

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 3. С. 205–211.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-205-211*

УДК 621.384.3:539.231

СВОЙСТВА ДИФЕНИЛ–2,2',4,4'–ТЕТРААМИНА И ТОНКОПЛЕНОЧНАЯ МИШЕНЬ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОННО–ОПТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Описаны методы и результаты исследования структуры и морфологии поверхности дифенил–2,2',4,4'–тетраамина, полученные при создании тонкопленочной мишени пироэлектрического электронно–оптического преобразователя (пироЭОПа). Квантово–химическое моделирование (HF/MP2, базис cc–pVDZ) свойств единичной молекулы дифенил–2,2',4,4'–тетраамина (ДФТА) позволяет сделать выводы о природе пироэлектрических свойств поликристаллов этого материала, так как водородные связи между молекулами в поликристалле слабее внутримолекулярных связей. Исследования проведены методами рентгено–структурного анализа, оптической микроскопии в поляризованном свете, растровой электронной микроскопии, ИК–Фурье–спектроскопии, измерения поверхностного заряда пироэлектрического образца при нагреве с использованием принципа синхронного детектирования, испытания образцов мишеней пироЭОПов на специально изготовленной высоковакуумной установке. Описаны методы изготовления пироэлектрической мишени. Изготовлены действующие образцы пироЭОПов на основе ДФТА ($\lambda = 8\div 14$ мкм, мишень диаметром 18 мм, число чувствительных элементов 640×480) в металлокерамическом корпусе и компактного тепловизора с разрешением до 320×240 и температурной чувствительностью $\sim 0,2$ К в режиме панорамирования.

Ключевые слова: дифенил–2,2',4,4'–тетраамин, квантово–химическое моделирование, пироэлектрический материал, тонкопленочная структура, тепловой приемник инфракрасного излучения, пироэлектрический электронно–оптический преобразователь.

© 2015 г. С. М. Зорин¹, Б. Г. Гончаренко²,
В. В. Козлов³, А. Н. Романов⁴, В. Д. Салов²

¹Акционерное общество «Российская корпорация ракетно–космического приборостроения и информационных систем», ул. Авиамоторная, д. 53, Москва, 111250, Россия

²Закрытое акционерное общество «Инфрасистемс», ул. Профсоюзная, д. 78, стр. 4, Москва, 117393, Россия

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

⁴Московский государственный университет, Научно–исследовательский вычислительный центр, Ленинские горы, д. 1, стр. 4, Москва, 119991, Россия

Введение

Неохлаждаемые пироэлектрические преобразователи инфракрасного (ИК) излучения, обладают свойством неселективности по спектру и реагируют только на изменение интенсивности ИК–излучения. Благодаря этим свойствам они находят широкое применение в ИК–технике для точных спектральных измерений, создания бесконтактных термометров, датчиков движения, систем наведения и сопровождения [1].

В работе [2] уже сообщалось об исследовании молекулярной структуры органического материала дифенил–2,2',4,4'–тетраамина (ДФТА).

Основная цель работы — развитие возможностей применения пироэлектрических пленок ДФТА для создания неохлаждаемых многоэлементных тепловизионных приборов, формирующих тепловое изображение в телевизионном формате (рабочий диапазон длин волн $\lambda = 8\div 14$ мкм). К таким приборам относится пироэлектрический

Зорин Сергей Михайлович¹ — начальник сектора, e-mail: z-serg-m@mail.ru; **Гончаренко Борис Гаврилович**² — e-mail: goncharenko_b@mail.ru; **Козлов Владимир Валентинович**³ — доцент, доктор техн. наук, e-mail: kozlov@ips.ac.ru; **Романов Алексей Николаевич**⁴ — ведущий научный сотрудник, канд. физ.–мат. наук, e-mail: alexey.romanov@list.ru; **Салов Владимир Дмитриевич**² — начальник отдела, e-mail: 2g0o0d6@mail.ru

электронно–оптический преобразователь (**пироЭОП**) [3–5]. Применение ДФТА в качестве чувствительного слоя мишени пироЭОПа потребовало проведения дополнительных исследований молекулярной структуры, процессов кристаллизации, микроструктуры и морфологии поверхности токопленочных образцов ДФТА, изготовленных на свободных полиимидных пленках (толщиной 0,6–1,0 мкм) с системой микроотверстий.

Для оптимизации пирозлектрических свойств тонких пленок ДФТА большое значение имеют методы квантово–химического компьютерного моделирования [2, 6] и современные экспериментальные методы измерения свойств этих пленок.

Образцы и методы исследования

Квантово–химическое моделирование структуры ДФТА выполняли при помощи программного пакета GAUSSIAN по методу HF/MP2 (метод Хартри–Фока с учетом теории Меллера–Плессе второго порядка) в двойном дзета–базисе *cc-pVDZ* (*correlation consistent polarized valence double zeta* — корреляционно–согласованный поляризованный валентно–расщепленный набор двойной–зета–качества). Выбор метода обусловлен необходимостью строгого учета корреляции электронов в рамках теории возмущения второго порядка для получения значимых результатов по энергиям поворотных изомеров молекул [7].

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) пленочных образцов ДФТА на различных подложках, а также образцов исходного мелкокристаллического порошка ДФТА проводили с помощью дифрактометра D8 DISCOVER фирмы Bruker (монохроматизированное CuK_α –излучение $\lambda = 0,154184$ нм).

Спектры пропускания и отражения отдельных слоев и тонкопленочных структур измеряли с помощью ИК–Фурье–спектрометра IFS–66V/S Bruker в области волновых чисел $\nu = 400\div 4000$ см^{-1} .

Образцы были изготовлены в виде отдельных пленок и многослойных структур различной толщины на несущей полиимидной (**ПИ**) пленке на кольце диаметром 18 мм. Качество кристаллизации пленок контролировали под микроскопом типа ММУ–3 в поляризованном свете (скрещенных поляризаторах).

Микрофотографии поверхности образцов получали с помощью растрового электронного микроскопа (**РЭМ**) Carl Zeiss Nvision 40.

Пирозлектрические свойства слоев ДФТА и мишеней на их основе исследовали путем измерения сигнала отклика на ИК–засветку в разработанной измерительной ячейке. В ячейке использован принцип синхронного детектирования на частоте модуляции 25–80 Гц и формирование сигнала с помощью бесконтактного электрода через регулируемый воздушный зазор (рис. 1). Для оцифровки и анализа сигнала применяли стандартную компьютерную звуковую карту и программу SpectraPLUS.

Предварительные испытания образцов проводили на специально изготовленной высоковакуумной установке (рис. 2) для испытания мишеней и изготовления пироЭОПов с использованием герметизации путем холодного откусывания плоского медного штенгеля [8]. Наличие в данной установке манипулятора, камеры для хранения 10 мишеней и измерительного стенда позволяет поочередно оценить качество любой из 10 мишеней, загруженных в камеру, а также пироЭОПа в целом, выбрать годную мишень из кассеты и получить заведомо качественный прибор.



Рис. 1. Измерительная ячейка с использованием принципа синхронного детектирования на частоте модуляции 25–80 Гц и формированием сигнала с помощью бесконтактного электрода через регулируемый воздушный зазор (а) и внешний вид пирозлектрической мишени пироЭОПа на металлическом кольце диаметром 18 мм со стороны пирозлектрического слоя ДФТА, покрытого слоем никрома толщиной ~25 нм (б)

Fig. 1. (a) Synchronous Detection Measurement Cell with 25–80 Hz Modulation Frequencies and Signal Formation with a Contactless Electrode Through Adjustable Air Gap and (b) Appearance of the Pyroelectric Thermal Image Transducer Pyroelectric Target on 18 mm diam. Metallic Ring at the Side of the DPhTA Dielectric Layer Coated with ~25 nm NiCr Layer

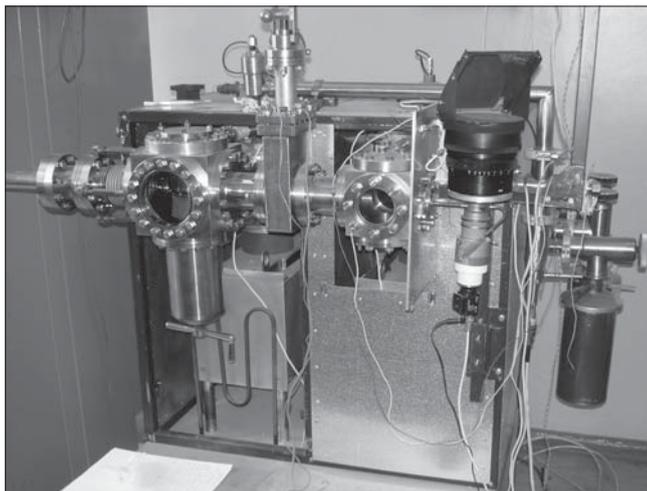


Рис. 2. Высоковакуумная установка для изготовления пироЭОПов с использованием герметизации путем холодного откусывания плоского медного штенгеля и испытания мишеней диаметром 18 мм. Предельное остаточное давление — до 10^{-10} мм рт. ст. Загрузочная камера на 10 мишеней, поочередная подача мишеней с помощью манипулятора

Fig. 2. High Vacuum Plant for Pyroelectric Thermal Image Transducer Manufacturing with Air-Proofing by Low-Temperature Cutting of a Flat Copper Bar and Testing 18 mm diam. Targets. Max. Residual Pressure up to 10^{-10} mm Hg. Loading Chamber Capacity 10 Targets, Sequence Loading by Arm

Для этого вблизи пироЭОПа оборудовали стенд с источниками питания и измерительными приборами. Кроме того, ИК-объектив обеспечивал проецирование тестового изображения на пироэлектрическую мишень пироЭОПа и перенос изображения, сформированного на люминесцентном экране пироЭОПа, с помощью объектива переноса и видеокамеры на видеомонитор или компьютер для наблюдения и регистрации ИК-изображения.

Результаты и их обсуждение

Исследования образца ДФТА методом РСА и расшифровка полученных данных в работе [9] показали, что плоскости фенильных колец в молекуле ДФТА образуют двухгранный угол $\theta = 72^\circ$ (рис. 3). Эти данные подтверждаются результатами квантово-химических расчетов. Так, для геометрии, отвечающей минимуму электронной энергии молекулы ДФТА, найдено близкое значение угла $\theta = 62,1^\circ$ [2].

Пироэлектрический эффект в кристаллах вызван ангармонизмом тепловых колебаний ионов атомной решетки кристалла [10]. Для изучения механизма возникновения пироэлектрических свойств ДФТА в работе [2] исследовали конформационную подвижность молекулы ДФТА, обусловленную внутренним вращением в молекуле относительно связи, соединяющей два фенильных кольца (торсионная степень свободы).

Квантово-химическое моделирование (HF/MP2, базис cc-pVDZ) свойств единичной молекулы ДФТА позволило сделать выводы о природе пироэлектри-

ческих свойств поликристаллов этого материала, так как водородные связи между молекулами в поликристалле слабее внутримолекулярных связей.

Ангармонизм тепловых вращательных колебаний фенильных колец связан с взаимным расположением NH_2 -групп. Это приводит к изменению среднего дипольного момента молекулы при изменении температуры и, следовательно, поверхностного заряда пироэлектрического слоя. Аналогичный механизм пироэффекта обнаружен и в других кристаллах с водородными связями [11].

Пироэлектрические пленки на основе ДФТА (толщина 1,0—2,5 мкм) получали методом вакуумного термического напыления навески порошка ДФТА на неподвижную подложку при давлении порядка 10^{-5} мм рт. ст. с последующей кристаллизацией в атмосфере растворителя при определенных температурных режимах. Использовали исходный материал ДФТА в виде мелкокристаллического порошка. Химическая формула — $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$, молекулярный вес — 214,3, температура плавления — $167\text{—}170^\circ\text{C}$. Химическая структура молекулы ДФТА представлена на рис. 3.

Исследование структуры и фазового состава ДФТА методом рентгенофазового анализа. Основы метода рентгенофазового анализа (РФА) тонких поликристаллических пленок описаны в работе [12]. После напыления пленка ДФТА толщиной $d = 1,0\pm 2,5$ мкм имела однородную структуру, не обладающую пироэлектрическими свойствами (рис. 4, б, кривая 1).

Для образца пленки ДФТА после напыления (см. рис. 4, б, кривая 1) в области углов $2\theta \sim 27\pm 30^\circ$ наблюдается «гало», соответствующее аморфной фазе. Интенсивные рефлексии для пленочных образцов ДФТА, изготовленных на ПИ-подложке (рис. 4, б, кривые 3 и 4), после процессов вакуумного напыления и обработки в парах толуола подтверждают кристаллизацию пленок. Сравнение с помощью метода РФА структур кристаллизованных тонких пленок (см. рис. 4, б, кривые 3 и 4) и исходного порошка ДФТА (см. рис. 4, а) показало, что решетка моноклинная, $a = 0,613 \pm 0,001$ нм; $b = 1,377 \pm 0,002$ нм; $c = 1,395 \pm 0,002$ нм; $\gamma = 102,4^\circ \pm 0,1^\circ$ (JCPDS-04-0783). Этот факт доказывает, что в процессе вакуумного напы-

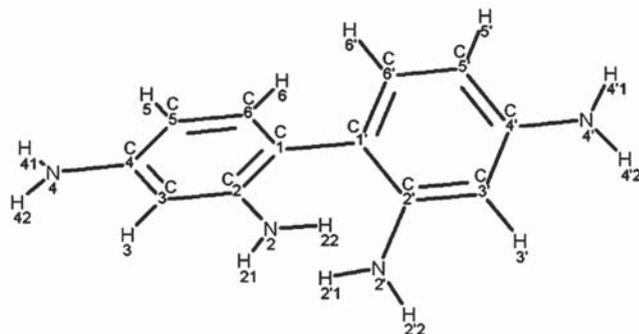


Рис. 3. Химическая структура молекулы ДФТА
Fig. 3. Chemical Structure of the DPhTA Molecule

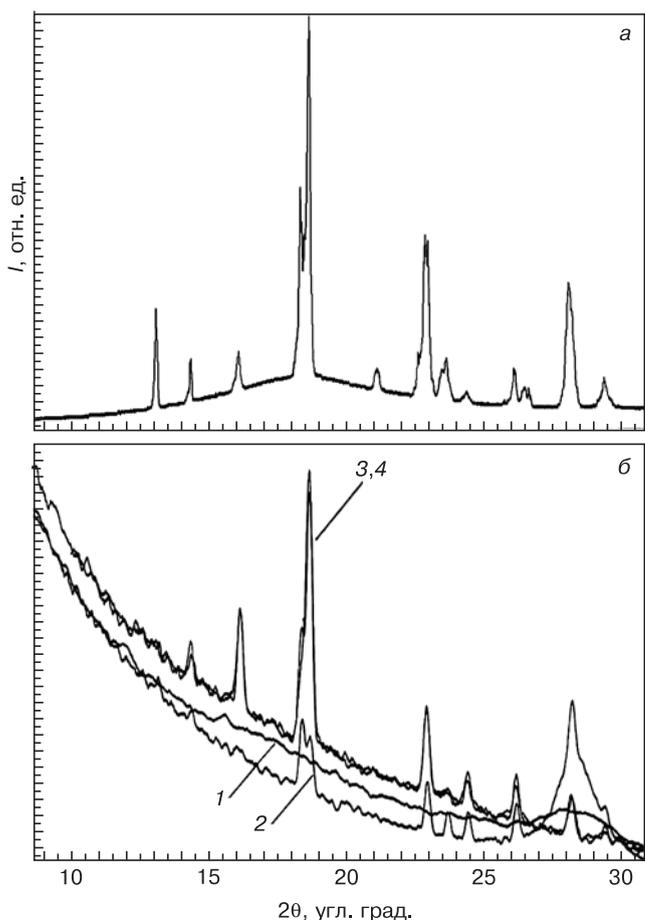


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы исходного мелкокристаллического порошка (а) и пленочных образцов ДФТА (б) до (1) и после (2–4) кристаллизации на различных подложках:

б: 1 — пленка ДФТА после напыления; 2 — пленка ДФТА, кристаллизованная на кремниевой полированной подложке; 3, 4 — пленки ДФТА, кристаллизованные на ПИ-пленке с системой сквозных микроотверстий

Fig. 4. X-ray Diffraction Patterns of (a) Source Fine-Crystallite Powder and (b) DPhTA Film Specimens Before (1) and (2–4) After Crystallization on Different Substrates: (1) As-Deposited DPhTA Film, (2) DPhTA Film Crystallized on Polished Silicon Substrate, (3 and 4) DPhTA Films Crystallized on PI Film with Through Hole Array

ления и последующей кристаллизации химических превращений ДФТА не происходит.

Исследование и оптимизация свойств тонкопленочных структур мишени с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии. На рис. 5 представлены ИК-Фурье спектры пропускания в неполяризованном свете для пленок ДФТА (толщиной $d = 1$ мкм) сразу после термического осаждения в вакууме (кривая 1) и после кристаллизации (кривая 2).

Неизменность положения основных полос поглощения для обоих образцов говорит об отсутствии изменения химической структуры в процессе кристаллизации. Интенсивные полосы поглощения в области $1450–1680$ см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей (—C=N—) и (—C=C—). Полосы в области $3300–3500$ см^{-1} — валентным колебаниям первичных аминов (R—NH_2) (две полосы ν_{as} и ν_{s}). Валентные колебания ароматического кольца

дают поглощение в области $1440–1600$ см^{-1} (пульсационные колебания углеродного скелета).

Эксперименты по кристаллизации пленок проводили в парах таких органических растворителей, как этиловый спирт, изопропиловый спирт, толуол, бензол и др. Исследования процессов кристаллизации слоев ДФТА в режиме реального времени с помощью оптического микроскопа показали рост сферолитов из различных зародышей, наличие подвижной границы между кристаллизованной и аморфной фазами и ее движение с последующим формированием границ сферолитов (рис. 6).

Исследования структуры пленок ДФТА (квантово-химическое моделирование, РЭМ, РФА) и из-

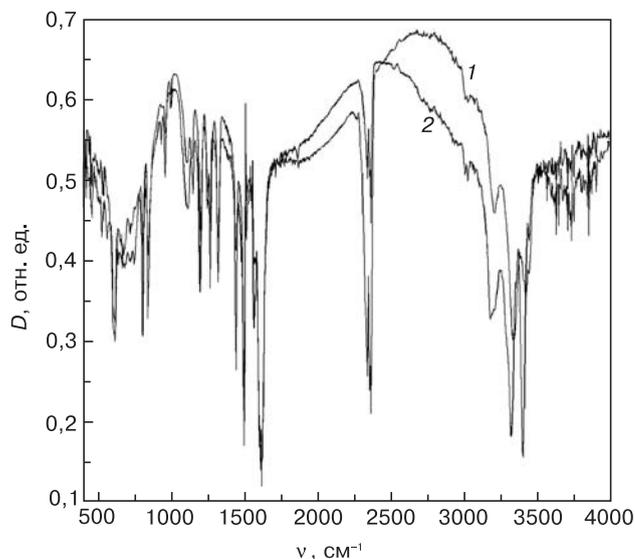


Рис. 5. ИК-Фурье-спектры пропускания в неполяризованном свете пленок ДФТА ($d \approx 1$ мкм) на несущей ПИ-пленке: 1 — сразу после термического осаждения в вакууме; 2 — после кристаллизации

Fig. 5. IR Fourier Transmission Spectra of DPhTA Films (Non-Polarized Light, $d \approx 1$ μm) on PI Film: (1) As Vacuum Thermally Deposited and (2) Crystallized

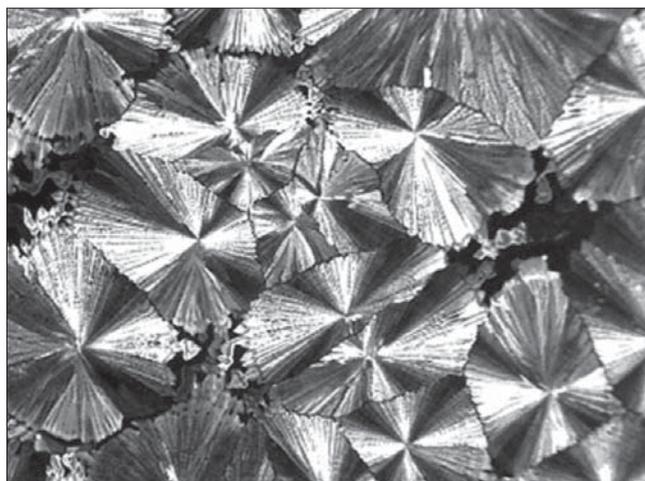


Рис. 6. Сферолитные структуры, полученные в результате кристаллизации тонких пленок ДФТА в парах растворителя (оптический микроскоп типа ММУ-3 в плоскополяризованном свете в скрещенных поляризаторах)

Fig. 6. Spherulithic Structures Grown by Thin DPhTA Film Crystallization in Solvent Vapors (MMU-3 Optical Microscope, Non-Polarized Light, Crossed Polarizers).

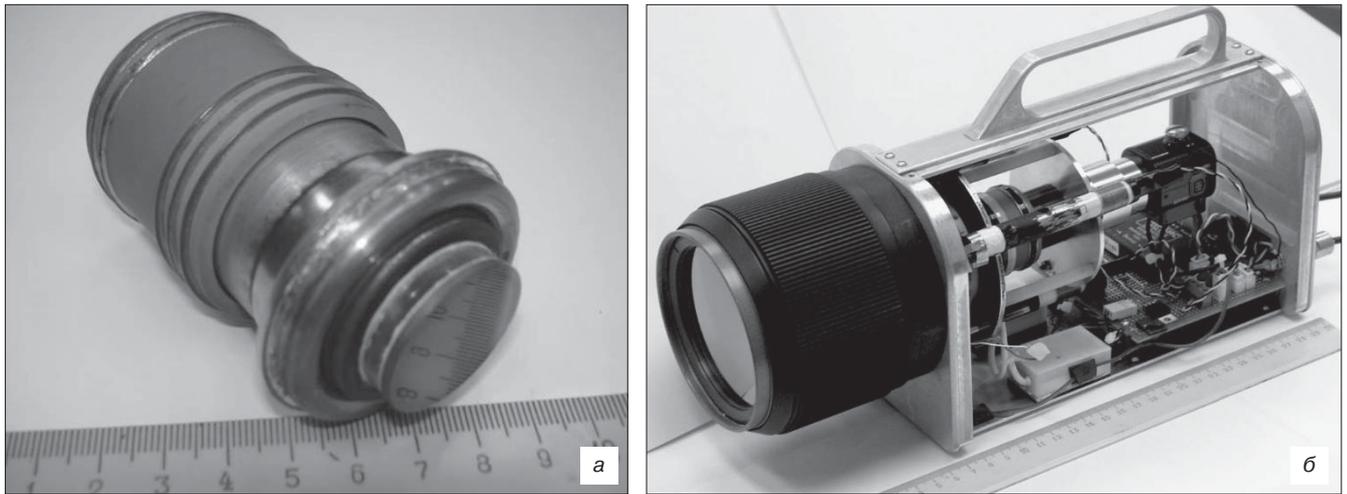


Рис. 7. Образец пироЭОПа в металло–керамическом корпусе (а) и компактный тепловизор на основе пироЭОПа (б)

Fig. 7. (a) Pyroelectric Thermal Image Transducer Specimen in Metalloceramic Case and (б) Compact Pyroelectric Thermal Image Transducer Based Thermal Imager

мерения пироэлектрических свойств мишеней показали, что максимальная пироэлектрическая чувствительность мишени ($p = (0,2 \pm 0,5) \cdot 10^4 \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$) характерна для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности пленки (длина $\sim 1 \text{ мкм}$, поперечный размер $\sim 100 \text{ нм}$).

Лучшие из образцов кристаллизованных пленок ДФТА имели хорошие пироэлектрические свойства (пирокоэффициент и коэффициент качества по напряжению), не уступающие ранее применяемым в пироприемниках (например, триглицинсульфат TGS, танталат лития LiTaO_3 , цирконат–титанат свинца с добавкой лантана PLZT и др.) [13–17].

Применение пленок дифенил-2,2',4,4'-тетрамина для мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя. Изготовление многослойной мишени пироЭОПа проводили следующим образом. На кремниевой пластине–носителе методом центрифугирования и термообработки формировали ПИ–слой толщиной $\sim 0,7 \text{ мкм}$. Затем в нем плазмохи-

мическим травлением создавали отверстия через напыленную металлическую маску с топологическим рисунком, полученным фотолитографией. Далее наклеивали металлические кольца (сталь 12Х18Н10Т) на поверхность многослойной структуры, отделяли их от носителя в виде мембран с протравленным рисунком и формировали пироэлектрический слой.

На основе проведенных исследований впервые изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ($\lambda = 8 \div 14 \text{ мкм}$, мишень диаметром 18 мм, число чувствительных элементов 640×480) в металло–керамическом корпусе (вакуум–плотная алюмооксидная керамика ВК94–1, сплав 29НК) (рис. 7, а), а также компактный тепловизор на основе пироЭОПа (см. рис. 7, б).

Изготовление действующего образца пироЭОПа с мишенью на основе ДФТА (шаг чувствительных элементов — 30 мкм) подтвердило результаты исследований и расчетов и позволило получить тепловое изображение с разрешением до 320×240 (при срав-

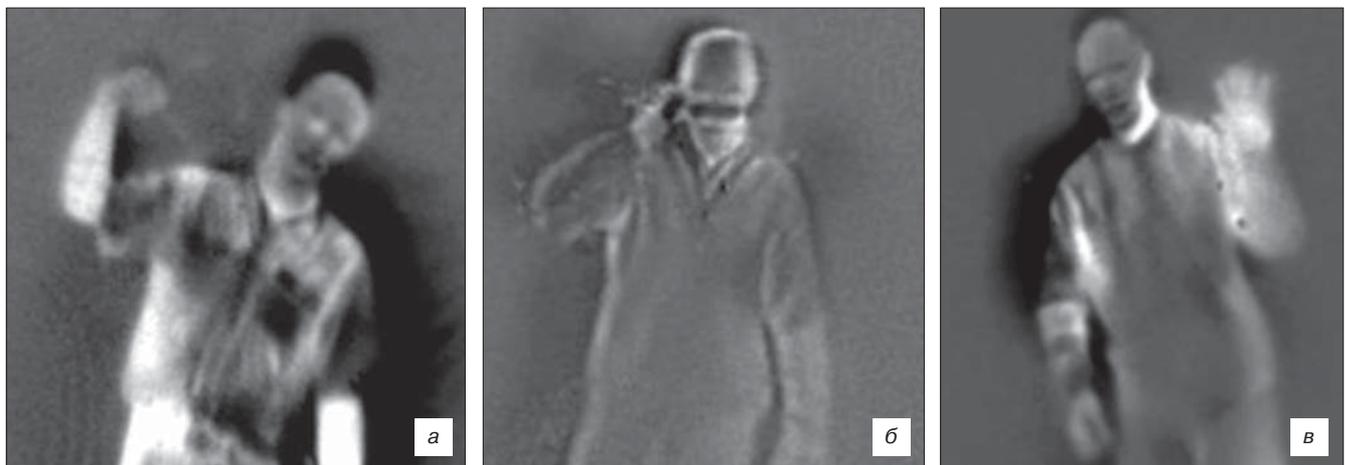


Рис. 8. Тепловые изображения, полученные на действующих образцах пироЭОПов с диаметром мишени 18 мм и рабочим спектральным диапазоном $\lambda = 8 \div 14 \text{ мкм}$:

а–в — представлены отдельные кадры видеоизображения с частотой 25 Гц

Fig. 8. Thermal Images Obtained with Working Pyroelectric Thermal Image Transducer Specimens with Target Diameter 18 mm and Working Spectral Range $\lambda = 8 \div 14 \text{ μm}$: (a–в) Single Video Frames, 25 Hz

нительных испытаниях с микроболометрической матрицей) и температурной чувствительностью порядка 2 К в телевизионном формате (25 кадров/с) в режиме панорамирования (рис. 8).

Заключение

Установлено, что пленки ДФТА, обладающие пироэлектрическими свойствами, имеют сферолитную поликристаллическую структуру. Показано, что максимальное значение пирокоэффициента характерно для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов (длина ~1 мкм, поперечный размер ~100 нм), плотно уложенных вдоль поверхности пленки.

Впервые изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ($\lambda = 8\div 14$ мкм, мишень диаметром 18 мм, число чувствительных элементов 640×480) в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная Al_2O_3 -керамика ВК94-1, сплав 29НЖ). Создан компактный тепловизор, с помощью которого получено ИК-изображение с разрешением до 320×240 и температурной чувствительностью 0,2 К. Кроме того, изготовлена высоковакуумная установка (предельное остаточное давление до 10^{-10} мм рт. ст.) с возможностью предварительного испытания и отбора годных мишеней диаметром 18 мм для изготовления пироЭОПов.

Библиографический список

1. **Hanson, C. M.** Uncooled thermal imaging with thin-film ferroelectric detectors / С. М. Хансон, Н. Р. Бератан, Д. Л. Арбутоу // Proc. of SPIE. Infrared Technology and Applications XXXIV. – 2008. – V. 6940. – Article N 694025. – 12 p. DOI: 10.1117/12.783853
2. **Романов, А. Н.** Молекулярная структура дифенил-2,2',4,4'-тетраамина и природа пироэлектрических свойств тонких пленок на его основе / А. Н. Романов, С. К. Гуларян, С. М. Зорин, В. В. Козлов, Б. Г. Гончаренко, В. Д. Салов // Инж. вестн. Дона. – 2014. – № 2. URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2337> (дата обращения 10.04.2016)
3. **Виленчик, Л. С.** Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь — новый принцип преобразования инфракрасного излучения 8–14 мкм в видимое изображение без охлаждения / Л. С. Виленчик, Г. И. Брюхневич, Б. Г. Гончаренко, С. М. Зорин, В. Д. Салов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2007. – № 1. – С. 45–48.
4. Пат. № 2325725 (РФ). Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь изображения / Б. Г. Гончаренко, Г. И. Брюхневич, В. Д. Салов, С. М. Зорин, Л. С. Виленчик, В. А. Антипов. Заявл. 10.06.2006; Оpubл. 27.05.2008, Бюл. № 15.
5. Пат. № 2431120 (РФ). Растровый приемник инфракрасного изображения с внутренним усилением / Г. И. Брюхневич, Л. С. Виленчик, Б. Г. Гончаренко, С. М. Зорин, В. Д. Салов. Заявл. 20.04.2011; Оpubл. 10.10.2011, Бюл. № 28.
6. **Игнатов, С. К.** Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Ч. 2. Оптимизация молекулярной геометрии и расчет физико-химических свойств / С. К. Игнатов. – Нижний Новгород, 2010. – 80 с.
7. **Golovacheva, A. Y.** *Ab initio* calculation of torsion and inversion barriers of the amino group in aminopyrimidines / A. Y. Golovacheva, A. N. Romanov, V. B. Sulimov // J. Phys. Chem. A. – 2005. – V. 109, N 14. – P. 3244–3249.
8. Пат. № 2345439 (РФ). Способ изготовления пироэлектрического электронно-оптического преобразователя изображения и высоковакуумная установка, реализующая этот способ: / Б. Г. Гончаренко, Г. И. Брюхневич, Л. С. Виленчик, В. Д. Салов, С. М. Зорин, Г. А. Вараксин, С. Ю. Карташов. Заявл. 17.03.2005, Оpubл. 27.01.2009, Бюл. № 3.
9. **Гридунова, Г. В.** Молекулярная и кристаллическая структура 2,2',4,4'-тетрааминодифенила при температуре — 120°C / Г. В. Гридунова, В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, Б. А. Чайнов // Кристаллография. – 1983. – Т. 28, вып. 2. – С. 286–290.
10. **Буш, А. А.** Пироэлектрический эффект и его применения / А. А. Буш. – М.: МГИРЭА, 2005. – 212 с.
11. **Tetsuo Asaji.** Pyroelectricity of molecular crystals: benzene derivatives / Tetsuo Asaji, Alarich Weiss // Z. Naturforsch. – 1985. – Bd. 40a. – S. 567–754.
12. **Горелик, С. С.** Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М.: МИСиС, 1994. – 328 с.
13. **Певцов, Е. Ф.** Комплексные измерения электрофизических характеристик структур на основе сегнетоэлектрических тонких пленок / Е. Ф. Певцов, А. С. Сигов, М. И. Малего, А. П. Святина // Тонкие пленки в оптике и электронике. Ч. 2: Сб. докл. 14 Междунар. симп. «Тонкие пленки в оптике и электронике». – Харьков (Украина), 2002. – С. 166–170.
14. **Александров, С. Е.** Сегнетоэлектрики-релаксоры как материалы для ИК-фотоприемников / С. Е. Александров, Г. А. Гаврилов, А. А. Капралов, Е. П. Смирнова, Г. Ю. Сотникова, А. В. Сотников // Журн. техн. физики. – 2004. – Т. 74, вып. 9. – С. 72–76.
15. **Edwards, M.** Measurement of the dielectric, conductance, and pyroelectric properties of MWCNT: PVDF nanocomposite thin films for application in infrared technologies / M. Edwards, P. Guggilla, J. Corda, S. Egarievwe // Proc. SPIE. Infrared Sensors, Devices, and Applications III. – 2013. – V. 8868. – Article N 88680E. DOI: 10.1117/12.2023097.
16. **Batra, A. K.** Pyroelectric properties of PVDF: MWCNT nanocomposite film for uncooled infrared detectors and medical applications / A. K. Batra, M. E. Edwards, P. Guggilla, M. D. Aggarwal, R. B. Lal // Integrated Ferroelectrics. – 2014. – V. 158, N 1. – P. 98–107. DOI: 10.1080/10584587.2014.957559
17. **Batra, A. K.** Pyroelectric Materials: Infrared Detectors, Particle Accelerators, and Energy Harvesters / A. K. Batra, M. D. Aggarwal. – Bellingham (Washington, USA) : SPIE Press, 2013. – 202 p.

Статья поступила в редакцию 2 июля 2015 г.

Diphenyl–2,2',4,4'–Tetraamine Properties and the Thin–Film Target of a Pyroelectric Thermal Image Transducer on its Basis

Sergey M. Zorin¹ — Head of Section (z-serg-m@mail.ru); **Boris G. Goncharenko**² — Chief Designer (goncharenko_b@mail.ru); **Vladimir V. Kozlov**³ — Associated Professor, Dr. Sci. (Eng.) (kozlov@ips.ac.ru); **Alexey N. Romanov**⁴ — Senior Scientist, Cand. Sci (Phys.–Math.) (alexey.romanov@list.ru); **Vladimir D. Salov**² — Division Head (2g0o0d6@mail.ru).

¹**Joint Stock Company «Russian Space Systems» (JSC «RSS»), 53 Aviamotornaya Ul., Moscow 111250, Russia**

²**Closed Joint-Stock Company «Infrasystems», 78 Profsoyuznaya Ul., Moscow 117393, Russia**

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

⁴**Research Computer Center M. V. Lomonosov Moscow State University, 1, building 4, Leninskiye Gory, Moscow 119991, Russia**

Abstract. Methods and results of studying diphenyl–2,2',4,4'–tetraamine surface morphology and structure obtained during making the thin–film target of the Pyroelectric Thermal Image Transducer have been described. Quantum–chemical simulation (HF/MP2, cc–pVDZ base) of diphenyl–2,2',4,4'–tetraamine (DPhTA) properties allows making conclusions on the nature of the pyroelectric properties of this polycrystalline material, since the hydrogen bonds between polycrystalline molecules are weaker than the intramolecular bonds.

The research techniques were X–ray diffraction analysis, optical microscopy in polarized light, scanning electron microscopy, Fourier–transform IR spectroscopy, surface charge measurements of pyroelectric sample during heating with the use of synchronous detection, testing of Pyroelectric Thermal Image Transducer targets on purpose–made high–vacuum technology equipment.

The methods of making pyroelectric targets have been described. We have manufactured the Pyroelectric Thermal Image Transducer ($\lambda = 8–14$ microns, 18 mm diam. target, 640x480 pixels) based on DPhTA in a metalloceramic case with a compact infrared imager having a resolution to 320x240 and a temperature sensitivity about 0.2 K in panning mode.

Keywords: Diphenyl–2,2',4,4'–tetraamine, quantum chemical simulation, pyroelectric material, thin–film structure, thermal detector, Pyroelectric Thermal Image Transducer.

References

1. Hanson C. M., Beratan H. R., Arbuthnot D. L. Uncooled thermal imaging with thin–film ferroelectric detectors. *Proc. SPIE. Infrared Technology and Applications XXXIV*. 2008, vol. 6940, article no. 694025, 12 p. DOI: 10.1117/12.783853
2. Romanov A. N., Gularyan S. K., Zorin S. M., Kozlov V. V., Goncharenko B. G., Salov V. D. Difenil–2,2',4,4'–tetraamin molecular structure and the nature of the thin films based on it properties. *Inzhenernyi vestnik Dona*. 2014, no. 2. URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n2y2014/2337> (accessed: 10.04.2016). (In Russ.)
3. Vilenchik L. S., Brukhnevich G. I., Goncharenko B. G., Zorin S. M., Salov V. D. Pyroelectric thermal image transducer (PETIT) — a novel principle of transforming infrared (IR) radiation (8–14 μ m) to visual image without cooling. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2007, no. 1, pp. 45–48. (In Russ.)

4. Patent 2325725 (RF). *Piroelektricheskii elektronno–opticheskiy preobrazovatel' izobrazheniya* [Pyroelectric thermal image transducer]. B. G. Goncharenko, G. I. Brjuhnevich, V. D. Salov, S. M. Zorin, L. S. Vilenchik, V. A. Antipov, 2008. (In Russ.)
5. Patent 2431120 (RF). *Rastrovyyi priemnik infrakrasnogo izobrazheniya s vnutrennim usileniem* [Raster–type thermal detector with intrinsic gain]. G. I. Brjuhnevich, L. S. Vilenchik, B. G. Goncharenko, S. M. Zorin, V. D. Salov, 2011. (In Russ.)
6. Ignatov S. K. *Kvantovo–khimicheskoe modelirovanie molekulyarnoi struktury, fiziko–khimicheskikh svoystv i reaktivnoi sposobnosti*. Ch. 2. Optimizatsiya molekulyarnoi geometrii i raschet fiziko–khimicheskikh svoystv [Quantum chemical simulation for molecular structure, physicochemical properties and reaction capacity]. Nizhny Novgorod, 2010. 80 p. (In Russ.)
7. Golovacheva A. Y., Romanov A. N., Sulimov V. B. *Ab initio* calculation of torsion and inversion barriers of the amino group in aminopyrimidines. *J. Phys. Chem. A*. 2005, vol. 109, no. 14, pp. 3244–3249.
8. Patent 2345439 (RF). *Sposob izgotovleniya piroelektricheskogo elektronno–opticheskogo preobrazovatelya izobrazheniya i vysokovakuumnaya ustanovka, realizuyushchaya etot sposob* [A method of producing an pyroelectric thermal image transducer and high–vacuum technology equipment for its implementation]. B. G. Goncharenko, G. I. Brjuhnevich, L. S. Vilenchik, V. D. Salov, S. M. Zorin, G. A. Varaksin, S. Yu. Kartashov, 2009. (In Russ.)
9. Gridunova G. V., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Chayanov B. A. Molecular and crystalline diphenyl–2,2',4,4'–tetraamine structure at a temperature of –120°C. *Kristallografiya = Crystallography Reports*, 1983, vol. 28, no. 2, pp. 286–290. (In Russ.)
10. Bush A. A. *Piroelektricheskii effekt i ego primeneniya (uchebnoe posobie)* [Pyroelectric effect and its applications]. Moscow: MGIREA, 2005. 212 p. (In Russ.)
11. Tetsuo Asaji, Alarich Weiss. Pyroelectricity of Molecular Crystals: Benzene Derivatives. *Z. Naturforsch.* 1985, bd. 40a, s. 567–754
12. Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. *Rentgenograficheskii i elektronno–opticheskii analiz* [X–ray and electron–optical analysis]. Moscow, MISiS, 1994. – 328 p. (In Russ.)
13. Pevtsov E. F., Sigov A. S., Maletov M. I., Svotina A. P. Physical characteristics complex measurements for ferroelectric thin films structures. *Tonkie plenki v optike i elektronike. Ch. 2: Sbornik dokladov 14–go Mezhdunarodnogo simpoziuma «Tonkie plenki v optike i elektronike»*. Kharkov (Ukraine), 2002. Pp. 166–170. (In Russ.)
14. Aleksandrov S. E., Gavrilov G. A., Kapralov A. A., Smirnova E. P., Sotnikova G. Yu., Sotnikov A. V. Relaxer ferroelectrics as promising materials for IR detectors. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki = Journal of Applied Physics*. 2004, vol. 74, no. 9, pp. 72–76. (In Russ.)
15. Edwards M., Guggilla P., Corda J., Egariyev S. Measurement of the dielectric, conductance, and pyroelectric properties of MWCNT: PVDF nanocomposite thin films for application in infrared technologies. *Proc. SPIE. Infrared Sensors, Devices, and Applications III*. 2013, vol. 8868, article no. 88680E. DOI: 10.1117/12.2023097.
16. Batra A. K., Edwards M. E., Guggilla P., Aggarwal M. D., Lal R. B. Pyroelectric properties of PVDF: MWCNT nanocomposite film for uncooled infrared detectors and medical applications. *Integrated Ferroelectrics*. 2014, vol. 158, no. 1, pp. 98–107. DOI: 10.1080/10584587.2014.957559
17. Batra A. K., Aggarwal M. D. *Pyroelectric Materials: Infrared Detectors, Particle Accelerators, and Energy Harvesters*. Bellingham (Washington, USA): SPIE Press, 2013. 202 p.

Received July 2, 2015