геометрических параметров рассчитаны удельные сопротивления.

Измерения частотных зависимостей импеданса проводили при помощи синхронного усилителя (Zurich MFLI), полученные данные представляли в виде диаграмм Найквиста. Амплитуда напряжения при измерении импеданса составляла 300 мВ.

Для моделирования процессов переноса заряда через образец использовали эквивалентные схемы, представленные на рис. 4.

Эквивалентная схема, представленная на рис. 4, а, представляет собой идеализированный

случай переноса заряда через образец с идеальными омическими контактами. Для расчета такой схемы в качестве резистивной составляющей образца $R_{ВАХ}$ использовали значения сопротивления, полученные из измерений ВАХ. Значение $C_{геом.}$ рассчитывали как емкость плоского конденсатора с диэлектрической проницаемостью материала образца. Формула для расчета импеданса для этого случая имеет вид

$$Z = \frac{1}{\left(\frac{1}{R} + 2\pi i f C\right)},$$

где i — мнимая единица; f — частота подаваемого сигнала.

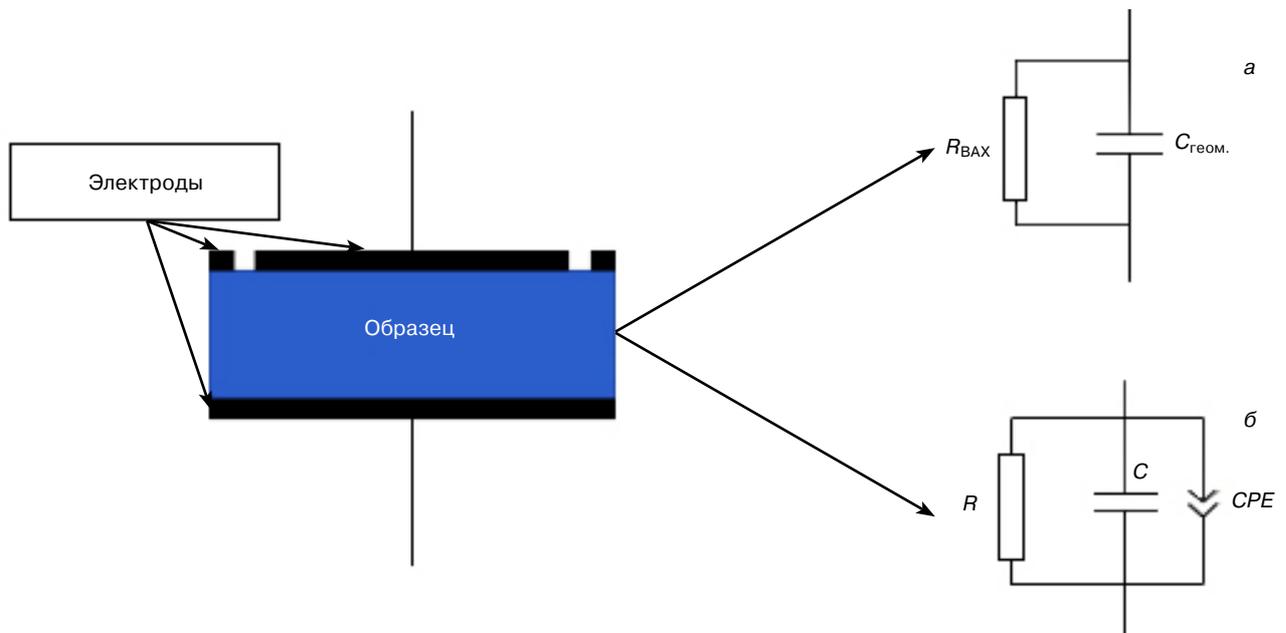


Рис. 4. Схематичное изображение образца с электродами и используемые эквивалентные схемы при аппроксимации результатов импедансной спектроскопии

Fig. 4. Schematic of specimens with electrodes and equivalent circuits used for impedance spectroscopy data approximation

Эквивалентная схема, показанная на рис. 4, б, представляет собой систему, в которой на приэлектродной области образца образуется дополнительный элемент постоянной фазы CPE . Все остальные параметры те же, что и в случае эквивалентной схемы, изображенной на рис. 4, а. Полная емкость представляет собой сумму емкостей образца и приконтактной области, которая моделируется элементом CPE . В таком случае формула для расчета полного импеданса имеет следующий вид:

$$Z = \frac{1}{\left(\frac{1}{R} + 2\pi i f C + (2\pi i f)^n CPE \right)}, \quad (1)$$

где n — показатель степени, характеризующий фазовый сдвиг переменной составляющей сигнала на границе НЛ—контакт.

При расчетах сопротивлением электродов и измерительных проводов пренебрегали, поскольку эта величина более чем на два порядка меньше R и $R_{ВAX}$.

Из значений электрической емкости и сопротивлений образцов, измеренных методом импедансной спектроскопии, с учетом их геометрических параметров были рассчитаны емкости, отнесенные к площади образца, и удельные сопротивления $\rho_{имп}$.

Результаты и их обсуждение

Измерения вольт-амперных характеристик.

На рис. 5 и 6 представлены ВАХ образцов с электродами, изготовленными из Cr и ИТО, после отжига в течение различного времени.

Можно выделить следующие особенности ВАХ:

- нелинейность ВАХ вблизи нуля на образцах с электродами из ИТО;
- с увеличением времени отжига образцов различия между циклами измерений ВАХ с ИТО–электродами несколько уменьшаются, уменьшается также нелинейность вблизи напряжения $U = 0$;
- на образцах с электродами из хрома нелинейность ВАХ вблизи $U = 0$ заметно меньше, чем на образцах с ИТО–электродами.

На ВАХ некоторых образцов присутствует гистерезис, который может быть объяснен релаксационными процессами. Для исследования релаксационных процессов проанализированы зависимости тока от времени при фиксированных значениях напряжений для всех образцов. В результате установлено, что при абсолютном значении напряжения более 5 В спад тока со временем для всех образцов не превышает 2 % от максимальных значений. Кроме того, при измерениях ВАХ в диапазоне напряжений от -5 до 5 В нелинейность ВАХ значительно влияет на результат измерения электропроводности. При более высоких значениях напряжения наличие нелинейности оказывает не такое сильное влияние на результаты исследования электропроводности.

Поэтому при определении электрического сопротивления не использовали значения токов, измеренные в диапазоне напряжений от -5 до 5 В. Значения сопротивления рассчитывали для каждого цикла измерений по положительной и отрицательной ветвям ВАХ отдельно.

Несимметричность зависимостей для образцов с электродами из хрома, приведенных на рис. 5 и 6, значительно меньше, чем для образцов с электродами из ИТО, а для образцов с ИТО на ВАХ наблюдается участок с пониженной проводимостью протяженностью порядка 2 В (см., например, рис. 6, б). Эти особенности могут быть вызваны как наличием энергетического барьера на границе «восстановленный НЛ — материал электрода», так и зарядкой собственной емкости и поляризационными токами [18]. Однако авторы работ [21—24], исследовавшие явление релаксации токов в полярных кристаллических диэлектриках, склонны связывать релаксацию с гальваническим взаимодействием материала электродов с материалом образца при комнатной температуре, также обуславливающим возникновение ЭДС.

Импедансные измерения. Результаты импедансной спектроскопии представлены в виде годографов Найквиста (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что все годографы, рассчитанные в рамках простейшей модели, изображенной на рис. 4, а (см. рис. 7, кривые 3), не согласуются с экспериментальными результатами (кривые 1). Такая особенность свидетельствует о том, что на измеренные значения электропроводностей восстановленного НЛ при комнатной температуре существенное влияние оказывает неомичность контактов. Появление несоответствия измеренным данным на диаграммах Найквиста можно объяснить или наличием потенциальных барьеров на границе раздела «образец — электрод (обедненные слои)», или достаточно высокой плотностью электронных состояний (ловушек электронов). Для подтверждения этой гипотезы была проанализирована зависимость электрической емкости образцов на частоте 1 кГц (см. рис. 8) от времени отжига.

Так как при восстановительном отжиге НЛ не переходит в другую фазу с большей диэлектрической проницаемостью, то электрическая емкость образца значительно изменяться за счет изменения характеристик диэлектрика не может.

Однако на рис. 8 хорошо виден рост удельной электрической емкости. Этот эффект является следствием присутствия дополнительной емкости, обусловленной наличием электродов к НЛ. Здесь могут быть реализованы два варианта:

- наличие обедненного слоя в приконтактных областях;
- изменение заряда на электронных состояниях на границе раздела «контакт — образец» при подаче переменного напряжения в процессе измерения.

В первом случае емкости соединены последовательно, а во втором — параллельно. При последовательном соединении результирующая емкость $C_{рез.}$ не может быть больше емкости образца $C_{обр.}$ при любом значении приконтактной барьерной емкости $C_{бар.}$:

$$C_{рез.} = \frac{C_{обр.} \cdot C_{бар.}}{C_{обр.} + C_{бар.}}$$

Так как из полученных результатов следует, что $C_{рез.} \geq C_{обр.}$, то можно утверждать, что емкость образца и контактная емкость соединены параллельно.

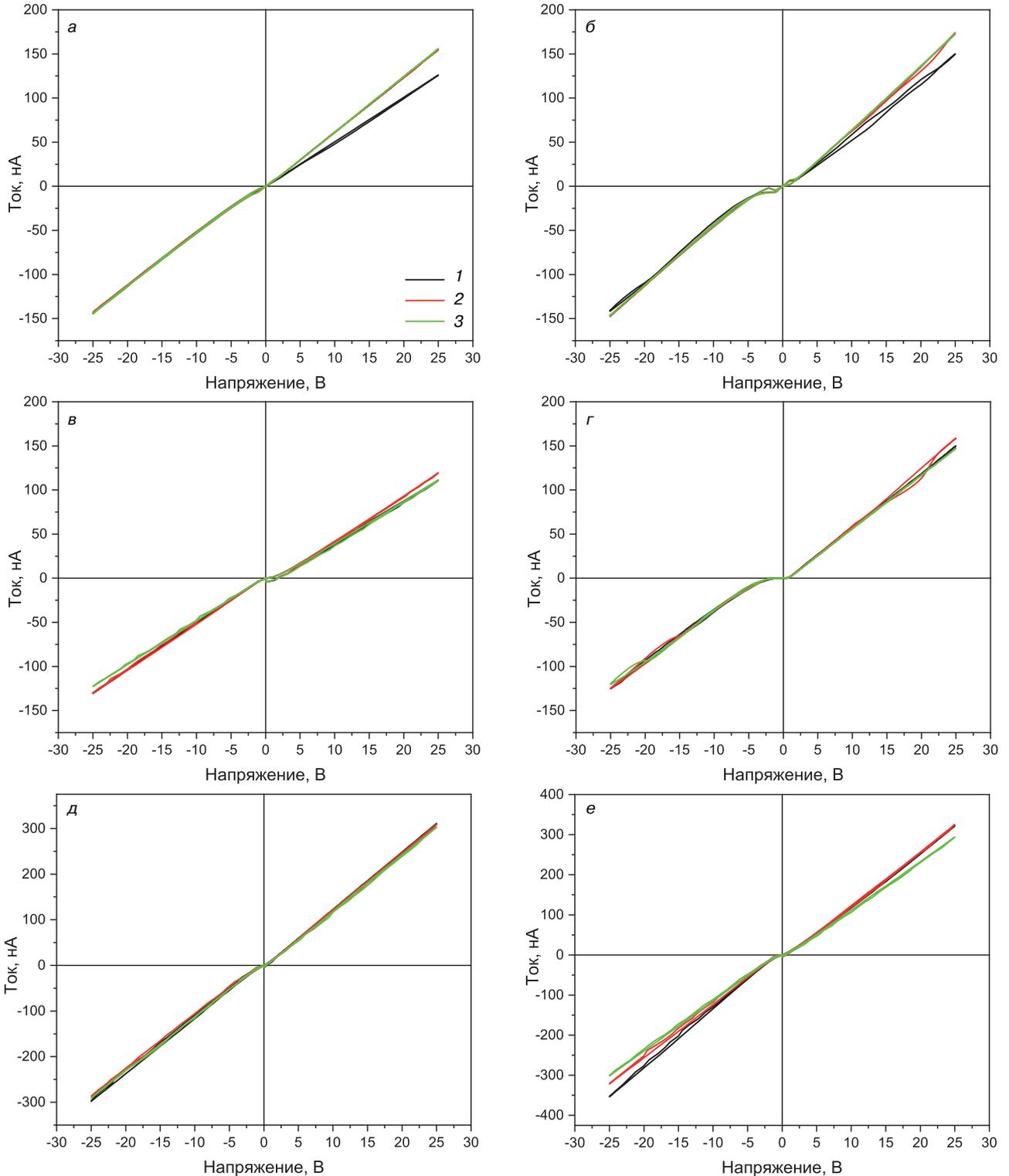


Рис. 5. ВАХ образцов электродов из Cr (а, в, д) и ITO (б, г, е) после отжига в течение 2 (а, б), 20 (в, г) и 40 (д, е) мин, измеренные в диапазоне напряжений от -25 до 25 В: 1, 2, 3 — первый, второй и третий циклы измерения

Fig. 5. VACs for specimens with (a, v and d) Cr and (б, г and e) ITO electrodes as-annealed for (a and б) 2, (в and г) 20 and (д and e) 40 min. taken in the -25 to 25 V range: 1, 2 and 3) are the first, second and third measurement cycles

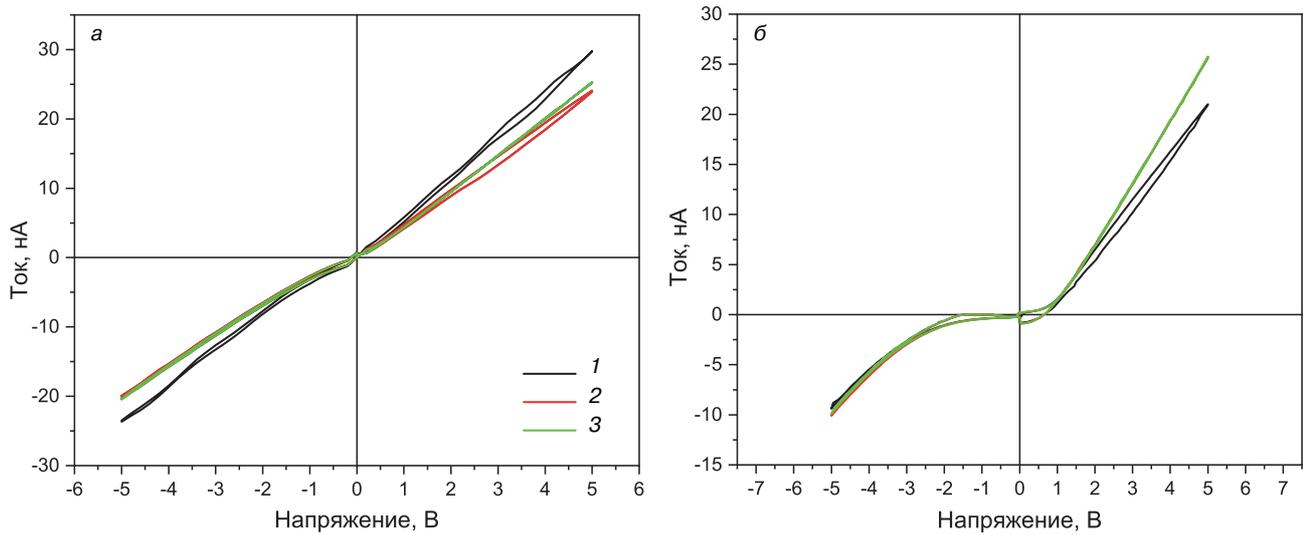


Рис. 6. ВАХ образцов электродов из Cr (а) и ITO (б) после отжига в течение 2 мин, измеренные в диапазоне напряжений от -5 до 5 В:
1, 2, 3 — первый, второй и третий циклы измерения

Fig. 6. VAC for specimens with (a) Cr and (б) ITO electrodes as-annealed for 2 min. taken in the -5 to 5 V range: 1, 2 and 3 are the first, second and third measurement cycles

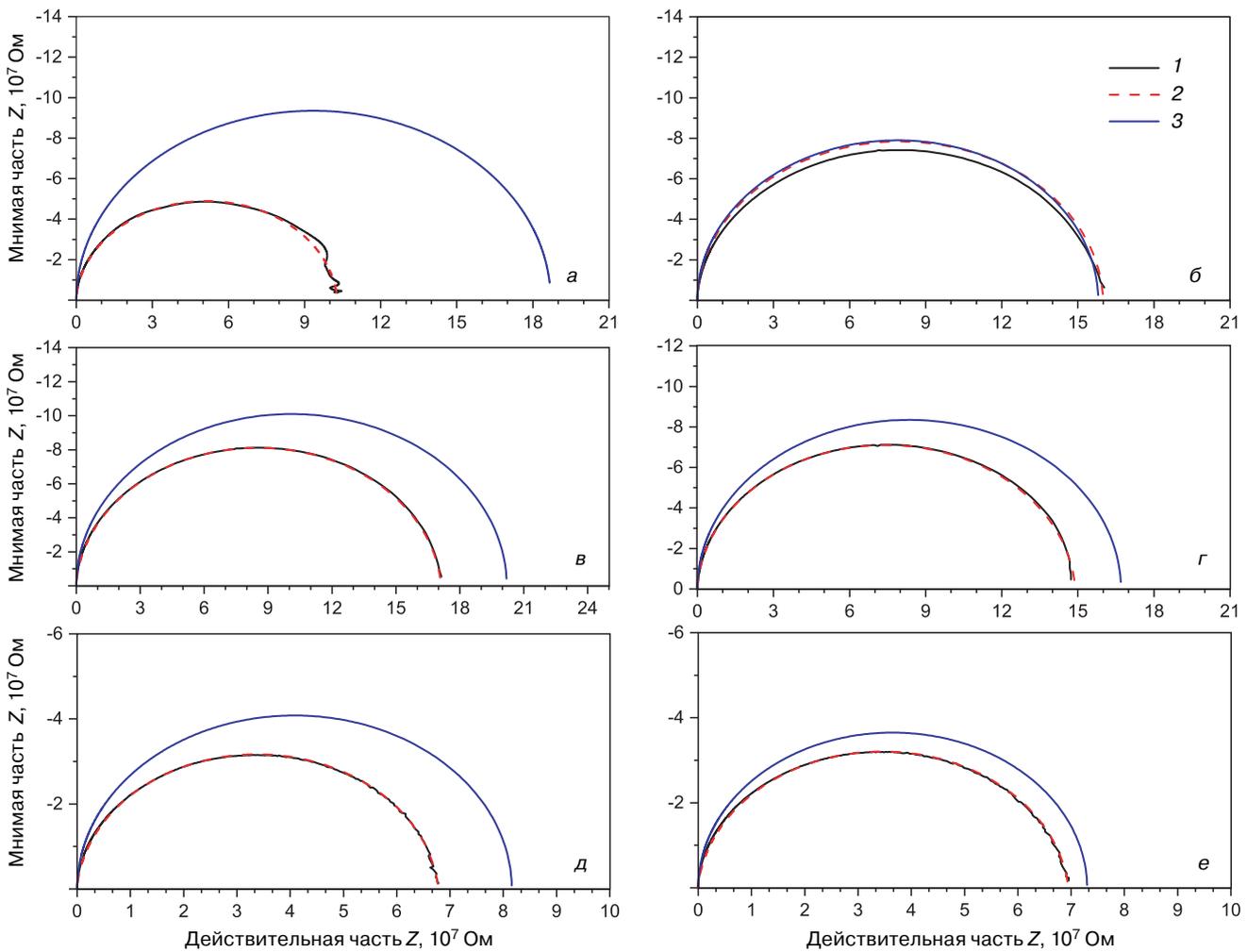


Рис. 7. Годографы Найквиста импедансных спектров образцов электродов из Cr (а, в, д) и ITO (б, г, е) после отжига в течение 2 (а, б), 20 (в, г) и 40 (д, е) мин:

1 — эксперимент; 2, 3 — расчет на основе эквивалентных схем, изображенных на рис. 4, б и рис. 4, а соответственно

Fig. 7. Nyquist hodograph diagrams of impedance spectra for specimens with (a, в and д) Cr and (б, г and е) ITO electrodes as-annealed for (a and б) 2, (в and г) 20 and (д and е) 40 min.: (1) experimental curve and (2 and 3) calculation on the basis of equivalent circuits shown in Fig. 4 б and 4 а, respectively

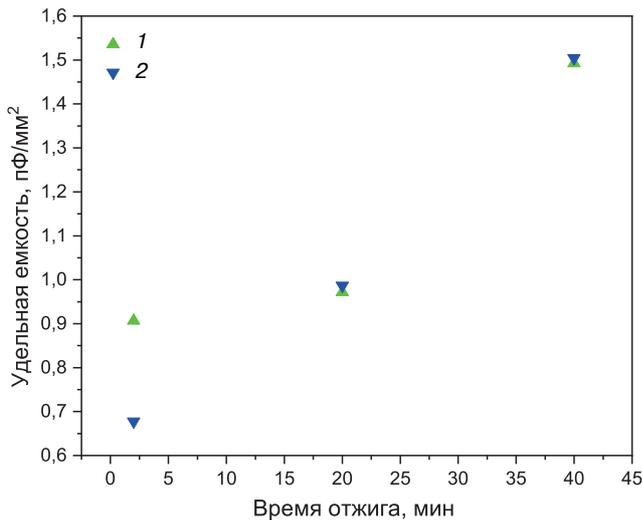


Рис. 8. Зависимости удельной емкости от времени отжига для образцов с электродами из Cr (1) и ITO (2)

Figure 8. Specific capacity as a function of annealing duration for specimens with (1) Cr and (2) ITO electrodes

тельно. Из экспериментов следует также, что результирующая емкость

$$C_{рез.} = C_{обр.} + C_{бар.},$$

где $C_{обр.} = const$ возрастает с увеличением времени отжига и ростом концентрации носителей заряда, и это коррелирует с увеличением электропроводности образцов.

Поэтому для аппроксимации была выбрана эквивалентная схема, представленная на рис. 4, б. Результаты аппроксимации экспериментальных данных по формуле (1) представлены на рис. 7 (кривая 2).

Подобранные параметры элементов эквивалентной схемы, дающие наилучшее совпадение с экспериментальными данными, с нормировкой на геометрические размеры образца представлены в виде зависимости удельного электрического сопротивления (элементы R и $R_{ВАХ}$ эквивалентной схемы, см. рис. 4) от времени отжига (рис. 9) и зависимости параметра CPE от времени отжига (рис. 10). Показатель степени n из формулы (1) принимает значение 0,87 для образцов с отжигом в течение 2 и 20 мин. с электродами из хрома, для всех остальных отожженных образцов $n = 0,9$. Такие значения показателя степени свидетельствуют о том, что элементы CPE по функциональным характеристикам, отраженным на годографах, близки к конденсаторным, а сам элемент CPE в этом случае получил название «фрактальный конденсатор» [24]. Кроме того, значения n не попадают в диапазон (0,25—0,75), при которых элемент CPE вырождается в диффузионный элемент Варбурга [24]. Это позволяет сделать вывод об отсутствии значимых диффузионных процессов как в приэлектродных областях, так и в объеме образца.

Из результатов, представленных на рис. 9, следует, что зависимость удельного сопротивления образцов от времени отжига носит немонотонный характер. Близкие результаты были получены в работе [8], авторы которой исследовали зависимость электрического сопротивления при комнатной температуре от температуры отжига при постоянном времени выдержки. Согласно полученным данным, характер зависимости проводимости от температуры отжига имеет немонотонный характер с минимумом для образцов, отожженных при температуре 1000 °С. Такое поведение авторы объясняют в рамках модели поляронной проводимости: увеличение проводимости происходит за счет переходов Nb_{Nb}^{5+}

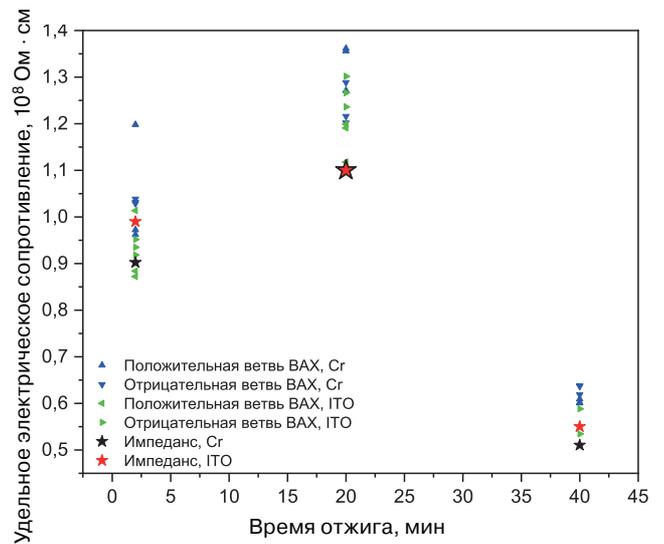


Рис. 9. Зависимости удельного электрического сопротивления от времени отжига для образцов с электродами из хрома и ITO, полученные по данным измерений положительных и отрицательных ветвей ВАХ (треугольники) и импедансных спектров

Fig. 9. Specific electrical resistivity as a function of annealing duration for specimens with chromium and ITO electrodes, as per measurements of positive and negative VAC branches (triangles) and impedance spectra

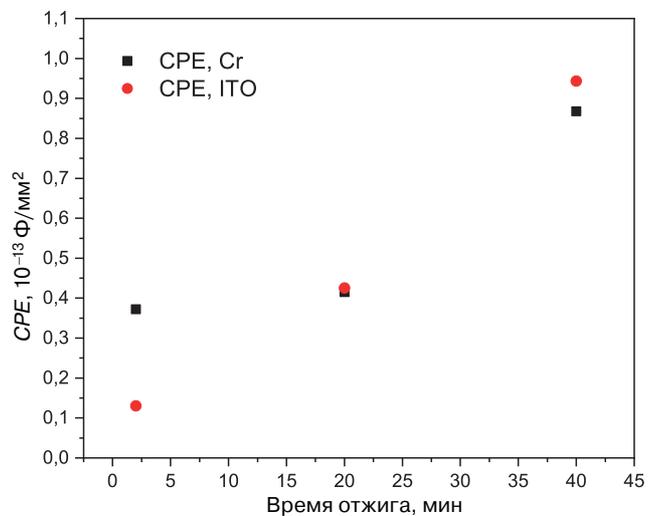


Рис. 10. Зависимости емкости CPE от времени отжига восстановленных образцов

Fig. 10. CPE of reduced specimens as a function of annealing duration

в $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, причем максимальное значение наблюдается при некотором критическом соотношении $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ и $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$. Дальнейший восстановительный отжиг обуславливает уменьшение количества поляронов за счет разрушения биполяронов, что уменьшает количество подвижных носителей заряда и, как следствие, ведет к уменьшению электропроводности. Приведенные выше рассуждения справедливы и для зависимостей электропроводности, измеренных при комнатной температуре, от времени выдержки в процессе отжига при постоянной температуре, поскольку и в этом случае образование поляронов происходит по тому же механизму.

Рост фрактальной емкости с увеличением времени отжига (см. рис. 8) связан, вероятно, с тем, что с увеличением концентрации подвижных носителей заряда (поляронов) возрастает заполняемость электронных состояний на границе раздела «образец — контакт»; не исключено также и увеличение плотности состояний в процессе высокотемпературных отжигов.

Заключение

Восстановительный отжиг НЛ в вакууме при температуре 1050 °С приводит к снижению элект-

рического сопротивления, однако, зависимость от времени отжига имеет немонотонный характер; при выдержке кристаллов в бескислородной атмосфере в течение 40 мин. удельное сопротивление уменьшается до $5 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. При этом на результаты измерений, особенно при малых напряжениях, существенное влияние оказывает материал электродов.

Электроды из хрома образуют к кристаллам восстановленного НЛ контакт, близкий к омическому, однако, при малом времени отжига в бескислородной атмосфере (20 мин. и менее) наблюдается нелинейность ВАХ вблизи нулевого значения напряжения. ВАХ электродов, выполненных из ИТО, в контакте с НЛ имеет ярко выраженный нелинейный характер, который уменьшается при длительной выдержке (40 мин.), но при этом не исчезает.

Показано, что с увеличением времени отжига увеличивается емкость образцов с электродами как из Сг, так и из ИТО. Сделано предположение, что это явление связано с накоплением зарядов на электронных состояниях на границе раздела «образец — материал контакта». Предложена и рассчитана соответствующая эквивалентная схема, в которой контактная емкость представляет собой «фрактальный конденсатор».

Библиографический список

1. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Bykov A.S., Kiselev D.A., Temirov A.A., Zhukov R.N., Sobolev N.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors (Basel)*. 2019; 19(3): 614. <https://doi.org/10.3390/s19030614>
2. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Parkhomov O.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Magnetolectric metglas/bidomain $y + 140^\circ$ -cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields. *Appl. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Bidomain Ferroelectric Crystals: Properties and Prospects of Application. Phys. Lett. A*. 2018; 426(26): 262906. <https://doi.org/10.1063/1.5038014>
3. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Shportenko A.S., Kiselev D.A., Turutin A.V., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Conductivity and memristive behavior of completely charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate. *J. Mater. Chem. C*. 2021; 9(43). <https://doi.org/10.1039/d1tc04170c>
4. Кубасов И.В., Кислюк А.М., Турутин А.В., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. Бидоменные сегнетоэлектрические кристаллы: свойства и перспективы применения. *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2020; 23(1): 5—56. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-1-5-56>
5. Standifer E.M., Jundt D.H., Norwood R.G., Bordui P.F. Chemically reduced lithium niobate single crystals: processing, properties and improvements in SAW device fabrication and performance. In: *Proc. IEEE International Frequency Control Symposium*. 1998: 470—472. <https://doi.org/10.1109/FREQ.1998.717939>
6. Jen S., Bobkowski R. Black lithium niobate SAW device fabrication and performance evaluation. In: *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*. 2000: 269—273. <https://doi.org/10.1109/ultsym.2000.922554>
7. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития: монография. М.: Наука; 1987. 264 с.
8. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Markarova O.V., Manukovskaya D.V. Conditions of application of LiNbO_3 based piezoelectric resonators at high temperatures. *Phys. Lett. A*. 2020; 384(14): 126289. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126289>
9. Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yagupov S.V., Sugak D.Y., Sol'skii I.M. Investigation of the stability of electrical properties of reduced LiNbO_3 crystals. *Tech. Phys.* 2017; 62(7): 1065—1068. <https://doi.org/10.1134/s1063784217070271>
10. Dhar A., Singh N., Singh R.K., Singh R. Low temperature dc electrical conduction in reduced lithium niobate single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 2013; 74(1): 146—151. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.08.011>
11. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate: defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer Science & Business Media; 2008. 249 p.
12. Singh K. Electrical conductivity of non-stoichiometric LiNbO_3 single crystals. *Ferroelectrics*. 2004; 306(1): 79—92. <https://doi.org/10.1080/00150190490457348>
13. Yatsenko A.V., Yevdokimov S.V., Pritulenko A.S., Sugak D.Y., Sol'skii I.M. Electrical properties of LiNbO_3 crystals reduced in a hydrogen atmosphere. *Phys. Solid State*. 2012; 54(11): 2231—2235. <https://doi.org/10.1134/S1063783412110339>
14. 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; 85(7): 3766—3769. <https://doi.org/10.1063/1.369775>

15. Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yevdokimov S.V., Sugak D.Y., Syvorotka I.I., Suhak Y.D., Solskii I.M., Vakhiv M.M. The influence of annealing in saturated water vapor on LiNbO₃ crystals optical and electrical properties. *Solid State Phenomena*. 2015; 230: 233—237. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.233>

16. Ахмадуллин И.И., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава. *Физика твердого тела*. 1998; 40(7): 1307—1309.

17. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., Soergel E., Woike T., Eng L. M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Adv. Funct. Mater.* 2012; 22(18): 3936—3944. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>

18. 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; 54(11): 2231—2235. <https://doi.org/10.1134/S1063783412110339>

19. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family. *Ferroelectrics*. 2016; 496(1): 102—109. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>

20. Wang C., Sun J., Ni W., Yue B., Hong F., Liu H., Cheng Z. Tuning oxygen vacancy in LiNbO₃ single crystals

for prominent memristive and dielectric behaviors. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019; 102(11): 6705—6712. <https://doi.org/10.1111/jace.16522>

21. Blistanov A.A., Kozlova N.S., Geras'kin V.V. The phenomenon of electrochemical self-decomposition in polar dielectrics. *Ferroelectrics*. 1997; 198(1–4): 61—66. <https://doi.org/10.1080/00150199708228338>

22. Козлова Н.С., Забелина Е.В., Быкова М.Б., Козлова А.П. Особенности проявления прверхностных электрохимических процессов в сегнетоэлектрических кристаллах с низкотемпературными фазовыми переходами. *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2018; 21(3): 146—155. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-3-146-155>

23. Buzanov O.A., Zabelina E.V., Kozlova N.S., Sagalova T.B. Near-electrode processes in lanthanum-gallium tantalate crystals. *Crystallogr. Rep.* 2008; 53(5): 853—857. <https://doi.org/10.1134/S1063774508050210>

24. Kozlova N.S., Zabelina E.V., Bykova M.B., Kozlova A.P. Features of the manifestation of surface electrochemical processes in ferroelectric crystals with low-temperature phase transitions. *Russ. Microelectron.* 2019; 48(8): 545—552. <https://doi.org/10.1134/S1063739719080092>

25. Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С. Импедансная спектроскопия: теория и применение: учеб. пособие. Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; 2017. 156 с.

References

1. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Bykov A.S., Kiselev D.A., Temirov A.A., Zhukov R.N., Sobolev N.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors (Basel)*. 2019; 19(3): 614. <https://doi.org/10.3390/s19030614>

2. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Parkhomov O.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Magnetolectric metglas/bidomain $y + 140^\circ$ -cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields. Appl. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Bidomain Ferroelectric Crystals: Properties and Prospects of Application. *Phys. Lett.* 2018; 112(26): 262906. <https://doi.org/10.1063/1.5038014>

3. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Shportenko A.S., Kiselev D.A., Turutin A.V., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Conductivity and memristive behavior of completely charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate. *J. Mater. Chem. C*. 2021; 9(43). <https://doi.org/10.1039/d1tc04170c>

4. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Bidomain ferroelectric crystals: properties and prospects of application. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2020; 23(1): 5—56. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-1-5-56>

5. Standifer E.M., Jundt D.H., Norwood R.G., Bordui P.F. Chemically reduced lithium niobate single crystals: processing, properties and improvements in SAW device fabrication and performance. In: *Proc. IEEE International Frequency Control Symposium*. 1998: 470—472. <https://doi.org/10.1109/FREQ.1998.717939>

6. Jen S., Bobkowski R. Black lithium niobate SAW device fabrication and performance evaluation. In: *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*. 2000: 269—273. <https://doi.org/10.1109/ultsym.2000.922554>

7. Kuzminov Yu.S. Electro-optical and nonlinear-optical lithium niobate crystal: monograph. Moscow: Nauka; 1987. 264 p. (In Russ.)

8. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Markarova O.V., Manukovskaya D.V. Conditions of application of LiNbO₃ based piezoelectric resonators at high temperatures. *Phys. Lett. A*. 2020; 384(14): 126289. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126289>

9. Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yagupov S.V., Sugak D.Y., Sol'skii I.M. Investigation of the stability of electrical properties of reduced LiNbO₃ crystals. *Tech. Phys.* 2017; 62(7): 1065—1068. <https://doi.org/10.1134/s1063784217070271>

10. Dhar A., Singh N., Singh R.K., Singh R. Low temperature dc electrical conduction in reduced lithium niobate single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 2013; 74(1): 146—151. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.08.011>

11. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate: defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer Science & Business Media; 2008. 249 p.

12. Singh K. Electrical conductivity of non-stoichiometric LiNbO₃ single crystals. *Ferroelectrics*. 2004; 306(1): 79—92. <https://doi.org/10.1080/00150190490457348>

13. 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; 54(11): 2231—2235. <https://doi.org/10.1134/S1063783412110339>

14. 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; 85(7): 3766—3769. <https://doi.org/10.1063/1.369775>

15. Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yevdokimov S.V., Sugak D.Y., Syvorotka I.I., Suhak Y.D., Solskii I.M., Vavkiv M.M. The influence of annealing in saturated water vapor on LiNbO₃ crystals optical and electrical properties. *Solid State Phenomena*. 2015; 230: 233—237. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.233>

16. Akhmadullin I.Sh., Golenishchev—Kutuzov V.A., Migachev S.A., Mironov S.P. Low-temperature electrical conductivity of lithium niobate crystals of congruent composition. *Fizika tverdogo tela*. 1998; 40(7): 1307—1309. (In Russ.)

17. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., Soergel E., Woike T., Eng L.M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Adv. Funct. Mater.* 2012; 22(18): 3936—3944. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>

18. Sanna S., Schmidt W.G. LiNbO₃ surfaces from a microscopic perspective. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017; 29(41): 413001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa818d>

19. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family. *Ferroelectrics*. 2016; 496(1): 102—109. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>

20. Wang C., Sun J., Ni W., Yue B., Hong F., Liu H., Cheng Z. Tuning oxygen vacancy in LiNbO₃ single crystals for prominent memristive and dielectric behaviors. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019; 102(11): 6705—6712. <https://doi.org/10.1111/jace.16522>

21. Blistanov A.A., Kozlova N.S., Geras'kin V.V. The phenomenon of electrochemical self-decomposition in polar dielectrics. *Ferroelectrics*. 1997; 198(1–4): 61—66. <https://doi.org/10.1080/00150199708228338>

22. Kozlova N.S., Zabelina E.V., Bykova M.B., Kozlova A.P. Features of manifestation of surface electrochemical processes in ferroelectric crystals with low-temperature phase transitions. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2018; 21(3): 146—155. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-3-146-155>

23. Buzanov O.A., Zabelina E.V., Kozlova N.S., Sagalova T.B. Near-electrode processes in lanthanum-gallium tantalate crystals. *Crystallogr. Rep.* 2008; 53(5): 853—857. <https://doi.org/10.1134/S1063774508050210>

24. Kozlova N.S., Zabelina E.V., Bykova M.B., Kozlova A.P. Features of the manifestation of surface electrochemical processes in ferroelectric crystals with low-temperature phase transitions. *Russ. Microelectron.* 2019; 48(8): 545—552. <https://doi.org/10.1134/S1063739719080092>

25. Emelyanova Yu.V., Morozova M.V., Mikhailovskaya Z.A., Buyanova E.S. Impedance spectroscopy: theory and application. Yekaterinburg: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; 2017. 156 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Шпортенко Андрей Сергеевич — младший научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7658-2620>, e-mail: Andrei.shportenko@yandex.ru

Кубасов Илья Викторович — ассистент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>, e-mail: kubasov.ilya@gmail.com

Кислюк Александр Михайлович — научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>, e-mail: akislyuk94@gmail.com

Турутин Андрей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>, e-mail: aturutin92@gmail.com

Малинкович Михаил Давыдович — канд. физ.-мат. наук, доцент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9531-6072>, e-mail: malinkovich@yandex.ru

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, научный консультант; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; научный консультант; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, Москва, 11524, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>, e-mail: parkh@rambler.ru

Andrey S. Shportenko — Junior Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7658-2620>, e-mail: Andrei.shportenko@yandex.ru

Ilya V. Kubasov — Assistant; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>, e-mail: kubasov.ilya@gmail.com

Alexander M. Kislyuk — 1st Category Engineer, Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>, e-mail: akislyuk94@gmail.com

Andrey V. Turutin — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>, e-mail: aturutin92@gmail.com

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

Yuri N. Parkhomenko — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Scientific Consultant, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; Scientific Consultant; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2 Elektrodная Str., Moscow 11524, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>, e-mail: parkh@rambler.ru



Памяти Андрея Георгиевича Казанского (01.09.1946—27.07.2021)

27 июля 2021 г. ушел из жизни член редколлегии нашего журнала Андрей Георгиевич Казанский — выдающийся ученый, доктор физико-математических наук, профессор, признанный специалист в области физики неупорядоченных полупроводников, фотовольтаики и фотоники.

Вся жизнь А.Г. Казанского была неразрывно связана с физическим факультетом МГУ имени М.В. Ломоносова, где он прошел путь от младшего научного сотрудника до профессора.

А.Г. Казанский имел широкий круг научных интересов: физика аморфных, микрокристаллических и органических полупроводников, электронные процессы в солнечных элементах и фотодетекторах, системы пониженной размерности и органико-неорганические композиты. Он автор более 170 научных статей и 5 патентов. Неоднократно входил в различные программные комитеты, был членом трех диссертационных советов.

В течение всего времени работы в Московском университете Андрей Георгиевич успешно



В лаборатории

совмещал научную работу с педагогической деятельностью. Под его научным руководством было защищено 6 кандидатских диссертаций и более 40 выпускных квалификационных работ. Он разработал и успешно читал 12 учебных курсов студентам физического факультета МГУ, регулярно выступал в качестве приглашенного лектора на международных и всероссийских школах-семинарах студентов, аспирантов и молодых учёных.

В 2012 году А.Г. Казанскому было присвоено почетное звание «Заслуженный научный сотрудник Московского университета».

Значительный профессиональный опыт А.Г. Казанского был востребован в развитии отечественной

базы солнечных преобразователей и фотодетекторов.

До последних дней своей жизни Андрей Георгиевич активно занимался наукой и преподаванием. Весной 2021 года вышла в свет его книга «Введение в физику органических полупроводников», предназначенная для студентов старших курсов, аспирантов, преподавателей и научных сотрудников, специализирующихся в области физики твердого тела, физики полупроводников, а также в области тонкопленочной полупроводниковой оптоэлектроники.

Светлая память об Андрее Георгиевиче навсегда останется в памяти его коллег, учеников и последователей.

*Редколлегия и редакция журнала
«Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники»
выражает глубокие соболезнования родным и близким
Андрея Георгиевича Казанского*