ISSN 1561-5405 (print)
ISSN 2587-9960 (online)
DOI: 10.24151/1561-5405

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Электроника

PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES. ELECTRONICS

Том 28
№ 1
январь – февраль

Vol. 28
No. 1
January – February

2023

Дорогие читатели!

Сердечно поздравляю вас с Новым годом! Желаю здоровья, сил и вдохновения для реализации самых смелых идей и проектов!

За прошедший 2022 год мы выпустили 6 номеров журнала «Известия вузов. Электроника»: надеюсь, что с его помощью вы получили новую и нужную информацию о значимых научных исследованиях и достижениях в области электроники. Содержание журнала, как и прежде, включало в себя не только научные статьи, но и расширенные пресс- и пост-релизы о российских и международных конференциях, в которых принимали участие наши авторы и читатели. Продолжилась работа по оцифровке архива номеров журналов для открытого доступа в сети Интернет. Значимым событием ушедшего года стало включение журнала «Известия вузов. Электроника» во вторую категорию (К2) официального списка научных журналов, публикации в которых обязательны для защиты диссертаций.

В наступившем 2023 году, который указом президента Российской Федерации объявлен Годом педагога и наставника, редакция приглашает к более активному сотрудничеству не только вузовских ученых, но и наставников от научных организаций и предприятий промышленности. Уверен, что такое сотрудничество обогатит информационную палитру нашего журнала и будет способствовать воспитанию нового поколения деятельных и успешных ученых, готовых трудиться на благо российской науки!

Главный редактор
академик РАН *Ю. А. Чаплыгин*



ISSN 1561-5405 (print), 2587-9960 (online)
DOI: 10.24151/1561-5405



Известия высших учебных заведений.

ЭЛЕКТРОНИКА

Том 28, № 1, 2023
январь – февраль

Научно-технический журнал
Издается с 1996 г.
Выходит 6 раз в год

Учредитель и издатель: ***Национальный исследовательский университет «МИЭТ»***

Главный редактор: ***Чаплыгин Юрий Александрович*** – академик РАН, д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-7505-5175

Редакционная коллегия:

Гаврилов Сергей Александрович – заместитель главного редактора, д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-2967-272X
Бахтин Александр Александрович – канд.т.н., доц., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-1107-0878
Беневоленский Сергей Борисович – д.т.н., проф., ФГБНУ «Научно-исследовательский институт – Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы» (Москва, Россия), ORCID: 0000-0003-3177-9136
Беспалов Владимир Александрович – чл.-корр. РАН, д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия)
Боргардт Николай Иванович – д.физ.-мат.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0001-8015-7603
Гаврилов Сергей Витальевич – д.т.н., проф., Институт проблем проектирования в микроэлектронике РАН (Москва, Россия), ORCID: 0000-0003-0566-4482
Гагарина Лариса Геннадьевна – д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0001-7591-9175
Гапоненко Сергей Васильевич – акад. НАН Беларуси, д.физ.-мат.н., проф., Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований (Минск, Беларусь), ORCID: 0000-0003-3774-5471
Горбацевич Александр Алексеевич – акад. РАН, д.физ.-мат.н., проф., Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-1950-356X
Душкин Александр Викторович – д.т.н., доц., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-8078-8971
Коноплёв Борис Георгиевич – д.т.н., проф., Южный федеральный университет (Таганрог, Россия), ORCID: 0000-0003-3105-029X
Коркишко Юрий Николаевич – д.физ.-мат.н., проф., НПК «Оптолинк» (Москва, Россия)
Королёв Михаил Александрович – д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0003-3043-1293
Красников Геннадий Яковлевич – акад. РАН, д.т.н., проф., АО «НИИМЭ» (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-2441-7455
Лабунов Владимир Архипович – акад. НАН Беларуси, иностранный член РАН, д.т.н., проф., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Беларусь), ORCID: 0000-0002-3494-4881
Меликян Вазген Шаваршович – чл.-корр. НАН Армении, д.т.н., проф., ЗАО «Синопсис Армения» (Ереван, Армения), ORCID: 0000-0002-1667-6860
Неволин Владимир Кириллович – д.физ.-мат.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0003-4348-0377
Неволин Владимир Николаевич – д.физ.-мат.н., проф., Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (Москва, Россия)

© «Известия вузов. Электроника», 2023
© МИЭТ, 2023

Переверзев Алексей Леонидович – д.т.н., доц., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-5834-5138
Петросянц Константин Орестович – д.т.н., проф., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (Москва, Россия), ORCID: 0000-0001-7969-4786
Сазонов Андрей Юрьевич – PhD, проф., Университет Ватерлоо (Канада), ORCID: 0000-0003-0974-1262
Сауров Александр Николаевич – акад. РАН, д.т.н., проф., Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (Москва, Россия), ORCID: 0000-0001-7368-5977
Светухин Вячеслав Викторович – чл.-корр. РАН, д.физ.-мат.н., проф., НПК «Технологический центр» (Москва, Россия), ORCID: 0000-0003-0831-9254
Селищев Сергей Васильевич – д.физ.-мат.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-5589-7068
Сигов Александр Сергеевич – акад. РАН, д.физ.-мат.н., проф., МИРЭА – Российский технологический университет (Москва, Россия), ORCID: 0000-0003-2017-9186
Сидоренко Анатолий Сергеевич – акад. АН Молдовы, д.физ.-мат.н., проф., Орловский государственный университет им. А. С. Тургенева (Орёл, Россия), ORCID: 0000-0001-7433-4140
Телец Виталий Арсеньевич – д.т.н., проф., Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (Москва, Россия), ORCID: 0000-0003-4944-676X
Тимошенков Сергей Петрович – д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0001-5411-1804
Хорев Анатолий Анатольевич – д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия), ORCID: 0000-0001-9074-385X
Юриш Сергей Юрьевич – канд.т.н., IFSA Publishing, S.L. (Барселона, Испания), ORCID: 0000-0002-1433-260X

Заведующая редакцией *И. М. Доронина*
Редактор *А. В. Тихонова*
Корректор *И. В. Проскурякова*
Верстка *А. Ю. Рыжков, С. Ю. Рыжков*

Адрес редакции: 124498, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1, МИЭТ.
Тел.: 8-499-734-6205
E-mail: magazine@miee.ru
http://ivuz-e.ru

Адрес издателя: 124498, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1, МИЭТ.

Адрес полиграфического предприятия: 124498, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1, МИЭТ.

Подписано в печать 14.02.2023. Формат бумаги 60×84 1/8. Цифровая печать.
Объем 16,74 усл.печ.л., 15,448 уч.-изд.л. Тираж 130 экз. Заказ № 21. Свободная цена.
Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-72307 от 01.02.2018.

Включен ВАК в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук по следующим группам специальностей:

2.2.2. Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств
2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды
2.3.1. Системный анализ, управление и обработка информации
2.3.3. Автоматизация и управление технологическими процессами и производствами
2.3.5. Математическое и программное обеспечение вычислительных систем, комплексов и компьютерных сетей

Включен в Russian Science Citation Index на платформе Web of Science.
Включен в Российский индекс научного цитирования и в Рейтинг Science Index.
Является членом Crossref.

Плата за публикацию статей не взимается.

Подписной индекс в каталоге «Пресса России» ООО «Агентство «Книга-Сервис» – 38934.
Подписной индекс в каталоге «Периодические издания. Газеты и журналы» ООО «Урал-Пресс Округ» – 47570.

http://ivuz-e.ru
DOI: 10.24151/1561-5405
ISSN 1561-5405 (print)
ISSN 2587-9960 (online)

СОДЕРЖАНИЕ

Материалы электроники

Силаков Г. О., Лазоркина Е. Н., Гаврилов С. А., Воловликова О. В., Железнякова А. В., Дудин А. А. Исследование реакционной способности структуры por-Si/Pd по отношению к парам этанола 7

Дронова Д. А., Дронов А. А. Исследование электрохимических свойств анода натрий-ионного аккумулятора на основе нанотрубчатого анодного TiO_2 17

Дмитриев В. К., Ильичёв Э. А., Кирпиленко Г. Г., Петрухин Г. Н., Рычков Г. С., Фролов В. Д. Характеристики и области возможных применений аморфных кремний-углеродных и металл-кремний-углеродных пленок. Обзор 24

Технологические процессы и маршруты

Gromov D. G., Dubkov S. V., Savitskiy A. I., Gavrilov S. A. Features of the nanoparticles and binary nanoalloys formation during thermal evaporation and condensation on an inert surface in vacuum
(***Громов Д. Г., Дубков С. В., Савицкий А. И., Гаврилов С. А.*** Особенности формирования наночастиц и бинарных наносплавов при термическом испарении и конденсации на инертной поверхности в вакууме) 49

Алексеев А. В., Переверзева С. Ю., Рязанов Р. М., Громов Д. Г. Особенности получения композитного электродного материала суперконденсатора УНТ/$RuO_2 \cdot xH_2O$ методом электрофоретического соосаждения 59

Элементы интегральной электроники

Белов Е. Н., Королёв М. А. Исследование влияния электрического переходного процесса на результаты измерения теплового сопротивления ИС косвенным методом на основе термочувствительного параметра 79

Якунина Н. В., Некрасов Н. П., Неволин В. К., Бобринецкий И. И. Переключение проводимости в латеральных каналах на основе максенов $Ti_3C_2T_x$ 88

Интегральные радиоэлектронные устройства

Дворников О. В., Чеховский В. А., Прокопенко Н. Н., Галкин Я. Д., Кунц А. В., Чумаков В. Е. Быстродействующие широкополосные операционные усилители на базовом матричном кристалле 96

Информационно-коммуникационные технологии

Ефанов Д. В., Зуева М. В. Коды с суммированием с сериями перестановок весов между информационными векторами для систем технического диагностирования 112

Сотников А. В., Шипатов Е. А., Шипатов А. В. Алгоритм выделения объектов на изображениях на основе слияния суперпикселей 129

Конференции

Гагарина Л. Г. Об итогах III Научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы информатизации в цифровой экономике и научных исследованиях – 2022» 140

XXX Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Микроэлектроника и информатика – 2023» с международным участием 142

К сведению авторов 143

ISSN 1561-5405 (print), 2587-9960 (online)
DOI: 10.24151/1561-5405



Proceedings of Universities.
ELECTRONICS
Volume 28, No. 1, 2023
January – February
The scientifical and technical journal
Published since 1996
Published 6 times per year

Founder and Publisher: ***National Research University of Electronic Technology***

Editor-in-Chief: ***Yury A. Chaplygin*** – Acad. RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0002-7505-5175

Editorial Board:

Sergey A. Gavrilov – Deputy Editor-in-Chief, Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0002-2967-272X
Aleksandr A. Bakhtin – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0002-1107-0878
Sergey B. Benevolensky – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Scientific Research Institute – Federal Research Centre for Projects Evaluation and Consulting Services (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0003-3177-9136
Vladimir A. Bespalov – Cor. Mem. RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia)
Nikolay I. Borgardt – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0001-8015-7603
Alexandr V. Dushkin – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0002-8078-8971
Larisa G. Gagarina – Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0001-7591-9175
Sergey V. Gaponenko – Acad. NAS of Belarus, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Minsk, Belarus), ORCID: 0000-0003-3774-5471
Sergey V. Gavrilov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Institute for Design Problems in Microelectronics of RAS (Moscow, Russian), ORCID: 0000-0003-0566-4482
Aleksandr A. Gorbatsevich – Acad. RAS, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0002-1950-356X
Anatoly A. Horev – Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0001-9074-385X
Boris G. Konoplev – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Southern Federal University (Taganrog, Russia), ORCID: 0000-0003-3105-029X
Yury N. Korkishko – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Optolink LLC (Moscow, Russia)
Mikhail A. Korolev – Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0003-3043-1293
Gennady Y. Krasnikov – Acad. RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "NIIME" (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0002-2441-7455
Vladimir A. Labunov – Acad. NAS of Belarus, Foreign member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Belarus), ORCID: 0000-0002-3494-4881
Vazgen S. Melikyan – Cor. Mem. NAS of Armenia, Dr. Sci. (Eng.), Prof., CJSC Company "Synopsys Armenia" (Yerevan, Armenia), ORCID: 0000-0002-1667-6860

© "Proceedings of Universities. Electronics", 2023
© MIET, 2023

Vladimir K. Nevolin – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0003-4348-0377
Vladimir N. Nevolin – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow, Russia)
Aleksey L. Pereverzev – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0002-5834-5138
Konstantin O. Petrosyants – Dr. Sci. (Eng.), Prof., National Research University Higher School of Economics (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0001-7969-4786
Aleksandr N. Saurov – Acad. RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the RAS (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0001-7368-5977
Andrey Y. Sazonov – PhD, Prof., University of Waterloo (Canada), ORCID: 0000-0003-0974-1262
Sergey V. Selishchev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0002-5589-7068
Anatolie S. Sidorenko – Acad. AS of Moldova, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Orel State University named after I. S. Turgenev (Orel, Russia), ORCID: 0000-0001-7433-4140
Aleksandr S. Sigov – Acad. RAS, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., MIREA – Russian Technological University (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0003-2017-9186
Vyacheslav V. Svetukhin – Cor. Mem. RAS, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., SMC "Technological Centre" (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0003-0831-9254
Vitaly A. Telets – Dr. Sci. (Eng.), Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0003-4944-676X
Sergey P. Timoshenkov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia), ORCID: 0000-0001-5411-1804
Sergey Yu. Yurish – Cand. Sci. (Eng.), IFSA Publishing, S.L. (Barcelona, Spain), ORCID: 0000-0002-1433-260X

Head of editorial staff ***Doronina I. M.***
Chief editors ***Tikhonova A. V., Proskuryakova I. V.***
Make-up ***Ryzhkov S. Yu., Ryzhkov A. Yu.***

Editorial Board's address: 124498, Russia, Moscow, Zelenograd, Bld. 1, Shokin Square, MIET, editorial office of the Journal "Proceedings of Universities. Electronics".
Tel.: +7-499-734-62-05
E-mail: magazine@miee.ru
http://ivuz-e.ru

Publisher's and printery addresses: 124498, Russia, Moscow, Zelenograd, Bld. 1, Shokin Square, MIET.

Signed to print 14.02.2023. Sheet size 60×84 1/8. Digital printing. Conventional printed sheets 16,74. Number of copies 130. Order no. 21. Free price.
The media registration certificate ПИ № ФС 77-72307 of 01.02.2018.

The journal is included into the List of reviewed scientific publications, in which the main scientific results of thesis for candidate of science and doctor degrees must be published for the following groups of specialties:

2.2.2. Electronic component base of micro- and nanoelectronics, quantum devices
2.2.8. Material, product, substance and natural environment control and diagnostic techniques and devices
2.3.1. System analysis, information handling and processing
2.3.3. Process industries automation and control
2.3.5. Mathware and software for computer systems, complexes and networks

The journal is included into the Russian Science Citation Index on the Web of Science basis.

The journal is included into the Russian index of scientific citing and into the Rating Science Index.

Is the member of Crossref.

The fee for the publication of articles is not charged.

The subscription index in catalogue "Russian Press" LLC "Agency "Book-Service" – 38934.
The subscription index in catalogue "Periodicals. Newspapers and magazines" LLC "Ural-Press Okrug" – 47570.

http://ivuz-e.ru
DOI: 10.24151/1561-5405

ISSN 1561-5405 (print)
ISSN 2587-9960 (online)

CONTENTS

Electronics materials

Silakov G. O., Lazorkina E. N., Gavrilov S. A., Volovlikova O. V., Zheleznyakova A. V., Dudin A. A. Investigation of the reactive capability of the por-Si/Pd structure to the ethanol vapors 7

Dronova D. A., Dronov A. A. Investigation of electrochemical properties of the anode of Na-ion battery based on nanotubular anodic TiO_2 17

Dmitriev V. K., Il'ichev E. A., Kirpilenko G. G., Petrukhin G. N., Rychkov G. S. , Frolov V. D. Characteristics of amorphous silicon-carbon and metal-silicon-carbon films, areas of possible applications. Review 24

Technological processes and routes

Gromov D. G., Dubkov S. V., Savitskiy A. I., Gavrilov S. A. Features of the nanoparticles and binary nanoalloys formation during thermal evaporation and condensation on an inert surface in vacuum 49

Alekseyev A. V., Pereverzeva S. Yu., Ryazanov R. M., Gromov D. G. Features of supercapacitor composite electrode material CNT/$RuO_2 \cdot xH_2O$ preparation via electrophoretic co-deposition 59

Integrated electronics elements

Belov E. N., Korolev M. A. Investigation of an electrical transient process effect on the results of measuring the thermal resistance of IC by an indirect method based on a thermally sensitive parameter 79

Yakunina N. V., Nekrasov N. P., Nevolin V. K., Bobrinetskiy I. I. Conductivity switching in lateral channels based on MXene $Ti_3C_2T_x$ 88

Integrated radioelectronic devices

Dvornikov O. V., Tchekhovsky V. A., Prokopenko N. N., Galkin Ya. D., Kunts A. V., Chumakov V. E. A high-speed broadband operational amplifiers on a master slice array 96

Information-communication technologies

Efanov D. V., Zueva M. V. Sum codes with a series of weights permutations between data vectors for technical diagnostics systems 112

Sotnikov A. V., Shipatov E. A., Shipatov A. V. An algorithm for object extraction in images based on superpixel fusion 129

Conferences

Gagarina L. G. On the results of the 3rd Scientific and Practical Conference with International Participation "Actual Problems of Informatization in the Digital Economy and Scientific Research – 2022" 140

30th All-Russian Interuniversity Scientific and Technical Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists with International Participation "Microelectronics and Informatics – 2023" 142

Instructions for authors 143

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОНИКИ
ELECTRONICS MATERIALS

Научная статья
УДК [539.211:546.28]:62-405.8
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-7-16

Исследование реакционной способности структуры por-Si/Pd по отношению к парам этанола

Г. О. Силаков[1], Е. Н. Лазоркина[1], С. А. Гаврилов[1], О. В. Воловликова[1], А. В. Железнякова[1], А. А. Дудин[2]

[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия
[2]Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, г. Москва, Россия

silakov@zntc.ru

Аннотация. На сегодняшний день наиболее используемым типом сенсоров паров этанола являются резистивные газовые сенсоры на основе полупроводников. Применение в качестве чувствительной структуры пористого кремния, например por-Si/Pd, сформированной металл-стимулированным травлением, позволяет формировать чувствительный элемент и электронную обвязку в едином технологическом процессе. В работе показана возможность формирования резистивных газовых сенсоров методом металл-стимулированного химического травления кремния. Сформированы экспериментальные образцы на основе пористого кремния *p*- и *n*-типа проводимости. Представлено эмпирическое объяснение механизма чувствительности к этанолу исследуемых структур. Показана возможность формирования чувствительной структуры и электронной обвязки в едином технологическом процессе.

Ключевые слова: пористый кремний, металл-стимулированное химическое травление, резистивные газовые сенсоры

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-32-90193).

Для цитирования: Исследование реакционной способности структуры por-Si/Pd по отношению к парам этанола / Г. О. Силаков, Е. Н. Лазоркина, С. А. Гаврилов и др. // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 7–16. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-7-16

© Г. О. Силаков, Е. Н. Лазоркина, С. А. Гаврилов, О. В. Воловликова, А. В. Железнякова, А. А. Дудин, 2023

Original article

Investigation of the reactive capability of the por-Si/Pd structure to the ethanol vapors

G. O. Silakov[1], E. N. Lazorkina[1], S. A. Gavrilov[1], O. V. Volovlikova[1], A. V. Zheleznyakova[1], A. A. Dudin[2]

[1]National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia
[2]Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

silakov@zntc.ru

Abstract. Today, the most widely used type of ethanol vapor sensors are resistive gas sensors based on semiconductors. The use of a porous silicon, e. g. por-Si/Pd, formed by metal-stimulated etching, as sensitive structure allows the formation of a sensitive element and an electronic binding in a single technological process. In this work, the possibility of forming resistive gas sensors by metal-stimulated chemical etching of silicon is shown. Experimental samples based on porous silicon of *p* and *n* type of conductivity have been formed. An empirical explanation of the mechanism of the studied structures' sensitivity to ethanol is presented. The possibility of forming a sensitive structure and electronic binding in a single technological process is shown.

Keywords: porous silicon, metal-stimulated chemical etching, resistive gas sensors

Funding: the work has been supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-32-90193).

For citation: Silakov G. O., Lazorkina E. N., Gavrilov S. A., Volovlikova O. V., Zheleznyakova A. V., Dudin A. A. Investigation of the reactive capability of the por-Si/Pd structure to the ethanol vapors. *Proc. Univ. Electronics*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 7–16. https://doi.org/ 10.24151/1561-5405-2023-28-1-7-16

Введение. В настоящее время детектирование паров этанола C_2H_5OH является актуальной исследовательской задачей. Как правило, для контроля паров этанола используют резистивные газовые сенсоры на основе полупроводников [1–3], которые характеризуются высокой чувствительностью, стабильностью, простотой интеграции в электронные устройства, низким энергопотреблением [4], а также имеют низкую стоимость. Разработка методики формирования чувствительной структуры с использованием стандартной кремниевой технологии позволит создать интегральный газовый сенсор с возможностью формирования чувствительного элемента и электронной схемы обработки сигнала в едином технологическом процессе.

В работах [5–9] рассмотрены сенсоры на основе пористого кремния (por-Si), сформированного электрохимическим методом. Внедрение в полупроводниковую матрицу наночастиц палладия приводит к эффекту усиления чувствительности сенсорной структуры [10]. Функционализация por-Si металлическими частицами может быть осуществлена различными способами. Например, при формировании por-Si с последующим осаждением частиц (por-Si/Me) [11–13] сначала методом анодного электрохимического травления изготавливают пористый слой. Затем с использованием растворов солей бла-

городных металлов методом катодного осаждения помещают металлические наночастицы на дно пор. Однако такой способ формирования структур por-Si/Me требует внешнего источника тока. Вследствие этого возникает проблема однородного токоподвода к формируемой поверхности пористого слоя. Кроме того, область формирования пористого слоя ограничена геометрическими размерами используемых электрохимических ячеек, также ограничены возможности групповой обработки пластин [11].

Альтернатива двухступенчатому формированию структуры por-Si/Me – металл-стимулированное химическое травление (Metal Assisted Chemical Etching, MACE) с благородными металлами (Ag, Au, Pd). В этом случае наночастицы металла выступают в роли катода по отношению к кремниевой подложке [14], а также остаются на стенках и дне пор [15]. В итоге сокращается число технологических операций. Данный метод позволяет формировать кремниевые структуры с широким спектром геометрических параметров (нити, мезо- и макропористый кремний) [15], а также одновременно обрабатывать большое количество пластин.

Цель настоящей работы – получение структур por-Si/Pd методом MACE для формирования чувствительного слоя резистивного газового сенсора, установление механизма детектирования этанола, а также исследование чувствительности таких структур.

Методика эксперимента. Для разработки высокочувствительного слоя газового сенсора на основе por-Si, функционализированного благородными металлами, необходимо понимать механизм взаимодействия паров этанола с сенсорным слоем [16]. Сначала молекулы кислорода из воздуха хемосорбируются на поверхности полупроводника. Хемосорбированный кислород оттягивает на себя электронную плотность, что приводит к образованию анионов кислорода. Таким образом формируется ионный слой вдоль поверхности полупроводника. Далее при взаимодействии молекул этанола с ионным слоем происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой электроны инжектируются в полупроводник. Это приводит к уменьшению сопротивления структуры.

Анион кислорода имеет три формы: O_2^-, O^- и O^{2-}. При низких рабочих температурах (менее 150 °C) преобладает форма O_2^-. Уравнения реакции на поверхности полупроводника имеют вид

$$O_2\,(\text{газ}) \rightarrow O_2\,(\text{адс.});$$

$$O_2\,(\text{адс.}) + 2e^- \rightarrow O_2^-\,(\text{адс.});$$

$$7O_2^-\,(\text{адс.}) + C_2H_5OH \rightarrow 2H_2O + 3CO_2 + 14e^-.$$

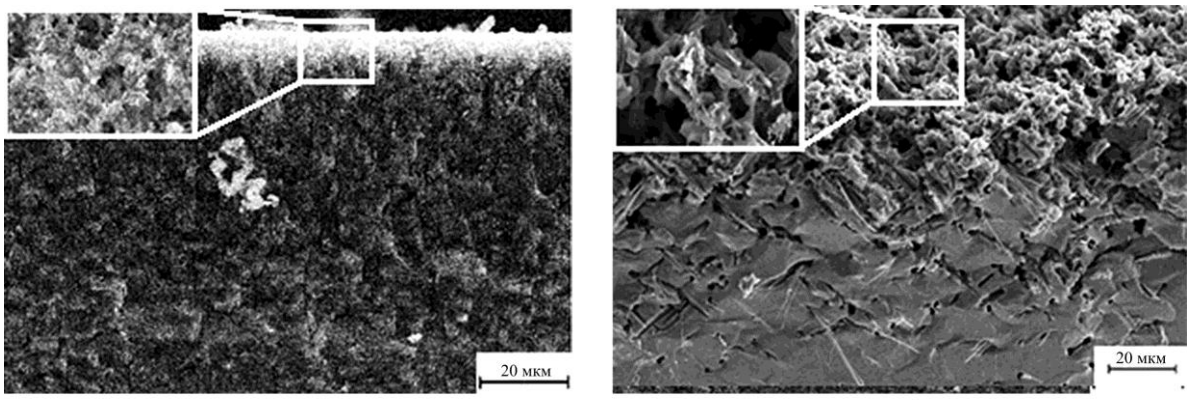
В работе [17] показано, что структура por-Si/Pd имеет свойство электроокисления водных растворов этанола. Поэтому для структуры por-Si/Pd возможен еще один механизм – электроокисление адсорбированных молекул этанола в приповерхностном слое атмосферной влаги на наночастицах палладия.

Для проведения эксперимента структуры por-Si/Pd формировали на кремнии марки КДБ-0,01 и КЭС-0,01. Ориентация поверхности пластины монокристаллического кремния: (100) для *p*-типа и (001) для *n*-типа проводимости. На поверхность пластин, предварительно обработанных в перекисно-аммиачном растворе и 40%-ном растворе HF, наносили частицы палладия. Пластину погружали в водный раствор 0,5 г/л $PdCl_2$ и 20 мл/л HCl на 30 мин при температуре 25 °C для равномерного нанесения сплошной пленки палладия. Наноструктурированные слои формировали в растворе

HF (40 %):H_2O_2 (30 %):H_2O (25/10/4 в объеме). Для образца *p*-por-Si/Pd длительность формирования составила 60 мин, для образца *n*-por-Si/Pd – 120 мин.

Электрический контакт к образцу обеспечивали с помощью тонкой медной проволоки и токопроводящего клея. Измерения ВАХ проводили на установке Autolab PGSTAT302N в циклическом режиме. Частота измерений составила 3 Гц. ВАХ структур пористый кремний / металл измеряли в интервале напряжений 0–3 В при значениях тока 0–5 мА. Исследования ВАХ проводили на воздухе, в парах этанола (95 %) и в парах воды при комнатной температуре в герметичном боксе объемом $4{,}5\cdot10^{-3}$ м^3. В боксе находились одновременно исследуемый образец и сосуд с испаряющейся жидкостью (объем жидкости 10 мл, площадь поверхности испарения 2 см^2). Образцы в боксе освещали галогеновой лампой (JCDR 50W). Концентрацию этанола рассчитывали с использованием ПО Smath Studio. Сначала измеряли скорость испарения этанола при заданных условиях. Она составила $5{,}3\cdot10^{-3}$ г/мин. Затем, зная плотность и массу испарившегося за время измерений этанола, а также объем бокса, рассчитывали концентрацию. Она составила $6{,}5\cdot10^5$ ppm. Морфологию образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Helios NanoLab 650. Обработку результатов проводили с применением свободно распространяемого ПО Fiji.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения сформированных структур. Данные, полученные в результате анализа РЭМ-изображений, приведены в таблице. Анализируя РЭМ-изображения поверхности сформированных образцов, рассчитывали преобладающий диаметр пор, а также количество пор на единицу площади поверхности образца (плотность пор).



а ***б***

Рис. 1. РЭМ-изображения образцов por-Si/Pd, сформированных на подложке *p*-типа (*а*) и *n*-типа (*б*) проводимости (белым выделена часть морфологии в масштабе 5 мкм)
Fig. 1. SEM image of por-Si/Pd samples, formed on a *p* (*a*) and *n* (*b*) type of substrate conductivity (a part of the morphology on a scale of 5 μm is highlighted in white)

Морфология образцов
Morphology of samples

Параметр	*p*-por-Si/Pd	*n*-por-Si/Pd
Толщина структурированного слоя, мкм	70±5	25±5
Преобладающий диаметр пор, мкм	0,15	0,77
Плотность пор, шт./мкм^2	22	18

Установлено, что при формировании структур *p*-por-Si/Pd методом MACE образуется большее число пор меньшего диаметра по сравнению с *n*-por-Si/Pd. Известно [18], что скорость роста пор в глубь подложки в образце *p*-типа выше вследствие того, что скорость процесса MACE зависит от концентрации дырок на границе металл / полупроводник. Для образца *n*-por-Si/Pd скорость растворения уже сформированных пор выше скорости роста пор в глубь подложки. Это приводит к тому, что толщина пористого слоя в образце *n*-типа значительно ниже. В то же время в образце *n*-типа несколько пор, растравливаясь в области вершины, могут объединяться в одну. Этим объясняется больший преобладающий диаметр пор по сравнению с образцом *p*-типа. В результате измерений $I(t)$ при $U = 2$ В в течение длительного времени (более 30 мин) установлено, что под действием внешнего поля не происходит роста или падения тока, обусловленного возможным окислением слоя пористого кремния.

Поскольку для резистивных газовых сенсоров основным измеряемым параметром является сопротивление, удобнее анализировать не ВАХ, а общее сопротивление структуры $R_{общ}$, рассчитанное по закону Ома через ВАХ. На рис. 2 представлены зависимости, полученные в результате анализа ВАХ образцов, в полулогарифмическом масштабе.

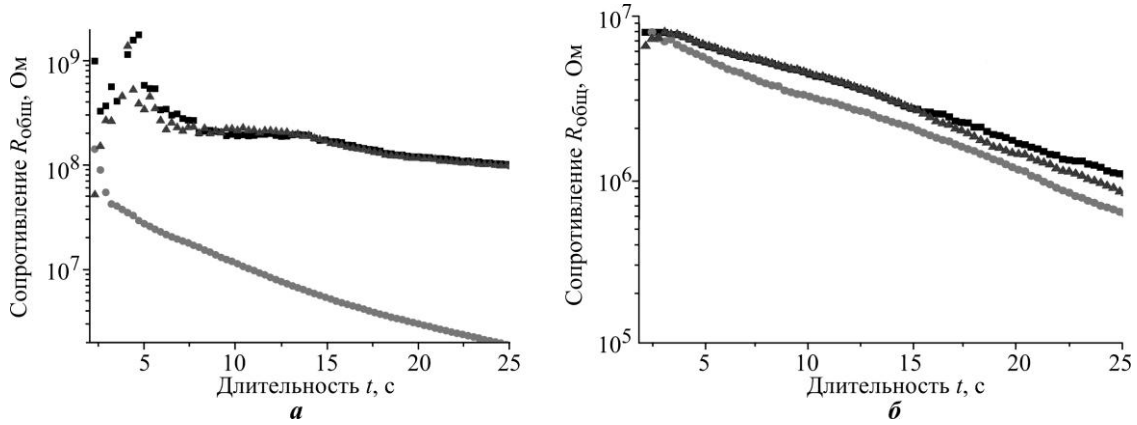


Рис. 2. Зависимости $R_{общ}(t)$ для образцов, сформированных на подложке *p*-типа (*а*) и *n*-типа (*б*) проводимости (■ – воздух; ● – этанол; ▲ – вода)

Fig. 2. Dependences $R_{общ}(t)$ for a samples formed on a substrate of *p* type conductivity (*a*) and *n* type conductivity (*b*) (■ – air; ● – C_2H_5OH; ▲ – H_2O)

Из полученных данных следует, что для исследуемых структур наблюдается отклик на пары этанола. Сопротивление структуры в парах этанола снижается по сравнению с сопротивлением структуры на воздухе. Установлено, что для структур, сформированных на кремнии *n*-типа, значение общего сопротивления $R_{общ}$ на порядок меньше, чем для структур, сформированных на кремнии *p*-типа. ВАХ характеризуются воспроизводимостью – после десорбции продуктов с поверхности пористого слоя повторные измерения показывают аналогичные значения ВАХ.

Полупроводниковые резистивные газовые сенсоры можно описать в виде эквивалентной схемы [19] с двумя параллельными резисторами, представляющими собой пористый слой $R_{п.с}$ и монокристаллическую подложку $R_{м.п}$. Протекающий через слой $R_{м.п}$ ток неизменен, тогда как ток через слой $R_{п.с}$ изменяется при контакте пористого слоя с исследуемыми газами. В этом случае монокристаллическая подложка является ограничивающим фактором для чувствительности таких структур. Изменение тока через пористый слой может быть зафиксировано вследствие взаимодействия с исследуемыми газами как полупроводника, так и металлических наночастиц. В результате химических реакций

газа с пористым слоем и металлическими наночастицами изменяется концентрация носителей заряда и конфигурация области пространственного заряда [20].

Таким образом, на основании существующих теоретических представлений и экспериментальных данных механизм чувствительности структур por-Si/Pd к парам этанола можно описать следующим образом:

– адсорбированная влага из воздуха создает тонкую пленку на поверхности por-Si/Pd;

– этанол и вода, содержащиеся в растворе, испаряются из емкости, молекулы этанола и воды хемосорбируются пористым слоем;

– происходит реакция электроокисления хемосорбированных молекул этанола на структуре por-Si/Pd:

для этанола [17]

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3OH \rightarrow^{2e} CH_x + CO \rightarrow^{8e} 2CO_2;$$

для воды [21]

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-.$$

В области контакта Pd/Si падающие фотоны поглощаются наночастицами палладия. При этом происходит возбуждение поверхностного плазмонного резонанса. Это приводит к инжекции электронов из палладия в зону проводимости кремния. Дефицит электронов на наночастицах палладия приводит к реакции электроокисления молекулы этанола. В результате частицы палладия возвращаются в стабильное состояние. В то же время кремний поглощает фотоны с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны. В итоге образуются электронно-дырочные пары, которые разделяются и мигрируют к границе раздела кремний / хемосорбированный этанол. На границе раздела также происходит электроокисление молекул этанола. Инжекция электронов в результате электроокисления этанола на наночастицах палладия и на границе раздела кремний / хемосорбированный этанол приводит к уменьшению сопротивления структуры. Фиксируются рост тока и снижение $R_{общ}$. Для *p*-por-Si/Pd наблюдаются значения $R_{общ}$ на порядок выше, чем для *n*-por-Si/Pd, в связи с рекомбинацией неосновных носителей заряда электронов, инжектированных в полупроводник [22].

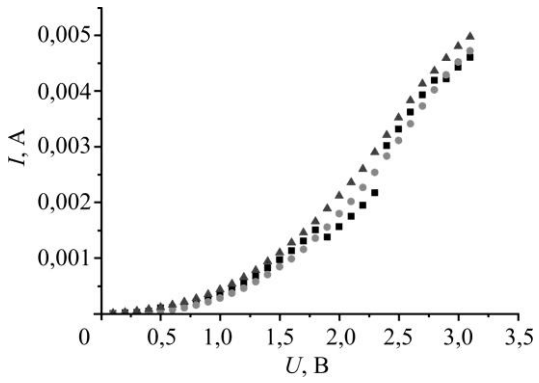


Рис. 3. Экспериментальные ВАХ: ■ – цикл 1; ● – цикл 2; ▲ – цикл 3

Fig. 3. Experimental current-voltage characteristics: ■ – cycle 1; ● – cycle 2; ▲ – cycle 3

Из анализа ВАХ установлено (рис. 3), что образцы малочувствительны к парам воды в связи с наличием пленки адсорбированной из воздуха влаги на поверхности пористой структуры. При измерениях на воздухе фактически проводится измерение электроокисления пленки адсорбированной влаги. Увеличение толщины этой пленки при измерении в парах воды не дает эффекта увеличения чувствительности структур, в связи с чем не наблюдается роста $R_{общ}$.

Один из основных параметров газовых сенсоров – чувствительность структуры к исследуемым газам, которая рассчитывается по формуле [10]

$$S_R = \left| \frac{R_г - R_в}{R_в} \right|,$$

где $R_в$ – значение сопротивления на воздухе; $R_г$ – значение сопротивления в исследуемом газе.

В исследованном диапазоне напряжений максимальные значения S_R наблюдаются при напряжении в диапазоне U = 0,5...1,5 В. Получены следующие усредненные значения S_R пористого слоя к парам этанола и воды: для *p*-por-Si/Pd соответственно 0,95 и 0,06; для *n*-por-Si/Pd – соответственно 0,45 и 0,3.

Для газовых сенсоров важен такой параметр, как быстродействие. В ходе анализа полученных ВАХ установлено, что реакция структуры наблюдается начиная с 0,3 с. Для большей точности необходимо провести эксперимент с высокочастотным измерением ВАХ.

Заключение. Проведенные исследования показали, что для образца *n*-por-Si/Pd значения чувствительности пористого слоя S_R ниже, чем для образца *p*-por-Si/Pd. Это объясняется тем, что в связи с высоким уровнем легирования подложки (удельное сопротивление $R_{уд}$ = 0,01 Ом·см) инжекция дополнительных электронов не дает существенного увеличения проводимости. Полученные значения чувствительности к парам этанола сравнимы с имеющимися датчиками на основе оксида олова [23]. Однако согласно литературным данным рабочая температура достигает 300 °C, тогда как представленная в работе структура por-Si/Pd показывает сенсорные свойства при комнатной температуре.

Таким образом, структура por-Si/Pd, сформированная методом MACE, перспективна для использования в качестве резистивных сенсоров паров этанола.

Литература

1. Ethanol sensing properties and reduced sensor resistance using porous Nb_2O_5-TiO_2 n-n junction nanofibers / ***G. Li, X. Zhang, H. Lu et al.*** // Sensors and actuators B: Chemical. 2019. Vol. 283. P. 602–612. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.074

2. ***Boroujerdi R., Paul R.*** Introducing graphene–indium oxide electrochemical sensor for detecting ethanol in aqueous samples with CCD-RSM optimization // Chemosensors. 2022. Vol. 10. Iss. 2. Art. No. 42. https://doi.org/10.3390/chemosensors10020042

3. ***Wang C., Li R., Feng L., Xu J.*** The SnO_2/MXene composite ethanol sensor based on MEMS platform // Chemosensors. 2022. Vol. 10. Iss. 3. Art. No. 109. https://doi.org/10.3390/chemosensors10030109

4. ***Charishma A., Veena Devi Shastrimath V., Pinto R.*** An ethanol sensor review: Materials, techniques and performance // Sahyadri International Journal of Research. 2017. Vol. 3. Iss. 1. P. 37–46.

5. ***Barillaro G., Nannini A., Pieri F.*** APSFET: a new, porous silicon-based gas sensing device // Sensors and Actuators B: Chemical. 2003. Vol. 93. Iss. 1–3. P. 263–270. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00234-X

6. Observation of oxygen gas effect on porous silicon-based sensors / ***S. Khoshnevis, R. S. Dariani, M. E. Azim-Araghi et al.*** // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. Iss. 4. P. 2650–2654. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.044

7. ***Yousif A. A., Abed H. R., Alwan A. M.*** Different electrode configurations for NH_3 gas sensing based on macro porous silicon layer // Silicon. 2022. Vol. 14. P. 3269–3280. https://doi.org/10.1007/s12633-021-01058-8

8. Design and fabrication of hydrogen sulfide (H_2S) gas sensor using PtSi/porous *n*-Si Schottky diode / ***H. D. Fard, S. Khatami, N. Izadi et al.*** // Sens. Mater. 2013. Vol. 25. Iss. 5. P. 297–308.

9. ***Гаман В. И.*** Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография. Томск: Изд-во науч.-техн. литературы, 2012. 110 с.

10. ***Saha H.*** Porous silicon sensors – elusive and erudite // International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems. 2008. Vol. 1. Iss. 1. P. 34–56. https://doi.org/10.21307/ijssis-2017-277

11. Preparation of porous silicon by electrochemical etching methods and its morphological and optical properties / ***J. Xu, Sh. Liu, Y. Yang et al.*** // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. Vol. 14. Iss. 6. P. 5188–5199. https://doi.org/10.20964/2019.06.10

12. ***Kuntyi O., Zozulya G., Shepida M.*** Porous silicon formation by electrochemical etching // Advances in Materials Science and Engineering. 2022. Vol. 2022. Art. ID: 1482877. https://doi.org/10.1155/2022/1482877

13. ***Polisski S.*** Porous silicon / noble metal nanocomposites for catalytic applications: diss. for the PhD (Chem. and Mater. Sci.). Bath, 2010. 163 p.

14. Получение гидрофобного пористого кремния с помощью металл-стимулированного травления в присутствии Pd-катализатора / ***О. В. Воловликова, С. А. Гаврилов, Г. О. Силаков и др.*** // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 12. С. 1452–1462. https://doi.org/10.1134/S0424857019120181

15. Влияние температуры формирования на морфологию por-Si, получаемого методом Pd-стимулированного химического травления / ***Г. О. Силаков, О. В. Воловликова, С. А. Гаврилов и др.*** // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. № 8. С. 743–747. https://doi.org/10.21883/FTP.2020.08.49645.9356

16. ***Zeng W., Liu T., Wang Zh.*** UV light activation of TiO_2-doped SnO_2 thick film for sensing ethanol at room temperature // Materials Transactions. 2010. Vol. 51. Iss. 2. P. 243–245. https://doi.org/10.2320/matertrans.MC200904

17. Tailoring porous/filament silicon using the two-step Au-assisted chemical etching of p-type silicon for forming an ethanol electro-oxidation layer / ***O. Volovlikova, Yu. Shilyaeva, G. Silakov et al.*** // Nanotechnology. 2022. Vol. 33. No. 23. Art. No. 235302. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac56f6

18. ***Kolasinski K. W.*** The mechanism of galvanic/metal-assisted etching of silicon // Nanoscale Res. Lett. 2014. Vol. 9. Art. No. 432. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-432

19. ***Barsan N., Weimar U.*** Conduction model of metal oxide gas sensors // Journal of Electroceramics. 2001. Vol. 7. Iss. 3. P. 143–167. https://doi.org/10.1023/A:1014405811371

20. High sensitive NH_3 sensor based on electrochemically etched porous silicon / ***B. A. Khaniyev, Y. Sagidolda, K. K. Dikhanbayev et al.*** // Cogent Engineering. 2020. Vol. 7. Iss. 1. Art. No. 1810880. https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1810880

21. The mechanism of water oxidation: from electrolysis via homogeneous to biological catalysis / ***H. Dau, C. Limberg, T. Reier et al.*** // ChemCatChem. 2010. Vol. 2. P. 724–761. https://doi.org/10.1002/cctc.201000126

22. ***Lutz J., Schlangenotto H., Scheuermann U., De Doncker R.*** Semiconductor power devices: Physics, characteristics, reliability. Berlin; Heidelberg: Springer, 2011. XII, 536 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11125-9

23. Graphene-doped tin oxide nanofibers and nanoribbons as gas sensors to detect biomarkers of different diseases through the breath / ***C. Sánchez-Vicente, J. P. Santos, J. Lozano et al.*** // Sensors. 2020. Vol. 20. Iss. 24. Art. No. 7223. https://doi.org/10.3390/s20247223

Статья поступила в редакцию 25.08.2022 г.; одобрена после рецензирования 04.10.2022 г.;
принята к публикации 29.11.2022 г.

Информация об авторах

Силаков Геннадий Олегович – инженер Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), silakov@zntc.ru

Лазоркина Елена Николаевна – студентка Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), lena.lazorkina.00@mail.ru

Гаврилов Сергей Александрович – доктор технических наук, профессор, директор Института перспективных материалов и технологий, проректор по научной работе Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), pcfme@miee.ru

Воловликова Ольга Вениаминовна – кандидат технических наук, доцент Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), 5ilova87@gmail.com

Железнякова Анастасия Вячеславовна – кандидат технических наук, доцент кафедры материалов функциональной электроники Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), stushka@bk.ru

Дудин Александр Александрович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела разработок и исследований микро- и наносистем Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (Россия, 115487, г. Москва, ул. Нагатинская, 16А, корп. 1), dudin_aa@icloud.com

References

1. Li G., Zhang X., Lu H., Yan Ch., Chen K., Lu Hon., Gao J., Yang Zh., Zhu G., Wang Ch., He Z. Ethanol sensing properties and reduced sensor resistance using porous Nb_2O_5-TiO_2 n-n junction nanofibers. *Sensors and actuators B: Chemical,* 2019, vol. 283, pp. 602–612. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.074

2. Boroujerdi R., Paul R. Introducing graphene–indium oxide electrochemical sensor for detecting ethanol in aqueous samples with CCD-RSM optimization. *Chemosensors,* 2022, vol. 10, iss. 2, art. no. 42. https://doi.org/10.3390/chemosensors10020042

3. Wang C., Li R., Feng L., Xu J. The SnO_2/MXene composite ethanol sensor based on MEMS platform. *Chemosensors,* 2022, vol. 10, iss. 3, art. no. 109. https://doi.org/10.3390/chemosensors10030109

4. Charishma A., Veena Devi Shastrimath V., Pinto R. An ethanol sensor review: Materials, techniques and performance. *Sahyadri International Journal of Research,* 2017, vol. 3, iss. 1, pp. 37–46.

5. Barillaro G., Nannini A., Pieri F. APSFET: A new, porous silicon-based gas sensing device. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2003, vol. 93, iss. 1–3, pp. 263–270. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00234-X

6. Khoshnevis S., Dariani R. S., Azim-Araghi M. E., Bayindir Z., Robbie K. Observation of oxygen gas effect on porous silicon-based sensors. *Thin Solid Films,* 2006, vol. 515, iss. 4, pp. 2650–2654. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.044

7. Yousif A. A., Abed H. R., Alwan A. M. Different electrode configurations for NH_3 gas sensing based on macro porous silicon layer. *Silicon,* 2022, vol. 14, pp. 3269–3280. https://doi.org/10.1007/s12633-021-01058-8

8. Fard H. D., Khatami S., Izadi N., Koohsorkhi J., Rashidi A. Design and fabrication of hydrogen sulfide (H_2S) gas sensor using PtSi/porous *n*-Si Schottky diode. *Sens. Mater.,* 2013, vol. 25, iss. 5, pp. 297–308.

9. Gaman V. I. *Physics of semiconductor gas sensors,* monograph. Tomsk, Izd-vo nauch.-tekhn. literatury Publ., 2012. 110 p. (In Russian).

10. Saha H. Porous silicon sensors – elusive and erudite. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems,* 2008, vol. 1, iss. 1, pp. 34–56. https://doi.org/10.21307/ijssis-2017-277

11. Xu J., Liu Sh., Yang Y., Li J., Tian Ch., Guo L., Zhang Sh., Liu Y., Zhong Zh. Preparation of porous silicon by electrochemical etching methods and its morphological and optical properties. *Int. J. Electrochem. Sci.,* 2019, vol. 14, iss. 6, pp. 5188–5199. https://doi.org/10.20964/2019.06.10

12. Kuntyi O., Zozulya G., Shepida M. Porous silicon formation by electrochemical etching. *Advances in Materials Science and Engineering,* 2022, vol. 2022, art. ID: 1482877. https://doi.org/10.1155/2022/1482877

13. Polisski S. *Porous silicon / noble metal nanocomposites for catalytic applications,* diss. for the PhD (Chem. and Mater. Sci.). Bath, 2010. 163 p.

14. Volovlikova O. V., Gavrilov S. A., Silakov G. O., Zheleznyakova A. V., Dudin A. A. Preparation of hydrophobic porous silicon by metal-assisted etching with Pd-catalyst. *Russ. J. Electrochem.,* 2019, vol. 55, iss. 12, pp. 1186–1195. https://doi.org/10.1134/S1023193519120188

15. Silakov G. O., Volovlikova O. V., Gavrilov S. A., Zheleznyakova A. V., Dudin A. A. Influence of the formation temperature of the morphology of por-Si formed by Pd-assisted chemical etching. *Semiconductors,* 2020, vol. 54, iss. 8, pp. 890–894. https://doi.org/10.1134/S1063782620080229

16. Zeng W., Liu T., Wang Z. UV light activation of TiO_2-doped SnO_2 thick film for sensing ethanol at room temperature. *Materials Transactions,* 2010, vol. 51, iss. 2, pp. 243–245. https://doi.org/10.2320/matertrans.MC200904

17. Volovlikova O., Shilyaeva Yu., Silakov G., Fedorova Yu., Maniecki T., Gavrilov S. Tailoring porous/filament silicon using the two-step Au-assisted chemical etching of p-type silicon for forming an ethanol electro-oxidation layer. *Nanotechnology,* 2022, vol. 33, no. 23, art. no. 235302. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac56f6

18. Kolasinski K. W. The mechanism of galvanic/metal-assisted etching of silicon. *Nanoscale Res. Lett.,* 2014, vol. 9, art. no. 432. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-432

19. Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics,* 2001, vol. 7, iss. 3, pp. 143–167. https://doi.org/10.1023/A:1014405811371

20. Khaniyev B. A., Sagidolda Y., Dikhanbayev K. K., Tileu A. O., Ibraimov M. K. High sensitive NH_3 sensor based on electrochemically etched porous silicon. *Cogent Engineering,* 2020, vol. 7, iss. 1, art. no. 1810880. https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1810880

21. Dau H., Limberg C., Reier T., Risch M., Roggan S., Strasser P. The mechanism of water oxidation: from electrolysis via homogeneous to biological catalysis. *ChemCatChem,* 2010, vol. 2, pp. 724–761. https://doi.org/10.1002/cctc.201000126

22. Lutz J., Schlangenotto H., Scheuermann U., De Doncker R. *Semiconductor power devices: Physics, characteristics, reliability.* Berlin, Heidelberg, Springer, 2011. xii, 536 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11125-9

23. Sánchez-Vicente C., Santos J. P., Lozano J., Sayago I., Sanjurjo J. L., Azabal A., Ruiz-Valdepeñas S. Graphene-doped tin oxide nanofibers and nanoribbons as gas sensors to detect biomarkers of different diseases through the breath. *Sensors,* 2020, vol. 20, iss. 24, art. no. 7223. https://doi.org/10.3390/s20247223

The article was submitted 25.08.2022; approved after reviewing 04.10.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Gennady O. Silakov – Engineer of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), silakov@zntc.ru

Elena N. Lazorkina – Student of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), lena.lazorkina.00@mail.ru

Sergey A. Gavrilov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director of the Institute of Advanced Materials and Technologies, Vice-Rector for Research, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), pcfme@miee.ru

Olga V. Volovlikova – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), 5ilova87@gmail.com

Anastasiya V. Zheleznyakova – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., Assoc. Prof. of the Materials of Functional Electronics Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), stushka@bk.ru

Alexander A. Dudin – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Scientific Researcher of the Development and Research of Micro- and Nanosystems Department, Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences (Russia, 115487, Moscow, Nagatinskaya st., 16A, bld. 1), dudin_aa@icloud.com

Научная статья
УДК 541.136/.136.88
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-17-23

Исследование электрохимических свойств анода натрий-ионного аккумулятора на основе нанотрубчатого анодного TiO_2

Д. А. Дронова, А. А. Дронов

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия

demetpatakai@gmail.com

Аннотация. В качестве электродов микробатарей, как правило, используются мезопористые слои, нановолокна, наносферы оксида титана различного химического и фазового состава. Исследования свойств нанотрубчатого анодного оксида титана TiO_2 показали перспективность его применения в качестве анодного электрода для натрий-ионных аккумуляторов. В работе предложен метод модификации нанотрубчатого анодного TiO_2 с удалением внутреннего слоя нанотрубок с помощью вытравливания в смеси серной кислоты и перекиси водорода. Показано, что внутренний мезопористый слой нанотрубок препятствует внедрению и экстракции ионов натрия в структуру нанотрубчатого анодного TiO_2. Исследования с помощью циклической вольтамперометрии показали, что после удаления внутреннего слоя нанотрубок появляются анодные и катодные пики, отвечающие за экстракцию и внедрение ионов натрия соответственно. Установлено, что ионы натрия не встраиваются в кристаллическую решетку образца нанотрубчатого анодного TiO_2 после вытравливания внутреннего слоя, что указывает на обратимость процесса внедрения ионов. Исследования показали, что нанотрубчатый анодный TiO_2 может применяться в качестве анодного электрода в ионных аккумуляторах и микробатареях благодаря электрохимическим характеристикам и возможности различной модификации нанотрубчатого массива TiO_2.

Ключевые слова: анодный оксид титана, натрий-ионные аккумуляторы, электрохимические элементы, наноструктуры

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90287) и в рамках государственного задания № FSMR-2023-0003.

Для цитирования: Дронова Д. А., Дронов А. А. Исследование электрохимических свойств анода натрий-ионного аккумулятора на основе нанотрубчатого анодного TiO_2 // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 17–23. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-17-23

© Д. А. Дронова, А. А. Дронов, 2023

Original article

Investigation of electrochemical properties of the anode of Na-ion battery based on nanotubular anodic TiO_2

D. A. Dronova, A. A. Dronov

National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

demetpatakai@gmail.com

Abstract. It is common practice to use mesoporous layers, nanofibers, nanospheres of titanium oxide with various chemical and phase composition as electrodes for microbatteries. Studies of nanotubular anodic titanium oxide (TiO_2 NT's) properties have shown the relevance of using it as an anode electrode for sodium-ion batteries. In this work, a method for the modification of TiO_2 NT's, with the removal of the inner layer of nanotubes by etching in a mixture of sulfuric acid and hydrogen peroxide, is suggested. It was demonstrated that the inner, mesoporous layer of nanotubes hinders the embedding and extraction of sodium ions into the structure of TiO_2 NT's. Cyclic voltammetry studies showed that after removal of the inner part of the nanotubes, anodic and cathodic peaks appear, which are responsible for the extraction and intercalation of sodium ions, respectively. It has been established that there is no sodium ions intercalation into the crystal lattice of the TiO_2 NT's sample after the etching of the inner layer, which indicates the reversibility of the ion introduction process. Nanotube anode titanium oxide shows great potential for further research as an anode electrode in ionic accumulators and microbatteries due to its electrochemical characteristics and the possibility of different modification of the nanotube titanium oxide array.

Keywords: anodic titanium oxide, sodium-ion batteries, electrochemical cells, accumulators, nanostructures

Funding: the work has been supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 19-33-90287) and State Assignment No. FSMR-2023-0003.

For citation: Dronova D. A., Dronov A. A. Investigation of electrochemical properties of the anode of Na-ion battery based on nanotubular anodic TiO_2. *Proc. Univ. Electronics*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 17–23. https://doi.org/ 10.24151/1561-5405-2023-28-1-17-23

Введение. В настоящее время устройства возобновляемой энергии, в частности литий-ионные аккумуляторы, широко применяются в портативных электронных устройствах [1–4]. Однако токсичные вещества, используемые при производстве литиевых батарей, и трудности последующей переработки литий-ионных аккумуляторов [5–7] приводят к поиску альтернативных систем батарей на основе других металлов, например натрия [8, 9]. Отметим, что, как правило, в качестве электродов микробатарей применяют мезопористые слои, нановолокна, наносферы оксида титана TiO_2 различного химического и фазового состава. Исследования TiO_2 для использования в качестве рабочего электрода в натрий-ионных батареях показали хорошие результаты [10–12].

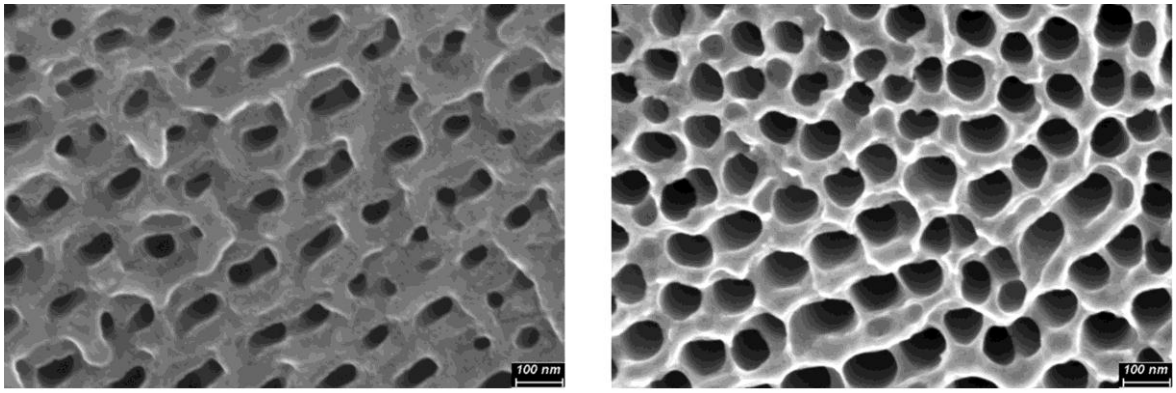
В настоящей работе рассматривается применение нанотрубчатого анодного TiO_2 (НТАОТ) в качестве эффективного анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. НТАОТ получен методом анодного окисления с последующими вытравливанием внутренней части нанотрубок и термической обработкой. Проводится сравнительное исследование электрохимических характеристик в зависимости от морфологических особенностей НТАОТ по отношению к натрию.

Методика эксперимента. НТАОТ формировали на титановой фольге толщиной 0,89 мм, чистота металла 99,7 % (Alfa Aesar, Германия). Перед анодированием подложки подвергали химической полировке в растворе HNO_3:HF:H_2O в соотношении 2:1:6 в течение 120 с, затем промывали в деионизованной воде и сушили в потоке аргона. Электрохимический рост TiO_2 проводили в потенциостатическом режиме (60 В) при температуре 20 °С. Контроль температуры раствора осуществляли с помощью жидкостного термостата «Термэкс КРИО-ВТ-01» (Россия). В качестве противоэлектрода использовали платиновую сетку. Расстояние между электродами составляло 2 см. Анодирование проводили в этиленгликоле 98 об. % $C_2H_5O_2$ с добавлением 0,3 об. % NH_4F и 2 об. % H_2O в течение 1 ч. После анодирования образцы промывали этиловым спиртом и сушили в потоке воздуха. Для дополнительного увеличения полезной площади к объему один из образцов НТАОТ подвергали химическому травлению в смеси серной кислоты и перекиси водорода в соотношении 9:1, нагретой до температуры 70 °С. Такой способ позволяет удалить внутренний слой НТАОТ, содержащий углерод и остатки продуктов реакции после анодирования, что приводит к изменению морфологии и состава структуры. Готовые образцы подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 1 ч.

Морфологические свойства изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss SUPRA 40 FE-SEM при ускоряющем напряжении 10 кВ и апертуре 30 мкм. Исследования образцов НТАОТ в качестве электродов в электролите на основе ионов Na^+ проводили в 1 М раствора $NaClO_4$ в смеси этиленкарбоната и пропиленкарбоната (1:1). Электрод сравнения и противоэлектрод выполнены из металлического натрия. Рентгеноструктурный анализ проводили на установке Rigaku miniflex 600.

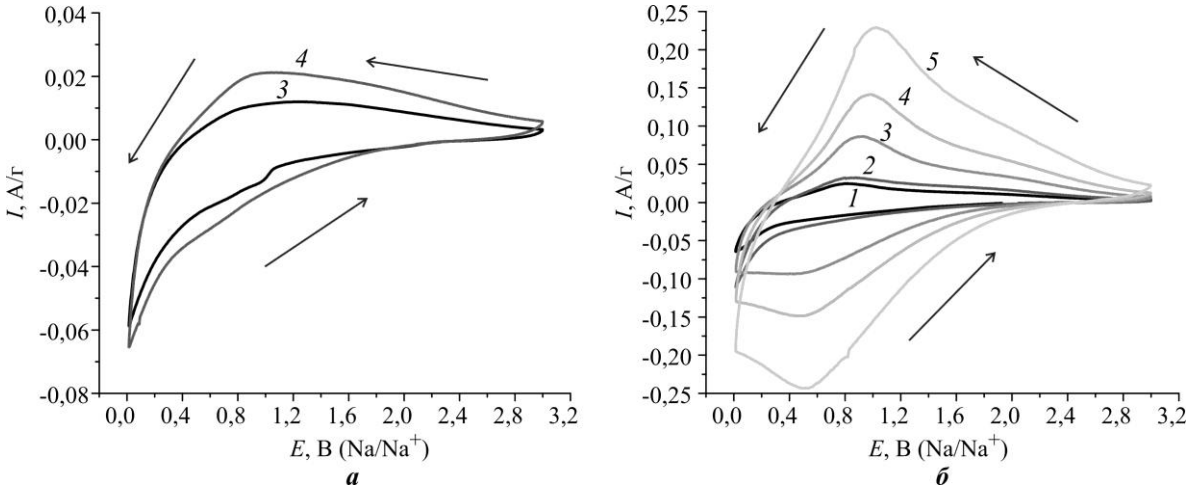
Результаты и их обсуждение. Исследования морфологии НТАОТ методом растровой электронной микроскопии показали, что внутренний диаметр пор после травления увеличился с ~ 55 до ~ 80 нм, а толщина стенок уменьшилась с ~ 35 до ~ 15 нм (рис. 1). Ранее было показано, что внутренний слой существенно отличается по составу от внешней части нанотрубок [14]. При температурной обработке внутренний слой становится мезопористым и отслаивается от внешней части нанотрубок TiO_2 [15]. После травления данный слой отсутствует.

Для установления влияния морфологии на электрохимические свойства НТАОТ сняты циклические вольтамперограммы (ЦВА) при разных скоростях развертки (шаг изменения напряжения (потенциала) к рабочему электроду с течением времени) в интервале потенциалов 3–0,01 В (рис. 2). На ЦВА видно, что образец, не подвергавшийся травлению, даже при скоростях развертки 0,1 и 0,2 мВ/с не имеет катодного и анодного пика, в отличие от образца после травления. В катодной части ЦВА имеется пик в области 0,2–1 В с ярко выраженной формой при больших скоростях развертки (0,1; 0,2; 0,4 мВ/с). Пик в анодной части ЦВА находится в области 0,5–1,4 В. Похожие кривые зарегистрированы для гибридного материала наночастиц TiO_2 с углеродными нанотрубками [16] и для нанотрубок, полученных гидротермальным путем [12] при скорости развертки потенциала 0,05 мВ/с.



а *б*

Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности массива НТАОТ до (*а*) и после (*б*) вытравливания внутренней части нанотрубок
Fig. 1. SEM images of the surface of the TiO_2 NT's array before (*a*) and after (*b*) etching the inner part of the nanotubes



а *б*

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электрода из НТАОТ до (*а*) и после (*б*) вытравливания внутренней части нанотрубок при разных скоростях развертки потенциала, мВ/с: *1* – 0,025; *2* – 0,05; *3* – 0,1; *4* – 0,2; *5* – 0,4
Fig. 2. Cyclic voltammetry patterns of the electrode from TiO_2 NT's before (*a*) and after (*b*) etching the inner part of the nanotubes at different potential sweep rates, mV/s: *1* – 0,025; *2* – 0,05; *3* – 0,1; *4* – 0,2; *5* – 0,4

Рентгеноструктурный анализ (рис. 3) образца НТАОТ с вытравленной внутренней частью нанотрубок после снятия ЦВА в электролите, содержащем натрий, показал отсутствие встраивания натрия в кристаллическую структуру TiO_2. Основной кристаллической фазой образца НТАОТ является анатаз.

Можно предположить, что электрохимические свойства НТАОТ, применяемого в качестве электрода для натрий-ионных батарей, зависят от морфологических и структурных особенностей нанотрубок. Исследования показали, что внутренний слой, плохо контактирующий с внешней частью нанотрубок, препятствует интеркаляции и деинтеркаляции ионов натрия при снятии ЦВА.

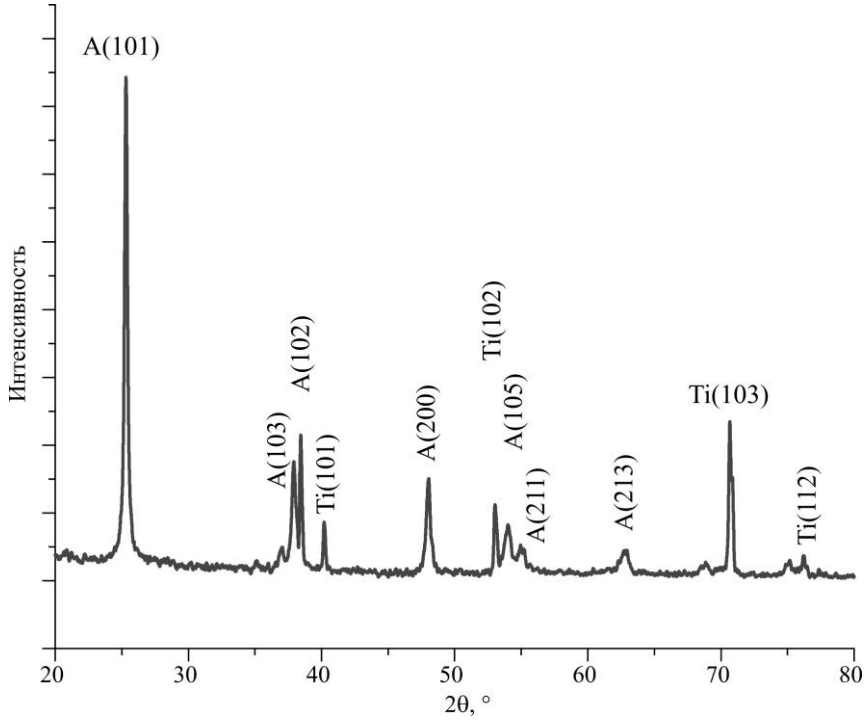


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма НТАОТ после снятия циклических вольтамперограмм в электролите, содержащем натрий
Fig. 3. X-ray diffractogram of TiO_2 NT's after cyclic voltammetry in sodium containing electrolyte

Заключение. Проведенные исследования электрохимических свойств НТАОТ, применяемого в качестве электрода для натрий-ионных аккумуляторов, в зависимости от особенностей морфологии и структуры образцов показали следующее. Внутренний мезопористый слой нанотрубок препятствует внедрению и экстракции ионов натрия в структуру НТАОТ. Отсутствие встраивания ионов натрия в кристаллическую решетку образца НТАОТ после вытравливания внутреннего слоя доказывает обратимость внедрения ионов.

Таким образом, НТАОТ демонстрирует большой потенциал для дальнейших исследований в качестве анодного электрода в ионных аккумуляторах и микробатареях благодаря электрохимическим характеристикам и возможности различных модификаций массивов НТАОТ.

Литература

1. ***Grey C., Tarascon J.*** Sustainability and *in situ* monitoring in battery development // Nature Mater. 2017. Vol. 16. P. 45–56. https://doi.org/10.1038/nmat4777

2. ***Xiang X., Zhang K., Chen J.*** Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries // Adv. Mater. 2015. Vol. 27. Iss. 36. P. 5343–5364. https://doi.org/10.1002/adma.201501527

3. ***Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K.*** Sodium-ion batteries: present and future // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. Iss. 12. P. 3529–3614. https://doi.org/10.1039/C6CS00776G

4. ***Chen J., Cheng F.*** Combination of lightweight elements and nanostructured materials for batteries // Acc. Chem. Res. 2009. Vol. 42. Iss. 6. P. 713–723. https://doi.org/10.1021/ar800229g

5. The toxicity of lithium to human cardiomyocytes / ***J. Shen, X. Li, X. Shi et al.*** // Environ. Sci. Eur. 2020. Vol. 32. Art. No. 59. https://doi.org/10.1186/s12302-020-00333-6

6. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with $LiFePO_4$ cathode / ***Y. Peng, L. Yang, X. Ju et al.*** // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 318. Art. No. 120916. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120916

7. Toxicity identification and evolution mechanism of thermolysis-driven gas emissions from cathodes of spent lithium-ion batteries / ***Y. Chen, N. Liu, Y. Jie et al.*** // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. Vol. 7. Iss. 22. P. 18228–18235. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03739

8. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage / ***T. Liu, Y. Zhang, Zh. Jiang et al.*** // Energy Environ. Sci. 2019. Vol. 12. Iss. 5. P. 1512–1533. https://doi.org/10.1039/C8EE03727B

9. Carbon-coated $Na_{3.32}Fe_{2.34}(P_2O_7)_2$ cathode material for high-rate and long-life sodium-ion batteries / ***M. Chen, L. Chen, Z. Hu et al.*** // Adv. Mater. 2017. Vol. 29. Iss. 21. Art. No. 1605535. https://doi.org/10.1002/adma.201605535

10. TiO_2-Sn/C composite nanofibers with high-capacity and long-cycle life as anode materials for sodium ion batteries / ***S. Nie, L. Liu, J. Liu et al.*** // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 772. P. 314–323. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.044

11. ***Babu B., Shaijumon M. M.*** Understanding how degree of crystallinity affects electrochemical kinetics of sodium-ion in brown TiO_2 nanotubes // ChemElectroChem. 2021. Vol. 8. Iss. 12. P. 2180–2185. https://doi.org/10.1002/celc.202100047

12. Ti^{3+} induced brown TiO_2 nanotubes for high performance sodium-ion hybrid capacitors / ***B. Babu, S. G. Ullattil, R. Prasannachandran et al.*** // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. Vol. 6. Iss. 4. P. 5401–5412. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00236

13. ***Galstyan V., Macak J. M., Djenizian T.*** Anodic TiO_2 nanotubes: A promising material for energy conversion and storage // Applied Materials Today. 2022. Vol. 29. Art. No. 101613. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101613

14. Investigation of anodic TiO_2 nanotube composition with high spatial resolution AES and ToF SIMS / ***A. Dronov, I. Gavrilin, E. Kirilenko et al.*** // Applied Surface Science. 2018. Vol. 434. P. 148–154. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.132

15. Differences in the local structure and composition of anodic TiO_2 nanotubes annealed in vacuum and air / ***I. Gavrilin, A. Dronov, R. Volkov et al.*** // Applied Surface Science. 2020. Vol. 516. Art. ID: 146120. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146120

16. An insight of sodium-ion storage, diffusivity into TiO_2 nanoparticles and practical realization to sodium-ion full cell / ***S. Ghosh, V. K. Kumar, S. K. Kumar et al.*** // Electrochimica Acta. 2019. Vol. 316. P. 69–78. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.109

Статья поступила в редакцию 06.09.2022 г.; одобрена после рецензирования 26.09.2022 г.;
принята к публикации 29.11.2022 г.

Информация об авторах

Дронова Дарья Алексеевна – инженер Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), demetpatakai@gmail.com

Дронов Алексей Алексеевич – кандидат технических наук, доцент Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), noiz@mail.ru

References

1. Grey C., Tarascon J. Sustainability and *in situ* monitoring in battery development. *Nature Mater.,* 2017, vol. 16, pp. 45–56. https://doi.org/10.1038/nmat4777

2. Xiang X., Zhang K., Chen J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries. *Adv. Mater.,* 2015, vol. 27, iss. 36, pp. 5343–5364. https://doi.org/10.1002/adma.201501527

3. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chem. Soc. Rev.,* 2017, vol. 46, iss. 12, pp. 3529–3614. https://doi.org/10.1039/C6CS00776G

4. Chen J., Cheng F. Combination of lightweight elements and nanostructured materials for batteries. *Acc. Chem. Res.,* 2009, vol. 42, iss. 6, pp. 713–723. https://doi.org/10.1021/ar800229g

5. Shen J., Li X., Shi X., Wang W., Zhou H., Wu J., Wang X., Li J. The toxicity of lithium to human cardiomyocytes. *Environ. Sci. Eur.,* 2020, vol. 32, art. no. 59. https://doi.org/10.1186/s12302-020-00333-6

6. Peng Y., Yang L., Ju X., Liao B., Ye K., Li L., Cao B., Ni Y. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with $LiFePO_4$ cathode. *Journal of Hazardous Materials,* 2020, vol. 318, art. no. 120916. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120916

7. Chen Y., Liu N., Jie Y., Hu F., Li Y., Wilson B. P., Xi Y., Lai Y., Yang Sh. Toxicity identification and evolution mechanism of thermolysis-driven gas emissions from cathodes of spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.,* 2019, vol. 7, iss. 22, pp. 18228–18235. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03739

8. Liu T., Zhang Y., Jiang Zh., Zeng X., Ji J., Li Z., Gao X., Sun M., Lin Zh., Ling M. et al. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.,* 2019, vol. 12, iss. 5, pp. 1512–1533. https://doi.org/10.1039/C8EE03727B

9. Chen M., Chen L., Hu Z., Liu Q., Zhang B., Hu Y., Gu Q., Wang J.-L., Wang L.-Zh., Guo X. et al. Carbon-coated $Na_{3.32}Fe_{2.34}(P_2O_7)_2$ cathode material for high-rate and long-life sodium-ion batteries. *Adv. Mater.,* 2017, vol. 29, iss. 21, art. no. 1605535. https://doi.org/10.1002/adma.201605535

10. Nie S., Liu L., Liu J., Xia J., Zhang Y., Xie J., Li M., Wang X. TiO_2-Sn/C composite nanofibers with high-capacity and long-cycle life as anode materials for sodium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds,* 2019, vol. 772, pp. 314–323. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.044

11. Babu B., Shaijumon M. M. Understanding how degree of crystallinity affects electrochemical kinetics of sodium-ion in brown TiO_2 nanotubes. *ChemElectroChem,* 2021, vol. 8, iss. 12, pp. 2180–2185. https://doi.org/10.1002/celc.202100047

12. Babu B., Ullattil S. G., Prasannachandran R., Kavil J., Periyat P., Shaijumon M. M. Ti^{3+} induced brown TiO_2 nanotubes for high performance sodium-ion hybrid capacitors. *ACS Sustainable Chem. Eng.,* 2018, vol. 6, iss. 4, pp. 5401–5412. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00236

13. Galstyan V., Macak J. M., Djenizian T. Anodic TiO_2 nanotubes: A promising material for energy conversion and storage. *Applied Materials Today,* 2022, vol. 29, art. no. 101613. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101613

14. Dronov A., Gavrilin I., Kirilenko E., Dronova D., Gavrilov S. Investigation of anodic TiO_2 nanotube composition with high spatial resolution AES and ToF SIMS. *Applied Surface Science,* 2018, vol. 434, pp. 148–154. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.132

15. Gavrilin I., Dronov A., Volkov R., Savchuk T., Dronova D., Borgardt N., Pavlikov A., Gavrilov S., Gromov D. Differences in the local structure and composition of anodic TiO_2 nanotubes annealed in vacuum and air. *Applied Surface Science,* 2020, vol. 516, art. ID: 146120. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146120

16. Ghosh S., Kumar V. K., Kumar S. K., Biswas S., Martha S. K. An insight of sodium-ion storage, diffusivity into TiO_2 nanoparticles and practical realization to sodium-ion full cell. *Electrochimica Acta,* 2019, vol. 316, pp. 69–78. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.109

The article was submitted 06.09.2022; approved after reviewing 26.09.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Darya A. Dronova – Engineer of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), demetpatakai@gmail.com

Alexey A. Dronov – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), noiz@mail.ru

Обзорная статья
УДК 621.382.2/3:661.66:539.23:544.47
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-24-48

Характеристики и области возможных применений аморфных кремний-углеродных и металл-кремний-углеродных пленок. Обзор

***В. К. Дмитриев*[1], *Э. А. Ильичёв*[1], *Г. Г. Кирпиленко*[1], *Г. Н. Петрухин*[1], *Г. С. Рычков*[1], *В. Д. Фролов*[2]**

[1]*Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия*
[2]*Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва, Россия*

Edil44@mail.ru

Аннотация. Уникальность свойств кремний-углеродных и кремний-металл-углеродных пленок, представляющих нанокристаллический и аморфный класс аллотропов углерода, обусловила широкий диапазон областей их возможных применений. В работе проведен анализ динамики развития технологий получения и расширения областей применений кремний-углеродных и кремний-металл-углеродных пленок. Так, эластичность, механическая прочность (1500–3000 кг/мм^2) и химическая стойкость пленок обеспечивают эффективность их применений в качестве пассивирующих покрытий. Теплопроводность и высокий коэффициент черноты (0,8), высокие значения модуля упругости ($9\cdot10^{11}$ Н/м^2), высокоомность кремний-углеродных пленок (10^5–10^8 Ом·см) и их прозрачность для электромагнитных излучений (вплоть до частот в несколько десятков гигагерц) позволяют их использовать в широкополосных радиочастотных приборах в качестве подвижных элементов (балок, мостов, мембран) МЭМС-переключателей и варакторов. Термостойкость (до 600 °С в открытой системе), достаточно высокая электропроводность (удельное сопротивление ~ 10^{-5} Ом·см) и высокий коэффициент черноты пленок дают возможность формировать на основе кремний-металл-углеродных пленок широкополосные излучатели нагревательного типа со спектром излучения, зависящим от температуры пленки, в диапазоне 2–14 мкм. Фазовые преобразования аморфной кремний-углеродной пленки в графеновую пленку, осуществляемые посредством высокотемпературного отжига в вакууме в присутствии катализатора, позволяют создавать на ее основе как управляющие электроды с малыми «сеточными» потерями тока (не более 5 %) в вакуумных эмиссионных приборах силовой СВЧ-электроники, так и функциональный слой мультислойной гетероструктуры автоэмиссионной среды для холодных мобильных катодно-сеточных узлов. Обнаруженный эффект автомодуляции фазового и элементного состава кремний-металл-углеродной пленки в направлении роста представляет не только прикладной, но и фундаментальный интерес.

© В. К. Дмитриев, Э. А. Ильичёв, Г. Г. Кирпиленко, Г. Н. Петрухин, Г. С. Рычков, В. Д. Фролов, 2023

Ключевые слова: аллотропные соединения углерода, кремний-углеродные пленки, кремний-металл-углеродные пленки, графеновые пленки, полиорганический прекурсор, полифенилметилсилоксан, автомодуляция фазового состава металл-кремний-углеродных пленок, спектры комбинационного рассеяния

Финансирование работы: работа выполнена в рамках государственного задания № FSMR-2023-0003.

Для цитирования: Характеристики и области возможных применений аморфных кремний-углеродных и металл-кремний-углеродных пленок. Обзор / В. К. Дмитриев, Э. А. Ильичёв, Г. Г. Кирпиленко и др. // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 24–48. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-24-48

Review article

Characteristics of amorphous silicon-carbon and metal-silicon-carbon films, areas of possible applications. Review

V. K. Dmitriev[1], E. A. Il'ichev[1], G. G. Kirpilenko[1], G. N. Petrukhin[1], G. S. Rychkov[1], V. D. Frolov[2]

[1]National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia
[2]A. M. Prokhorov Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Edil44@mail.ru

Abstract. The uniqueness of the properties of silicon-carbon and silicon-metal-carbon films, representatives of the nanocrystalline and amorphous classes of carbon allotropes, has led to a wide range of areas of their possible application. In this work, the analysis of the dynamics of development of technologies for obtaining and expanding the areas of application of silicon-carbon and silicon-metal-carbon films has been conducted. Thus, the elasticity, mechanical strength (1500–3000 kg/mm^2) and chemical resistance of the films ensured the effectiveness of their application as passivating coatings. Thermal conductivity and high emissivity (0.8), high modulus of elasticity ($9\cdot10^{11}$ N/m^2), high resistivity of silicon-carbon films (10^5–10^8 Ohm·cm) and their transparency for electromagnetic radiation (up to frequencies of several tens of gigahertz) allow their application for broadband RF devices as moving elements (beams, bridges, membranes) of MEMS switches and varactors. Thermal resistance (up to 600 °C, in an open system), sufficiently high electrical conductivity (resistivity ~ 10^{-5} Ohm·cm) and high emissivity of the films make it possible to form broadband heating-type radiators based on silicon-metal-carbon films, with an emission spectrum (depending on film temperature) in the range of 2–14 μm. Phase transformations of an amorphous silicon-carbon film into a graphene film, carried out by high-temperature annealing in vacuum over a catalyst, allows the formation on its basis of control electrodes with low "grid" current losses (no more than 5 %) in vacuum emission devices of power microwave electronics, as well as the functional layer of a multilayer heterostructure of a field emission medium for cold mobile cathode-grid units. The revealed effect of self-modulation of the phase and elemental composition of a silicon-metal-carbon film in the direction of growth is of not only applied but also fundamental interest.

Keywords: allotropic carbon compounds, silicon-carbon films, silicon-metal-carbon films, graphene films, polyorganic precursor, polyphenylmethylsiloxane, self-modulation of the phase composition of metal-silicon-carbon films, Raman spectra

Funding: the work has been supported by State Assignment № FSMR-2023-0003.

For citation: Dmitriev V. K., Il'ichev E. A., Kirpilenko G. G., Petrukhin G. N., Rychkov G. S., Frolov V. D. Characteristics of amorphous silicon-carbon and metal-silicon-carbon films, areas of possible applications. Review. *Proc. Univ. Electronics*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 24–48. https://doi.org/ 10.24151/1561-5405-2023-28-1-24-48

Введение. В настоящее время среди множества аллотропных модификаций углерода, используемых в технических и электронных устройствах в качестве базовых материалов, активно применяются только его кристаллические (алмазы, графены, графиты и др.), аморфные и нанокристаллические (кремний-углеродные и «алмазоподобные» пленки) аллотропы. Это объясняется уникальностью их электрофизических, оптических и механических свойств, а именно: эластичностью, твердостью и механической прочностью, хорошей теплопроводностью и высоким коэффициентом черноты, широкозонностью, наличием отрицательной энергии сродства к электрону у некоторых кристаллических аллотропов, радиационной и термической стойкостью, химической инертностью и нетоксичностью развитых технологий синтеза этих материалов.

Алмазные пленки применяются в разработках как СВЧ силовых устройств, так и приборов терагерцового диапазона частот [1–3]. Экспериментально доказана эффективность использования алмаза в качестве сенсорно-преобразовательных слоев фотокатодов и умножителей потока электронов для оптоэлектронных эмиссионных приборов [4–6]. Нанокристаллический класс аллотропов углерода эффективно применяется в приборной базе эмиссионной электроники и наноэлектроники [7, 8].

За последние два десятилетия значительно расширилась область приборных применений аморфных и нанокристаллических углеродных пленок, в том числе кремний-углеродных (α-C:H:Si), металл-кремний-углеродных (α-C:H:Si:Me) и «алмазоподобных» углеродных пленок. Такие пленки эффективно используются в упрочняющих и пассивирующих покрытиях [9] в качестве источников тепловых излучений, а также управляющих электродов эмиссионных приборов, имеющих пренебрежимо малые потери на токи утечки по управляющим электродам [10].

Развитие технологий получения различных структурных и фазовых модификаций аморфных и нанокристаллических углеродных пленок способствует существенному расширению функциональных возможностей их приборных применений. В области разработки и совершенствования СВЧ-приборов и устройств рассматриваемые углеродные материалы позволяют значительно увеличить мобильность изделий и расширить частотный диапазон устройств в субтерагерцовую область. В области оптической визуализации объектов использование алмазных пленок позволяет успешно освоить расширенный диапазон вакуумного ультрафиолета (20–300 нм).

В настоящей работе проводится анализ динамики развития технологий получения и инфраструктуры областей применений аморфных углеродных пленок (пленок с отсутствием дальнего порядка, но имеющих ближний кристаллографический порядок), в частности пленок α-C:H:Si и α-C:H:Si:Me.

Способы получения и классификация пленок по составу. Впервые пленки α-C:H:Si были получены и исследованы В. Ф. Дорфманом. Результаты этих исследований были представлены на Первой европейской конференции «Diamond and diamond-like carbon coatings» [11]. Пленки α-C:H:Si, полученные методом PECVD (Plasma Enhanced Chemical

Vapor Deposition) из полиорганического прекурсора [12], оказались химически стойкими, а технология их синтеза позволяла получать сплошные (без наличия пор) эластичные и механически прочные (1500–3000 кГ/мм^2) покрытия толщиной 10–20 нм [13]. В. Ф. Дорфман выдвинул предположение, что внутренняя структура пленок α-C:H:Si представляет собой две взаимопроникающие случайные сетки атомарного масштаба с углеродом и кремнием в качестве базовых элементов. Углеродная сетка, по представлениям В. Ф. Дорфмана, стабилизируется водородом, а кремниевая – кислородом, концентрация которого составляет от общей массы всего несколько атомных процентов. В рамках данной концепции введено условное обозначение кремний-углеродных пленок – α-C:H:Si:O. Стабилизация таких взаимопроникающих сеток атомарного масштаба предотвращает появление в процессах синтеза графитовой фазы, несмотря на высокую температуру распыления плазмотроном материала при формировании пленок. Пленки α-C:H:Si:O являются высокоомными, температурная зависимость их электропроводности имеет активационный характер, а удельное сопротивление таким образом полученных пленок достигает ~ 10^4–10^5 Ом·см.

Аморфная α-C:H:Si-структура является идеальной матрицей для введения в нее атомов металла. В качестве базовой технологии формирования пленки α-C:H:Si:Me используется комбинация методов плазмохимического разложения при температуре более 1500 °C кремний-органических соединений (полиорганического прекурсора) и метода магнетронного распыления металлов [14, 15]. Предполагается, что распыляемые металлы входят в пленку как отдельными атомами, так и комплексами в виде неупорядоченных сеток. Более поздние исследования позволили внести некоторую детализацию в эти предположения. Исследования электропроводности «термостабилизированных» пленок α-C:H:Si:Me показали, что их зависимость от температуры пленки имеет металлический характер [15, 16], а удельное сопротивление близко соответствующим значениям для карбидов металлов (~ 10^{-5} Ом·см).

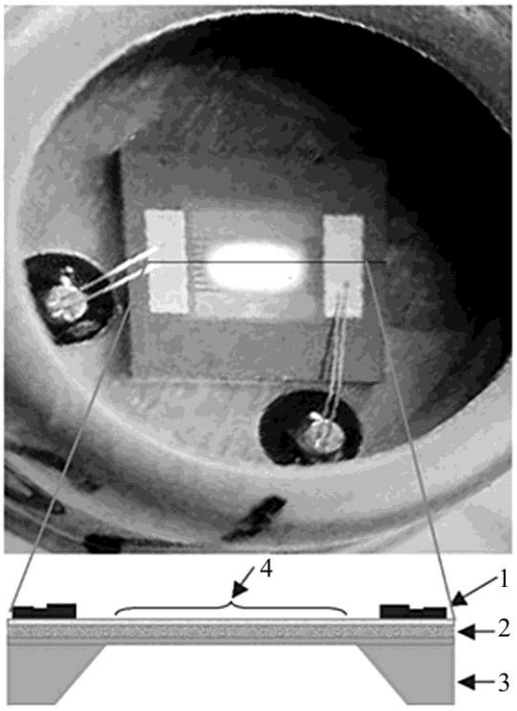


Рис. 1. МЭМС ИК-излучатель в микрокорпусе ТО-5 (размер кристалла 3,75 × 3,75 мм) и схематичное представление сечения кристалла излучателя: 1 – алюминиевые контакты; 2 – пленка α-C:H:Si:Me на диэлектрической мембране общей толщиной менее 1 мкм; 3 – подложка Si; 4 – окно для вывода теплового излучения [17]

Fig. 1. MEMS IR emitter in a TO-5 micropackage (crystal size 3.75 × 3.75 mm) and a schematic representation of the cross section of the emitter crystal: 1 – aluminum contacts; 2 – α-C:H:Si:Me film on a dielectric membrane, with a total thickness of less than 1 μm; 3 – silicon wafer; 4 – area of exit of thermal radiation [17]

Области возможных применений пленок α-C:H:Si и α-C:H:Si:Me. В. Ф. Дорфман предсказал ряд областей возможных применений пленок α-C:H:Si. Например, использование пленок наноразмерной толщины в качестве износостойких покрытий активной поверхности магнитных дисков запоминающих устройств ЭВМ [14], рабочего тела излучателя нагревательного типа, где спектральный диапазон излучений приходится на тепловой диапазон длин волн (рис. 1).

Рабочим телом излучателя нагревательного типа является нагретая до высоких температур термостабилизированная металлосодержащая композитная пленка α-C:H:Si:Me с коэффициентом излучений (степенью черноты) порядка 0,8. Пленка излучает выделяющуюся при протекании электрического тока тепловую энергию в спектральном диапазоне 2–14 мкм с зависящим от температуры пленки максимумом интенсивности полосы излучения. В силу мембранной конструкции пленки наблюдаемая инерционность кинетики излучений при работе в открытой системе не хуже 10^{-2} с. Термостабилизация сопротивления пленки осуществляется плавным ее нагревом до температуры 750–800 °C с последующим отжигом в вакууме при указанной температуре. Максимальный рабочий ресурс у излучателей нагревательного типа наблюдается для композитных кремний-молибден-углеродных пленок (α-C:H:Si:Mo).

Область эффективных применений пленок α-C:H:Si – малоинерционные подвижные элементы МЭМС-переключателей и варакторов (балки, мосты, мембраны) [18–20]. Для этих применений аморфные пленки α-C:H:Si получают посредством термического разложения полифениметилсилоксана $(CH_3)_3SiO(CH_3C_6H_5SiO)_3Si(CH_3)_3$. Удельное сопротивление таких пленок ~ 10^8 Ом·см, плотность вещества пленок ~ $3{,}5\cdot10^3$ кг/м^3, модуль упругости ~ $8{,}5\cdot10^{11}$ Н/м^2. Селективное травление пленок α-C:H:Si при изготовлении приборов осуществляется по заданному рисунку в атмосфере смеси аргона, кислорода и элегаза. Это позволяет сформировать на их основе балки и мосты широкополосных МЭМС-переключателей, а также мембраны варакторов с подвижными электродами перестраиваемых конденсаторов. На рис. 2 представлены растровые электронно-микроскопические (РЭМ) изображения МЭМС-переключателей, в том числе полной релейной пары (рис. 2, *а*). С целью исключения возможных упругих деформаций пленок, а также для уменьшения пороговых переключающих напряжений разработана технология, позволяющая формировать пленки α-C:H:Si с ребристой поверхностью. Для предотвращения деформаций используется подход, связанный с формированием «планарных» пружин (рис. 2, *б*, *в*).

В широкополосных полупроводниковых переключателях при работе в субтерагерцовом диапазоне наблюдаются значительные потери добротности, связанные с паразитной емкостью барьерных *p*–*n*-переходов либо переходов металл – полупроводник. МЭМС-переключатели являются широкополосными, характеризуются большими значениями модуля упругости, высокой прочностью и высокоомностью аморфных пленок α-C:H:Si, прозрачны для радиочастотных электромагнитных излучений СВЧ-диапазона. Высокая упругость пленок α-C:H:Si позволяет избежать эффекта «залипания» контактов, часто наблюдаемого при использовании стандартных материалов и МЭМС-технологий.

Эксперименты показали, что рассматриваемые МЭМС-переключатели, расположенные на монокристаллических кремниевых подложках либо на структурах кремний на изоляторе, эффективно работают вплоть до частот ~ 2 ГГц. Наблюдаемое падение добротности МЭМС-переключателей при более высоких частотах связано с поглощающим влиянием носителя (кремниевой подложки с оксидированной поверхностью). Дополнительные исследования показали отсутствие поглощения СВЧ-мощности собственно пленкой α-C:H:Si вплоть до частот ~ 20 ГГц. Поэтому замена кремниевых подложек-носителей МЭМС-переключателей на подложки-носители из поликора либо арсенида галлия позволит существенно расширить верхнюю границу рабочих частот. Детальные исследования характеристик широкополосных МЭМС-переключателей подтвердили, что использование аморфных пленок α-C:H:Si в качестве подвижных элементов МЭМС-переключателей позволяет реализовать высокую добротность и надежность

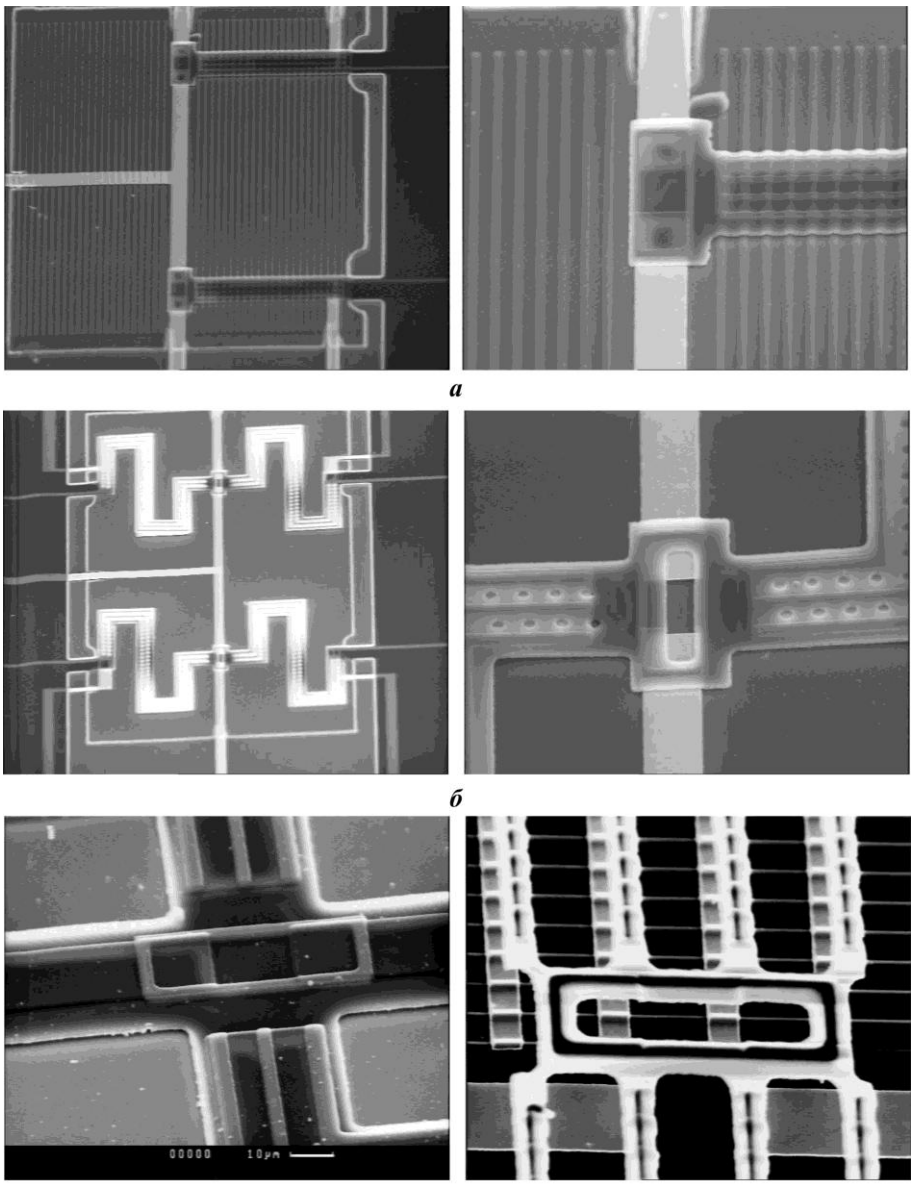


Рис. 2. РЭМ-изображения сдвоенных МЭМС-переключателей: *а* – сдвоенные переключатели балочной конструкции; *б* – сдвоенные переключатели мостовой конструкции с «гасителями» упругих напряжений в форме меандра; *в* – коммутирующий узел переключателя мостовой конструкции с четырьмя и двумя подвесами [18, 20]

Fig. 2. SEM images of dual MEMS switches of various designs: *a* – dual balk switches; *b* – dual bridge switches with meander-shaped “dampers” of elastic stresses; *c* – bridge switch switching unit with four and two hangers [18, 20]

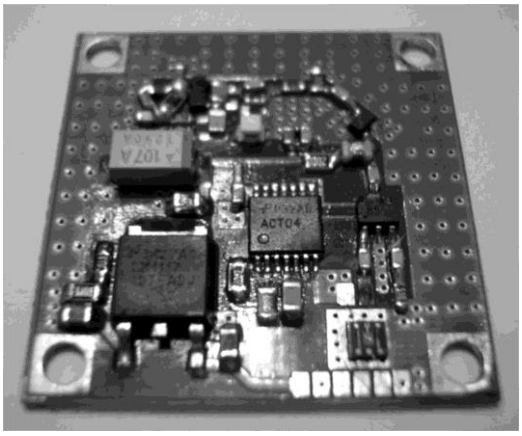


Рис. 3. Плата СВЧ-передатчика (f ~ 1,7 ГГц) с амплитудным модулятором несущей частоты на основе МЭМС-переключателя [18, 20]
Fig. 3. Microwave transmitter board (f ~ 1.7 GHz) with a carrier frequency amplitude modulator based on a MEMS switch [18, 20]

работы радиочастотных схем и устройств в целом. На рис. 3 показана плата схемы СВЧ-передатчика с амплитудным модулятором несущей частоты на основе МЭМС-переключателя, его частотная характеристика приведена на рис. 4. Пороговые напряжения переключения составляют 20–25 В, рабочая частота ~ 1,5–1,7 ГГц, коммутируемый ток ~ 2–5 мА.

Пленки α-C:H:Si могут эффективно применяться при формировании графеновых пленок [21, 22]. Суть метода – доставка посредством термодиффузии атомов углерода из твердой аморфной пленки α-C:H:Si сквозь каталитический слой никеля к границе раздела Ni/Si_3N_4 с последующим накоплением на ней атомов углерода. На границе раздела каталитический слой никеля / барьерный слой Si_3N_4 (барьерный в отношении процессов диффузии) накапливаются диффундирующие атомы углерода, и в присутствии катализатора (Ni) при температурах 1200–1300 °C реализуется фазовый переход углеродная квазижидкость – твердая углеродная пленка. Сравнительный анализ фазовых состояний исходных пленок, а также пленок после перечисленных технологических воздействий осуществлен посредством изучения их спектров комбинационного рассеяния (КР), анализа картин РЭМ-изображений их поверхности, а также спектров локального рентгеновского микроанализа. Параметры характерных линий КР-спектров и соотношения между амплитудами G-, D- и 2G-пиков КР-спектров пленок указывают на факт реализации мультислойной (3–5 слоев) графеновой пленки. Изучены КР-спектры как исходных пленок α-C:H:Si,

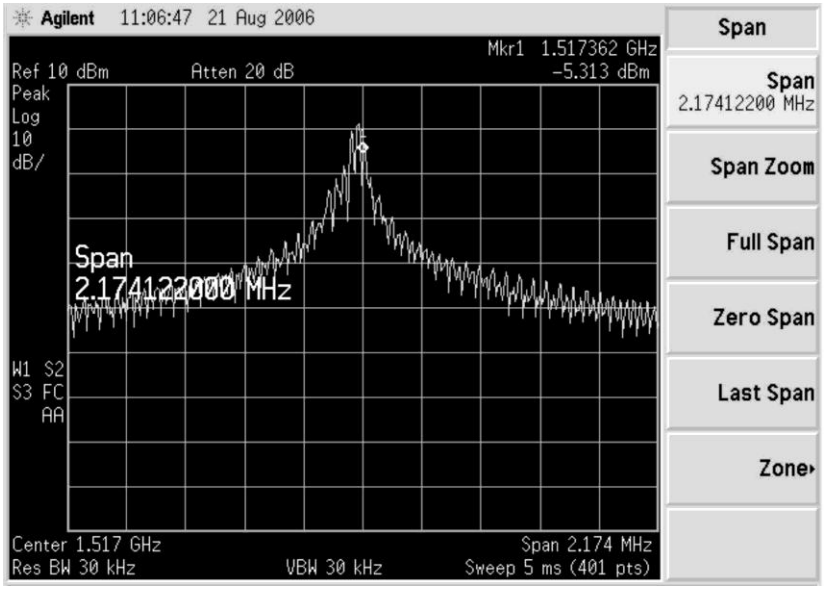


Рис. 4. Частотная характеристика радиосигнала СВЧ-генератора с МЭМС-переключателем в качестве амплитудного модулятора [18, 20]
Fig. 4. Frequency response of the radio signal of a microwave generator with a MEMS switch as an amplitude modulator [18, 20]

так и пленок, подвергнутых в вакууме термическим обработкам в расширенном температурном диапазоне 800–1300 °C в присутствии катализатора (Ni). Фазовые изменения зарегистрированы только при температурах, превышающих 1100 °C. На рис. 5 схематично представлено изображение исходной («прямой») гетероструктуры, используемой при модификации фазового состава пленки α-C:H:Si.

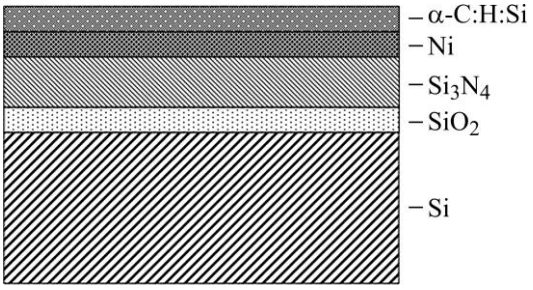


Рис. 5. Гетероструктура для формирования пленки графена из аморфной пленки α-C:H:Si
Fig. 5. Heterostructure for obtaining graphene from an amorphous α-C:H:Si film

Исследована «обращенная» гетероструктура, в которой верхний слой – никель, а наноразмерный аморфный слой α-C:H:Si нанесен непосредственно на пленку Si_3N_4. Исследования структур обоих типов показали, что результатом их температурного отжига (1100–1300 °C) в вакууме является формирование наноразмерной толщины пленок, имеющих КР-спектры, аналогичные спектрам графеновых пленок. КР-спектры исходных пленок α-C:H:Si представляют собой суперпозицию характеристических линий множества аллотропных соединений углерода (рис. 6), в то время как КР-спектры пленок, отожженных в присутствии катализатора (рис. 7), указывают на близость кристаллических структур модифицированных пленок α-C:H:Si и графена (рис. 8).

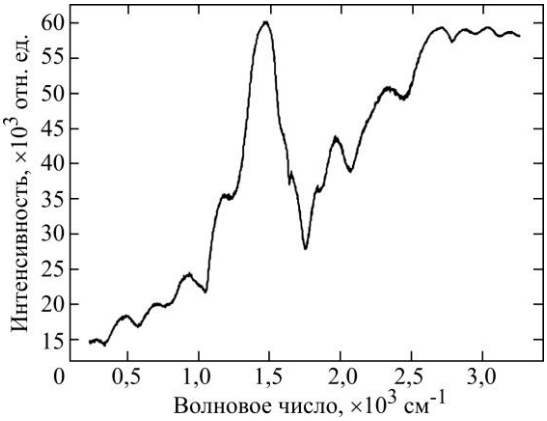


Рис. 6. КР-спектры исходной пленки α-C:H:Si [21, 22]
Fig. 6. Raman spectra of the original α-C:H:Si film [21, 22]

В результате экспериментальных исследований установлено (см. рис. 7), что при термической обработке в диапазоне температур 1100−1300 °C в условиях вакуума (10^{-5} мм рт. ст.) и при наличии катализатора на гетерогранице Si_3N_4/Ni формируется пленка, КР-спектры которой подобны КР-спектрам графеновой пленки. Об этом говорит появление ярко выраженных G-пика (~ 1580 $см^{-1}$) и 2D-пика (~ 2710 $см^{-1}$) с характерными для графеновой пленки значениями отношений их амплитуд. Наличие в КР-спектрах (в области значений волнового числа 2200−3500 $см^{-1}$) пиков малой интенсивности может указывать как на следы от включений в полученные графеновые пленки примесей других аллотропных углеродных форм, так и на возможное присутствие на поверхности термически обработанной гетероструктуры счетного числа графеновых слоев. Наличие в спектрах интенсивной линии перехода D-пика (~ 1350 $см^{-1}$) указывает на sp3-гибридизацию в пленке.

Полученные результаты экспериментальных исследований позволяют заключить, что начиная с температуры 1100 °C происходит фазовый переход углеродная квазижидкость − графен. Чрезвычайно высокая степень однородности параметров исходных пленок α-C:H:Si, реализуемая рассмотренными методами на подложках большой площади, позволяет утверждать, что предлагаемый подход получения графеновых пленок может быть эффективен при создании приборных структур и интегральных схем на основе сформированных графеновых пленок.

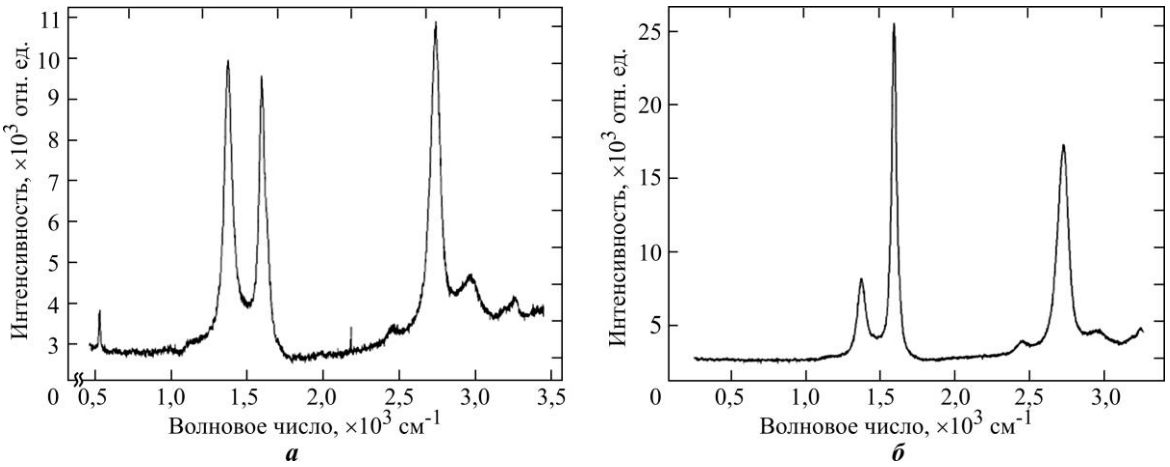


Рис. 7. КР-спектры модифицированных пленок: *а* – «прямая» гетероструктура с пленкой α-C:H:Si; *б* – «обращенная» гетероструктура с пленкой α-C:H:Si после отжига при температуре 1100 °С и последующем удалении каталитического слоя никеля [21, 22]

Fig. 7. Raman spectra of the modified films: *a* – α-C:H:Si films of the "direct" heterostructure; *b* – α-C:H:Si films of the "inverted" heterostructure after annealing at a temperature of 1100 °C and removal of the nickel catalytic layer on the "inverted" heterostructure [21, 22]

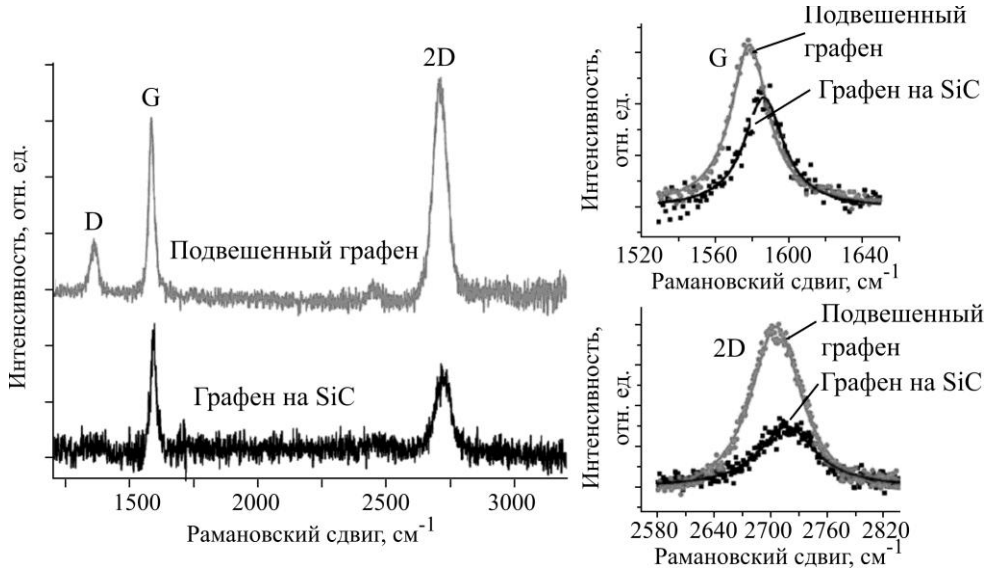


Рис. 8. КР-спектры эталонных графеновых пленок [23]

Fig. 8. Raman spectra of reference graphene films [23]

Для приборных применений крайне важна возможность формирования из аморфных пленок α-C:H:Si слоев с КР-спектрами, подобными спектрам графеновых пленок, с использованием экологически чистых и малозатратных технологий. В частности, эффективно формирование управляющих электродов для катодно-сеточных узлов (КСУ) триодов и тетродов силовых приборов эмиссионной электроники. В работе [21] экспериментально показано (рис. 9), что «сеточные» потери в управляющих электродах на основе графеновых пленок для электронов с энергией более 400 эВ не превышают 5 % от полного тока (ось энергии электронов нормирована на энергию ионизации $E_{ион}$ атома водорода). В то же время в стандартных эмиссионных приборах с металлическими (либо кремниевыми) управляющими электродами, выполненными в виде сеток, потери полного тока из-за «сеточных» токов достигают 20–40 %.

Аморфные углеродные пленки, подвергнутые фазовой модификации посредством их термической обработки в вакууме в присутствии катализатора, могут эффективно использоваться как функциональные при формировании автоэмиссионной среды КСУ в приборах вакуумной эмиссионной силовой электроники. В работах [24, 25] предложен инновационный подход к формированию микроострийных автоэмиссионных КСУ и исследованы изготовленные экспериментальные образцы. КСУ выполнены на основе гетероструктур кремний / алмаз с массивами кремниевых микроострий на гетерогранице и осажденной на поверхности структуры термически обработанной туннельно-прозрачной пленки α-C:H:Si:Me с катализатором – металлом, например никелем. РЭМ-изображения исходных фрагментов гетероструктуры для автоэмиттера КСУ и топология кристалла автоэмиттера представлены на рис. 10. Кристалл автоэмиттера содержит совокупность мезаструктур, на поверхностях которых сформированы массивы микроострий, погруженных в алмазную пленку.

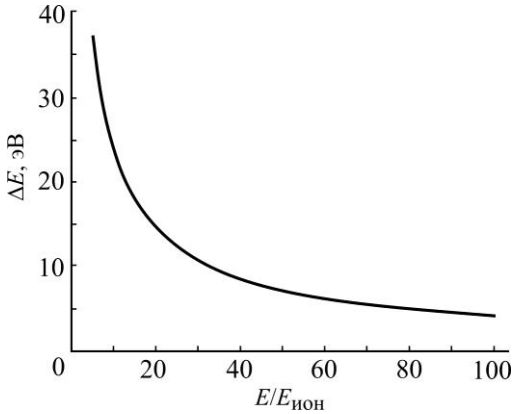
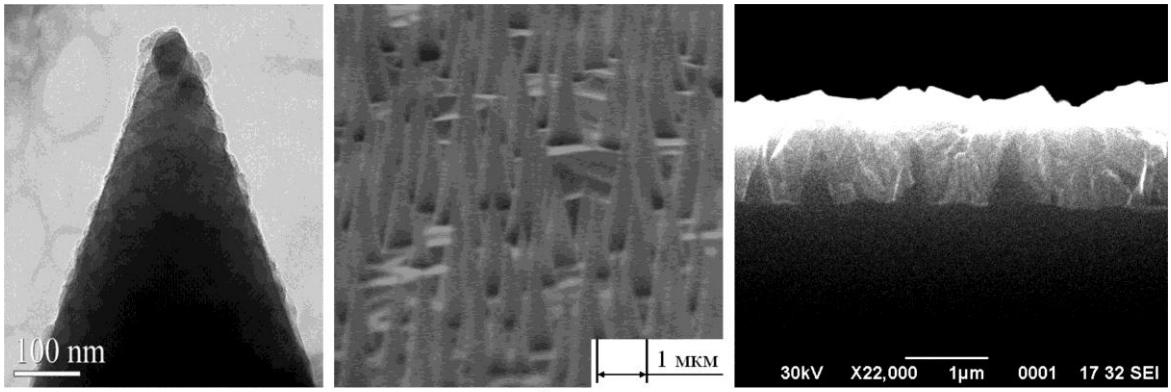
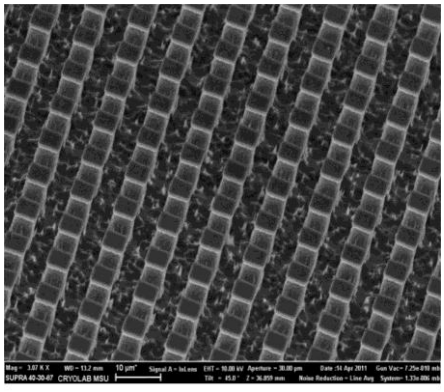


Рис. 9. Энергетические потери электронов в графеновом электроде [21]
Fig. 9. Energy losses of electrons in a graphene electrode [21]

Неравновесность процессов формирования пленок α-C:H:Si:Me и результаты экспериментальных электрофизических исследований привели к необходимости детального изучения профиля состава пленок [22, 26]. В процессе исследований профиля



а *б* *в*



г

Рис. 10. РЭМ-изображения гетероструктуры для КСУ: *а* – вершина кремниевого микроострия; *б* – массивы кремниевых микроострий; *в* – гетероструктура кремний / алмаз / α-C:H:Si:Ni; *г* – топология кристалла автоэмиттера [24, 25]
Fig. 10. SEM images of the structure for the cathode grid knot: *a* – top of silicon micropoint; *b* – arrays of silicon micropoints; *c* – silicon / diamond / α-C:H:Si:Ni heterostructure; *d* – topology of field-emitter chip [24, 25]

элементного и фазового составов пленок обнаружен эффект автомодуляции в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, т. е. в направлении роста пленки. Исследована устойчивость параметров автомодуляции состава пленки к процессам последующих высокотемпературных отжигов. На рис. 11–15 представлены результаты экспериментальных исследований профилей элементного и фазового составов пленок при различных температурах отжига.

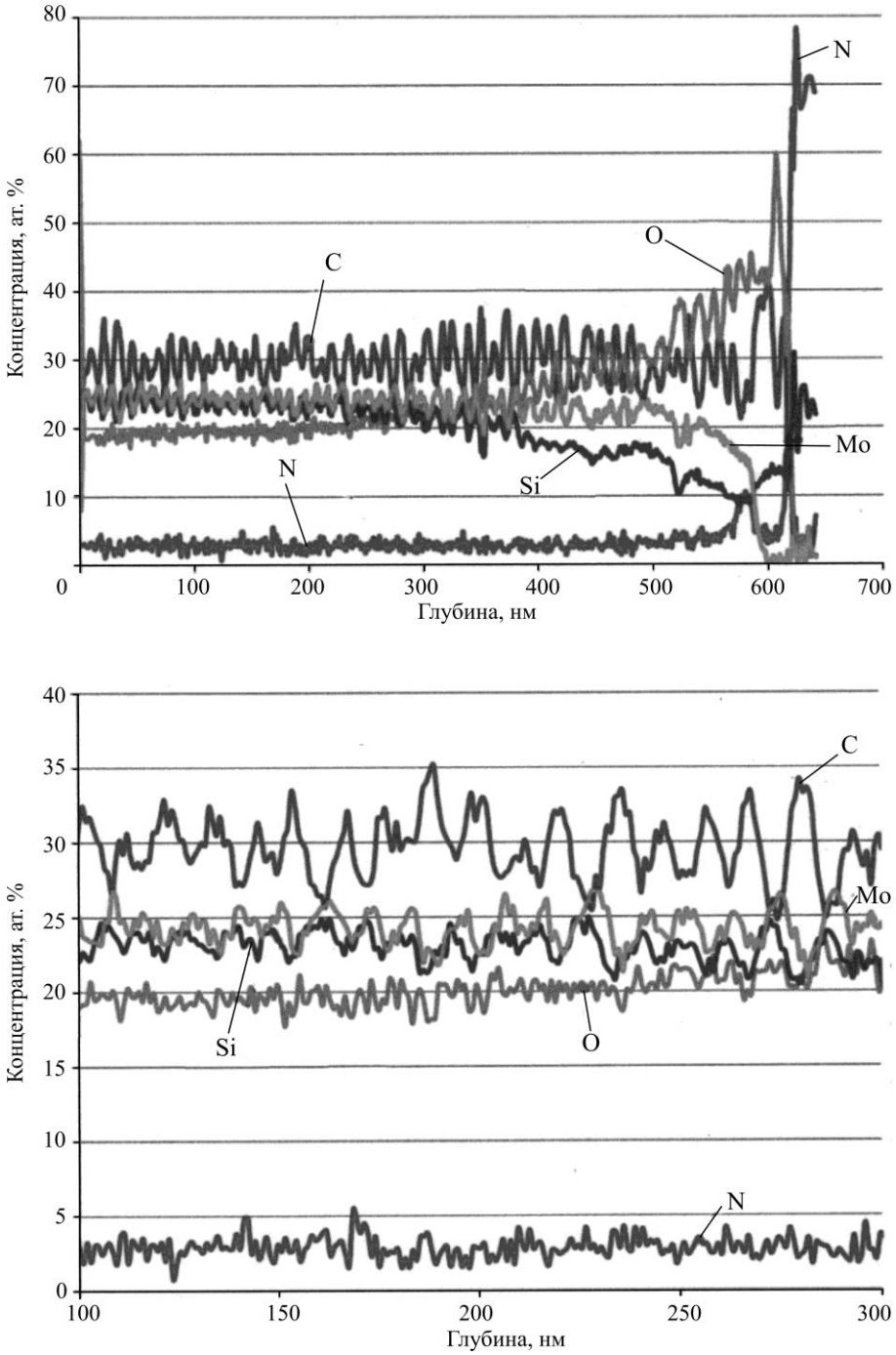


Рис. 11. Профили концентрации элементного состава исходных композитных пленок α-C:H:Si:Me [22, 26]
Fig. 11. The concentration profiles of the elemental composition of the initial composite α-C:H:Si:Me films [22, 26]

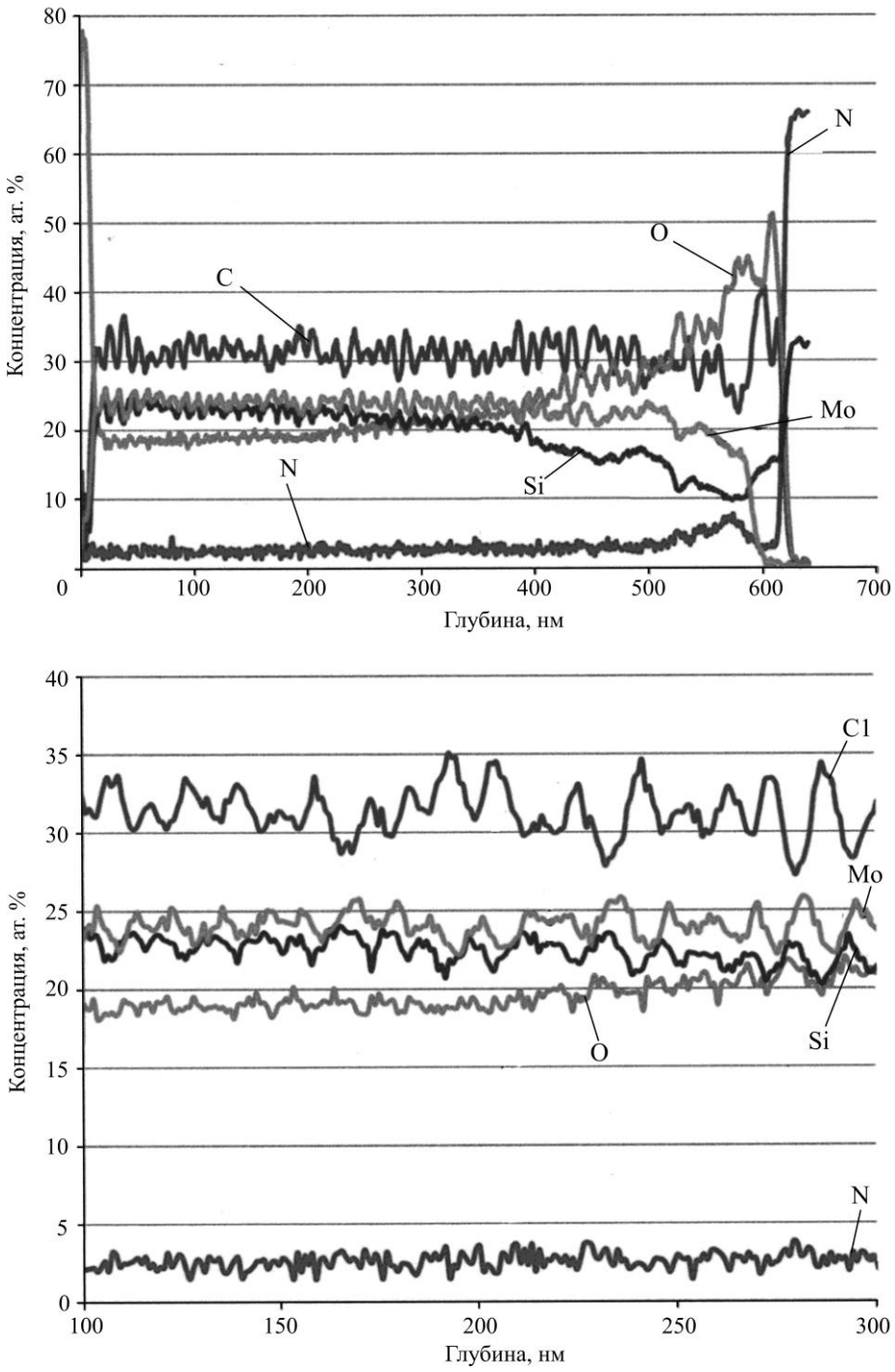


Рис. 12. Профили концентрации элементного состава композитных пленок α-C:H:Si:Me, отожженных в вакууме при температуре 600 °C в течение 1 ч [22, 26]
Fig. 12. The concentration profiles of the elemental composition of composite α-C:H:Si:Me films annealed 1 hour in vacuum at 600 °C [22, 26]

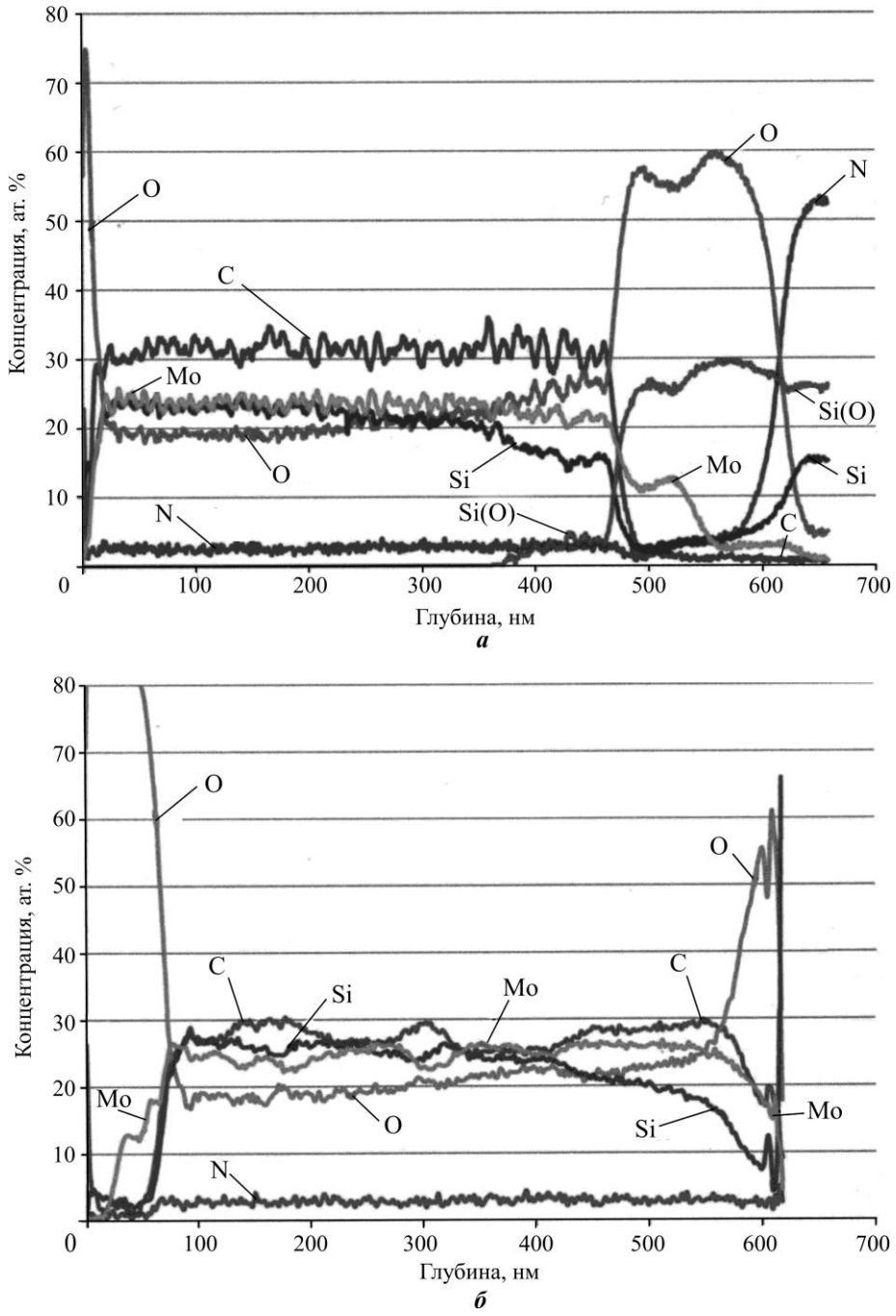


Рис. 13. Профили концентрации элементного состава композитных пленок α-C:H:Si:Me, отожженных при 850 °C в термокамере в атмосфере азота (*а*) и при пропускании электрического тока в атмосферной среде (*б*) [22, 26]

Fig. 13. The concentration profiles of the elemental composition of composite α-C:H:Si:Me films annealed at 850 °C in a heat chamber in a nitrogen atmosphere (*a*), and by passing an electric current in an atmospheric environment (*b*) [22, 26]

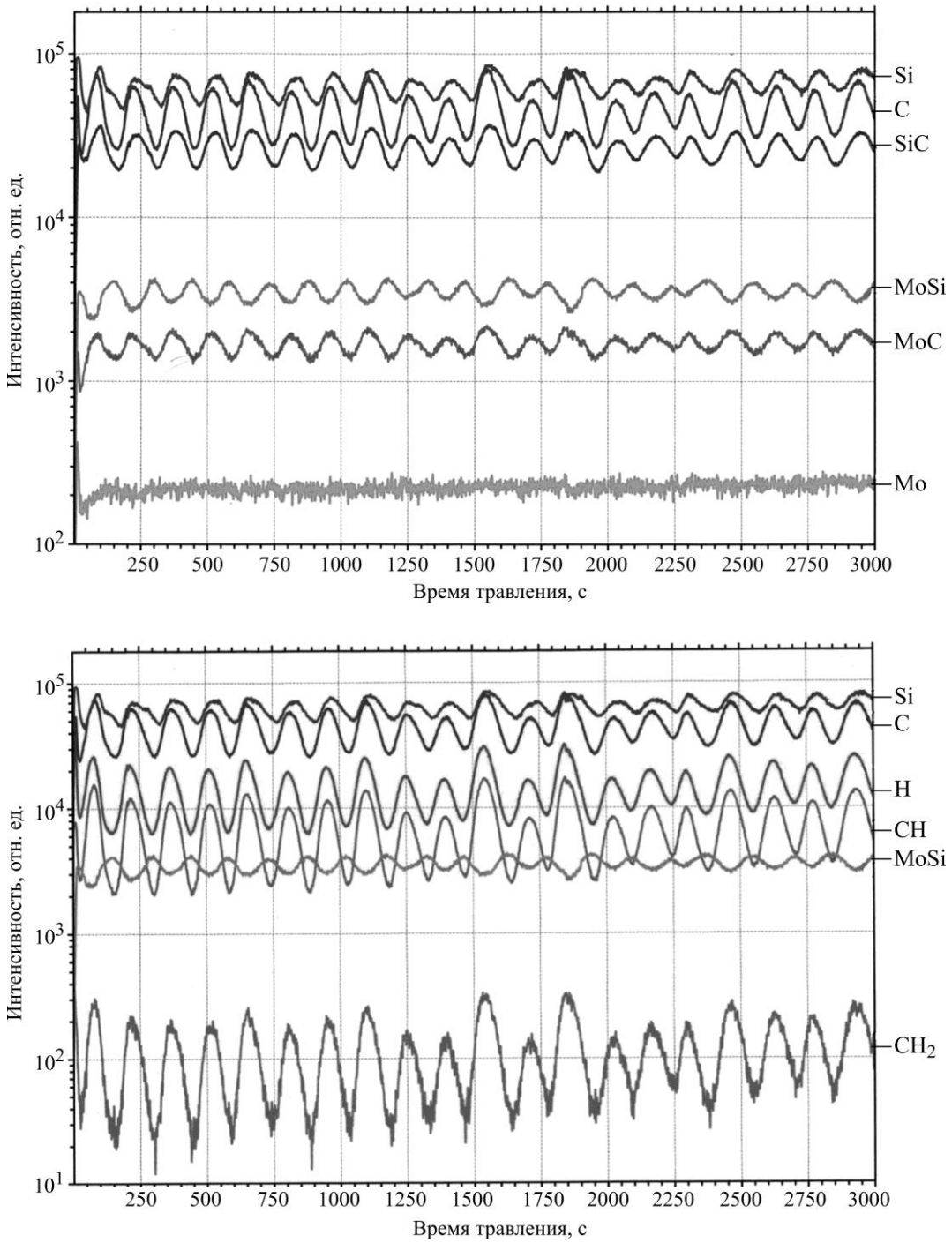


Рис. 14. Профили концентрации элементного и фазового составов исходных композитных пленок α-C:H:Si:Me [22, 26]
Fig. 14. Concentration profiles of elemental and phase composition of initial composite α-C:H:Si:Me films [22, 26]

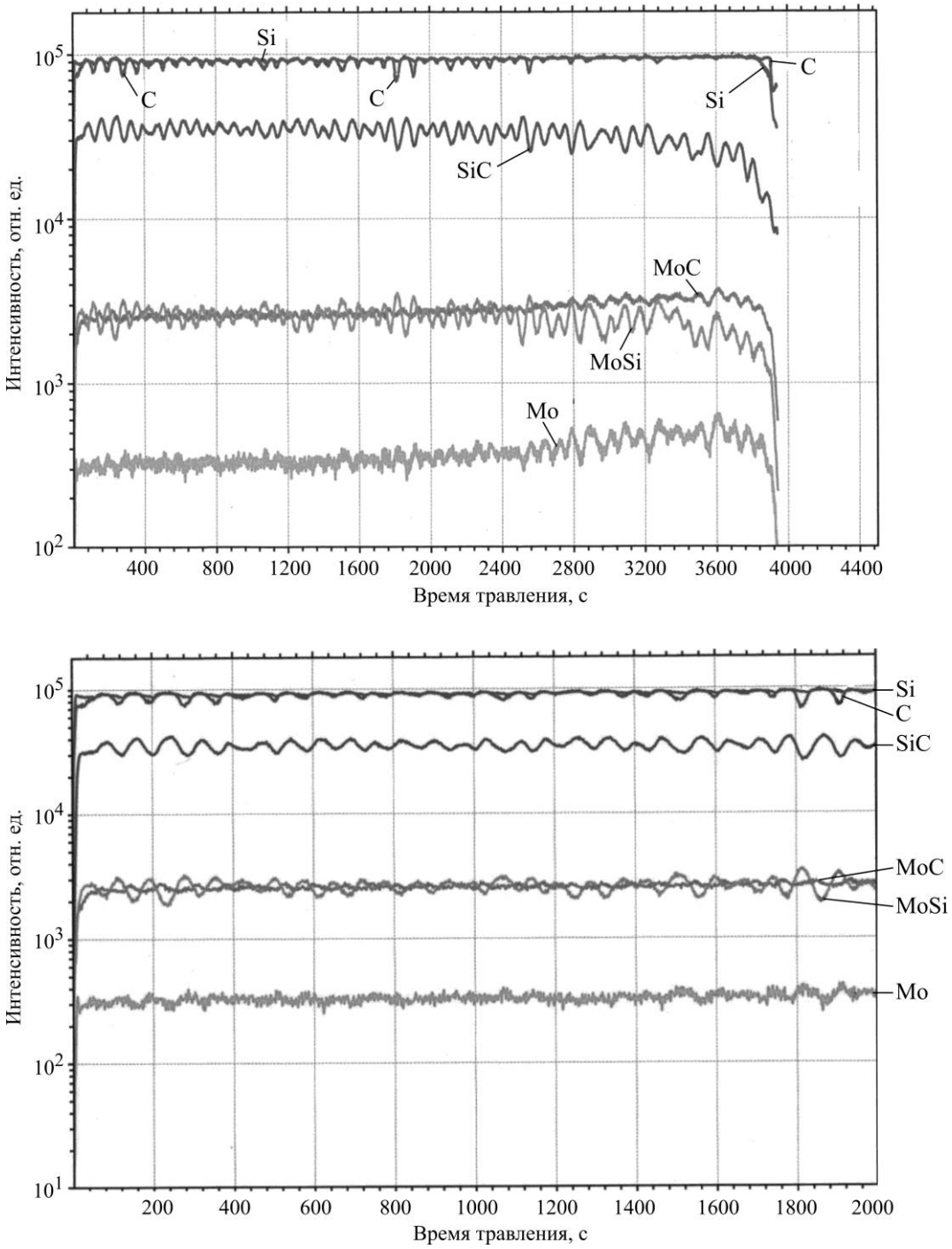


Рис. 15. Профили концентрации элементного и фазового составов композитных пленок α-C:H:Si:Me, отожженных в вакууме при температуре 850 °C [22, 26]
Fig. 15. Concentration profiles of elemental and phase composition of composite α-C:H:Si:Me films annealed in vacuum at 850 °C [22, 26]

Возможность коррелированных периодических изменений (автомодуляции) концентрации элементных и фазовых составов по толщине пленки обусловлена неравновесностью процесса ее формирования. Случайные начальные флуктуации концентраций атомов C либо Si в пленке запускают процесс автомодуляции. Так, флуктуация

концентрации атомов C либо Si в сторону увеличения сопровождается флуктуацией вероятности образования соответственно фаз MoC либо MoSi. Доминирование процесса образования одной из фаз (например, MoC) ведет к локальному обеднению концентрации по этому элементу (в данном случае C) в окрестностях атомов Mo, что замедляет темп образования данной фазы, повышая при этом вероятность образования связей атомов Mo с альтернативным (Si) партнером (MoSi). При профильных измерениях фазового состава экспериментально наблюдается (см. рис. 14) соответствие темпов изменений концентраций фазы MoC и атомов свободного углерода (C). Параллельно этому идет процесс образования фазы SiC, максимумы и минимумы флуктуации которой коррелируют с максимумами и минимумами концентрациями кремниевой и углеродной фаз. В то же время из результатов оже-спектроскопии следует, что концентрации элементного состава по Mo и Si изменяются в направлении роста с незначительным «разбалансом» по толщине пленки амплитудных максимумов концентраций для атомов Mo и Si. Измерения методом вторичной ионной масс-спектрометрии показали, что это результат образований карбидных или «силицидных» фаз.

В процессе отжига пленок α-C:H:Si посредством пропускания электрического тока в открытой системе в течение ~ 0,5 ч с контролем температуры (более 600 °C) поверхности пленки замечена смена активационного характера температурной зависимости проводимости пленки на температурную зависимость, имеющую металлический характер. Полевые зависимости электропроводности исходных пленок как до, так и после отжига током при температурах не более 600 °C носят нелинейный характер. При дальнейшем увеличении температуры отжига энергия активации проводимости пленок α-C:H:Si начинает монотонно уменьшаться. По мере приближения температуры отжига током к значению ~ 700 °C возрастает термостабильность пленок, но исчезает активационный характер ее проводимости. Активационный характер изменений сопротивления исходной пленки от температуры, скорее всего, является следствием термоактивированного транспорта носителей заряда в пленке с участием локализованных глубоких центров. Стремительное уменьшение энергии активации проводимости с повышением температуры отжига в диапазоне 650–700 °C указывает на разрушение активационного канала транспорта заряда, а последующая смена активационного характера зависимости тока от температуры на металлический указывает на реализацию фазовых превращений.

В пленках α-C:H:Si, отожженных при температурах ~ 850 °C, качественно изменяется характер температурной зависимости проводимости. Температурные измерения электропроводности после отжига током в диапазоне данных температур указывают на изменения знака температурной зависимости проводимости. В результате температурная зависимость проводимости начинает проявлять «металлический» характер (сопротивление пленок растет с ростом температуры измеряемого образца), а абсолютное сопротивление резко (на несколько порядков) падает. Для пленок α-C:H:Si:Me картина изменений удельного сопротивления с ростом температуры несколько иная. Исходные пленки имеют существенно меньшие значения удельного сопротивления (~ 10^3 Ом·см), характер температурной зависимости их проводимости так же активационный, но энергия активации проводимости крайне мала, при приближении температуры отжига к значениям ~ 600 °C их электропроводность резко возрастает, а характер температурной зависимости меняется с «полупроводниковой» (активационной) на «металлическую» с удельным сопротивлением ~ 10^{-5} Ом·см. Максимальная термостабильность электрической проводимости наблюдается для композитных пленок α-C:H:Si:Me, отожженных при температурах ~ 650–700 °C.

Согласно рис. 11–15 при приближении температуры отжига к значениям 600–700 °С в пленках α-C:H:Si:Me значительно уменьшаются амплитуды автомодуляции элементного и фазового составов в направлении, нормальном к поверхности пленки. Однако пространственный сдвиг относительных изменений концентраций между фазами MoC и MoSi остается неизменным. Энергия деструкции квазиравновесного состояния пленки, наблюдаемая при температуре отжига, превышающей ~ 750 °С, составляет ~ 0,15–0,17 эВ. Полевые зависимости электропроводности отожженных пленок α-C:H:Si:Me имеют линейный характер.

Развитие технологических методов воздействий на пленки α-C:H:Si и α-C:H:Si:Me привело к возможности формирования на их поверхности наноразмерных объектов посредством воздействия локального электрического поля от острия кантилевера с платиновым покрытием, проводимого в сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Solver P47 (ООО «НТ-МДТ», Россия). Исходная шероховатость поверхности образцов пленок составляла ~ 1 нм. На кантилевер подавалась серия (N = 1…1000) прямоугольных импульсов электрического напряжения U амплитудой, изменяющейся в диапазоне от –10 до +10 В, и длительностью s = 1…1000 мс. Суммарная длительность электрических импульсных воздействий $T = Ns$ варьировалась от 3 мс до 300 с.

В процессе экспериментов установлено, что воздействия на пленку α-C:H:Si импульсами положительной полярности (положительное напряжение на острие кантилевера равно 5 В) приводят к формированию нанообъектов, высота H и диаметр D которых зависят от напряжения U и времени T воздействий. На рис. 16, *а* представлено сформированное за временной интервал T = 8 с на пленке α-C:H:Si СЗМ-изображение такого конусообразного нанообъекта с радиусом вершины r = 5 нм. Процесс формирования нанообъектов имеет пороговый характер. Параметры процесса формирования нанообъектов в сильном поле острия кантилевера (контактный режим) таковы: пороговое напряжение ~ 5 В, время (экспозиция) формирования нанообъекта ~ 1 с при U = 10 В. Высота формируемого нанообъекта при больших значениях временных экспозиций имеет тенденцию к насыщению, в то время как диаметр нанообъекта на уровне основания с ростом длительности экспозиции увеличивается (рис. 16, *б*). Воспроизводимость процесса формирования нанообъектов позволила сформировать из них регулярную матрицу с мощностью массива $5 \cdot 10^8$ элементов/см^2 (рис. 17).

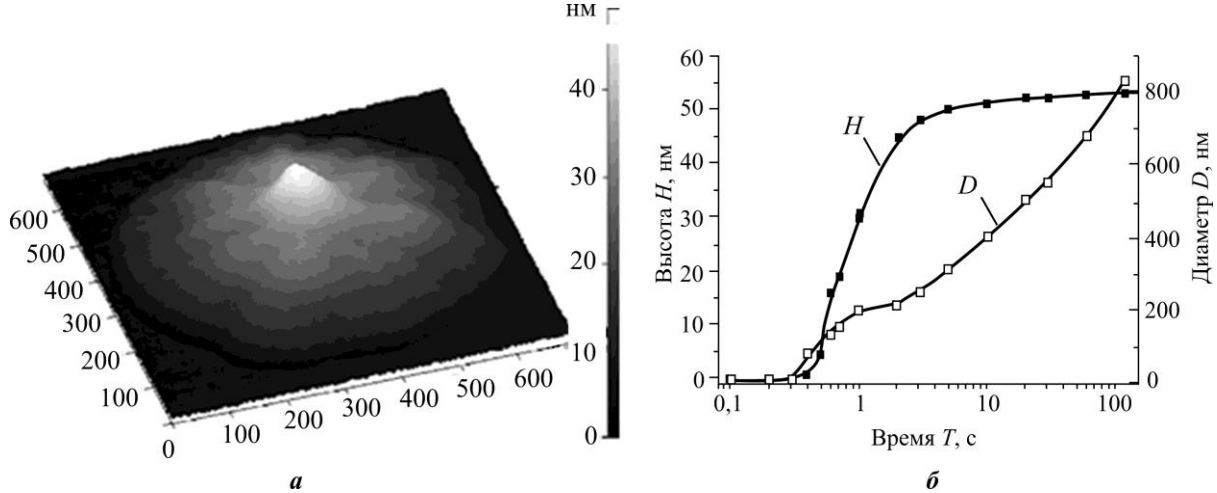


Рис. 16. Результаты воздействия СЗМ на пленку α-C:H:Si:O при U = 10 В: *а* – конусообразная структура, полученная при T = 8 с; *б* – зависимость высоты H формируемых наноразмерных конусов и их диаметра D от заданной длительности экспозиции T [27–29]

Fig. 16. Results of exposure to SPM on the α-C:H:Si:O film at U = 10 V: *a* – cone-shaped structure obtained at T = 8 s; *b* – dependence of the nanoscale cone height H and diameter D from a given exposure time T [27–29]

Результат воздействий на пленки α-C:H:Si:Me локального электрического поля имеет качественно другие проявления. При воздействии локального электрического поля от острия кантилевера на поверхность такой пленки формируется нанообъект, форма которого имеет квазисферическую симметрию (рис. 18). Полярность формирующих импульсов так же положительна, но зависимость процесса формирования от величины поля уже не носит ярко выраженного порогового характера. Возможно, в сильном электрическом поле наличие в пленке атомов металла (α-C:H:Si:Mo) облегчает прохождение процесса локального окисления пленки.

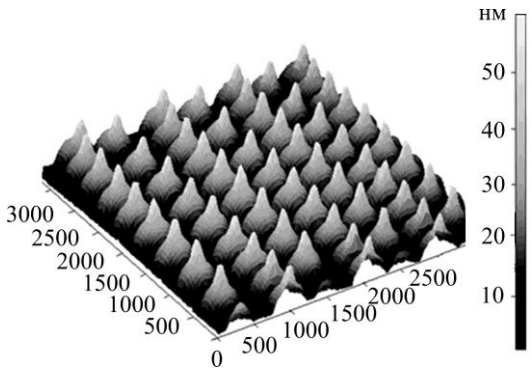


Рис. 17. Массив из регулярных нанообъектов, сформированных в сильном локальном электрическом поле в пленке α-C:H:Si [27–29]
Fig. 17. An array of regular nano-objects formed in a strong local electric field in a α-C:H:Si film [27–29]

Процесс формирования в пленках α-C:H:Si нанообъектов с конической симметрией хорошо воспроизводим и может иметь прикладное значение. Поэтому его исследованию уделено большее внимание [27–29]. Экспериментально установлено, что максимальные высоты H_{max} наноконусов пропорциональны толщине пленки d и достигают ~ 50 нм для пленок толщиной 100 нм. Также установлено, что начальный момент формирования локальных участков таких конусообразных нанообъектов на поверхности пленок α-C:H:Si сопровождается резким уменьшением тока проводимости (рис. 19). Это говорит о значительных фазовых изменениях в пленке, протекающих в сильном электрическом поле. Данные изменения могут быть связаны как с локальным окислением элементного состава пленки, так и с изменением фазовых соотношений в пленке (между sp2- и sp3-фазами).

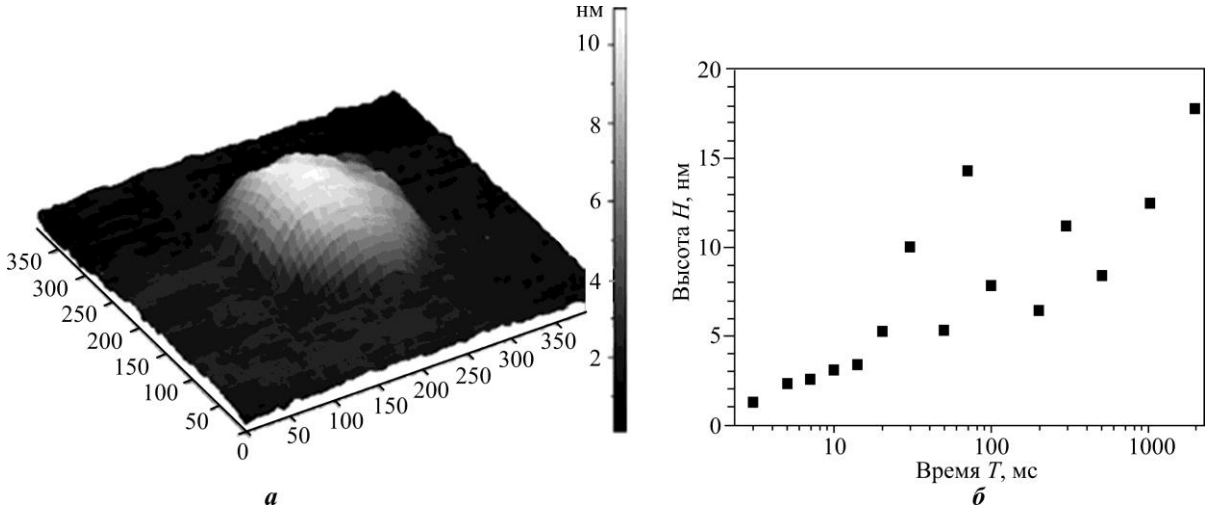


Рис. 18. Результаты локальных полевых воздействий на пленку (α-C:H):Si:O:Mo при U = 8 В: *а* – нанообъект в форме полусферы, сформированный при воздействии локального электрического поля в течение T = 60 мс; *б* – зависимость высоты H сформированных нанообъектов от времени T экспозиции [27–29]
Fig. 18. Results of local field effects on the film (α-C:H):Si:O:Mo at U = 8 V: *a* – a hemisphere-shaped nano-object formed at the time of exposure to a local electric field T = 60 ms; *b* – dependence of the height H of the formed nano-object from the exposure time T [27–29]

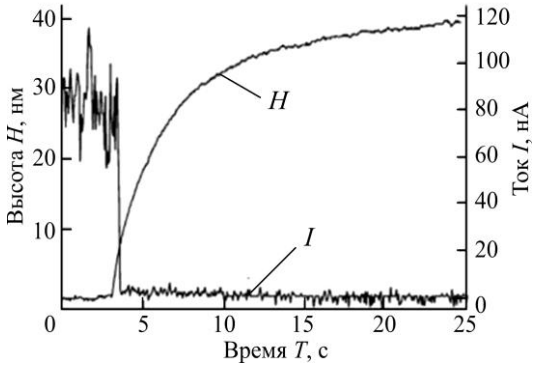


Рис. 19. Динамика изменений высот нанообъектов *H* и тока *I* в течение времени *T* формирования объекта локальным электрическим полем [27–29]

Fig. 19. Dynamics of changes in the height *H* of the nano-object and the magnitude of the current *I* during the time *T* of the formation of the object by the local electric field [27–29]

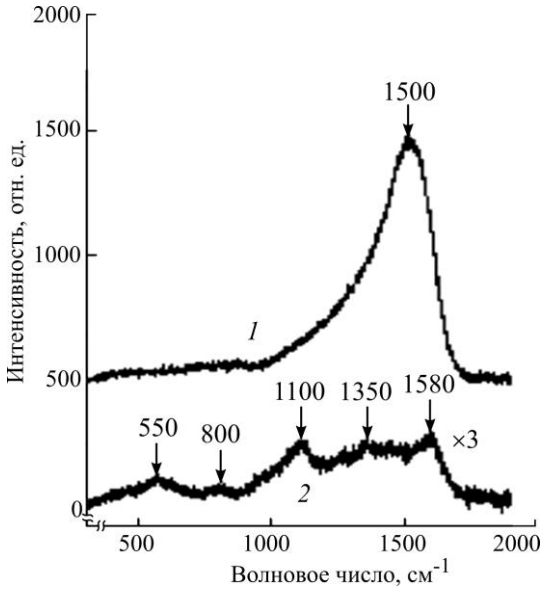


Рис. 20. Спектры комбинационного рассеяния света структуры α-C:H:Si/Si до (кривая *1*) и после (кривая *2*) воздействий СЗМ [30]

Fig. 20. Raman scattering spectra of the α-C:H:Si/Si structure before (curve *1*) and after (curve *2*) SPM treatment [30]

Сравнительная оже-спектроскопия исходной и модифицированной областей поверхности пленки в диапазоне кинетических энергий 220–260 эВ указывает на изменения фазового состава пленки. Изучение КР-спектров позволило установить, что пленка, исходно содержащая множество фаз аллотропных соединений углерода, при локальных электрических полевых воздействиях превращается в пленку, содержащую наноразмерные объекты с доминированием в их составе кластеров из упорядоченных кристаллитов (sp3, карбиды, силициды). КР-спектр исходной пленки (рис. 20, кривая *1*) характеризуется широкой полосой при 1500 $см^{-1}$ и низкочастотным «плечом» до 900 $см^{-1}$. Такой КР-спектр характерен для аморфной углеродной пленки α-C:H:Si:O и вызван наличием в кластерах ароматических колец и углеродных цепей, связанных с sp2. Отметим, что пик КР в отсутствие кремния (пленка α-C:H) приходится на ~ 1550 $см^{-1}$, а сдвиг полосы за счет вхождения Si смещает его в положение ~ 1500 $см^{-1}$ за счет слабой связи Si–C по сравнению со связью C–C [30, 31]. Спектр комбинационного рассеяния света в области модифицированной пленки (рис. 20, кривая *2*) включает в себя по меньшей мере пять полос. Полосы 550, 800 и 1100 $см^{-1}$ относятся соответственно к колебательным связям Si–Si, Si–C [30] и C–C [32] в sp3-гибридизации, полосы 1580 $см^{-1}$ – G-пик и 1350 $см^{-1}$ – D-пик [33].

Изучено поведение сформированных в локальном поле нанообъектов при проведении температурных отжигов образцов. На рис. 21 представлены схематическое изображение динамики поведения профиля сечения кластера в процессе отжига при температурах 400 и 700 °C и вакууме 1,3 Па и его РЭМ-изображение.

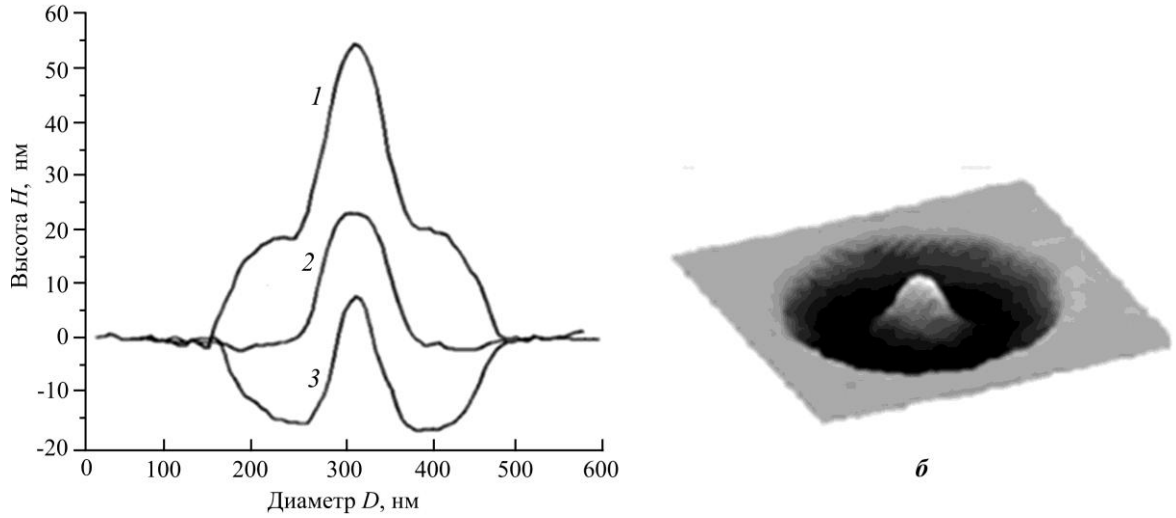


Рис. 21. Схематические изображения эволюции топологии нанообъектов, сформированных локальным электрическим полем: *1* – профиль сечения кластера; *2*, *3* – изменения топологии нанообъектов в процессе термообработки при температурах 400 и 700 °С соответственно (*а*); РЭМ-изображение конечного состояния нанообъекта после термической обработки (*б*) [27, 28]

Fig. 21. Schematic representations of the evolution of the topology of nano-objects formed by the local electric field of nano-objects: *1* – cluster cross-section profile; *2*, *3* – variations in the topology of nano-objects after heat treatment at temperatures 400 and 700 °C respectively (*a*); SEM image of the final state of a nanoobject after heat treatment (*b*) [27, 28]

Заключение. В результате развития технологий получения пленок α-C:H:Si и α-C:H:Si:Me, поиска и освоения областей их возможных применений в приборных разработках появились опытные разработки компактных приборов силовой СВЧ-электроники (~ 150 ГГц, 20–30 Вт) [34], существенно расширились возможности регистрации и распознавания объектов, излучающих в ультрафиолетовой области (150–250 нм, 10^{-11}Вт/Гц^{0,5}), разработаны излучатели спектрального диапазона 2–14 мкм, успешно используемые в анализаторах спектров. Технология формирования нанообъектов на поверхности пленок α-C:H:Si может применяться для разработки запоминающих сред постоянной энергонезависимой радиационно и термически стойкой памяти.

Продолжающийся поиск альтернативных методов получения углеродных пленок [35] и детальные исследования их характеристик позволят расширить области их эффективных применений.

Литература

1. Diamond FET using high-quality polycrystalline diamond with f_T of 45 GHz and f_{max} of 120 GHz / ***K. Ueda, M. Kasu, Y. Yamauchi et al.*** // IEEE Electron Device Letters. 2006. Vol. 27. Iss. 7. P. 570–572. https://doi.org/10.1109/LED.2006.876325

2. Bunch characteristics of an electron beam generated by a diamond secondary emitter amplifier / ***K. L. Jensen, J. E. Yater, J. L. Shaw et al.*** // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 108. Iss. 4. Art. ID: 044509. https://doi.org/10.1063/1.3462437

3. ***Il'ichev E. A., Kuleshov A. E., Poltoratskii E. A., Rychkov G. S.*** Electron multiplier concentrator on the base of polycrystalline diamond film // Diamond & Related Materials. 2011. Vol. 20. Iss. 1. P. 23–25. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.11.002

4. Image converter tubes with diamond photocathodes and electron flow multipliers / ***V. A. Bespalov, E. A. Il'ichev, I. P. Kazakov et al.*** // Diamond & Related Materials. 2021. Vol. 120. Art. No. 108603. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108603

5. Characteristics of solar-blind electron-optical converters with diamond photocathodes / ***V. A. Bespalov, E. A. Il'ichev, G. A. Kirpilenko et al.*** // Tech. Phys. Lett. 2021. Vol. 47. Iss. 6. P. 432–435. https://doi.org/10.1134/S1063785021050047

6. Design and investigation of UV image detectors / ***V. A. Bespalov, V. M. Glazov, E. A. Il'ichev et al.*** // Tech. Phys. 2015. Vol. 60. Iss. 4. P. 553–560. https://doi.org/10.1134/S1063784215040076

7. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene / ***Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins et al.*** // Science. 2010. Vol. 327. Iss. 5966. P. 662. https://doi.org/10.1126/science.1184289

8. Lateral emitter as a base element of integrated emission electronics / ***S. A. Gavrilov, É. A. Il'ichev, A. I. Kozlitin et al.*** // Tech. Phys. Lett. 2004. Vol. 30. Iss. 6. P. 466–468. https://doi.org/10.1134/1.1773337

9. Effects of UV laser micropatterning on frictional performance of diamond-like nanocomposite films / ***E. V. Zavedeev, O. S. Zilova, A. D. Barinov et al.*** // Appl. Phys. A. 2016. Vol. 122. Iss. 11. Art. No. 961. https://doi.org/10.1007/s00339-016-0508-7

10. Studying the transparency of graphene for low-energy electrons / ***E. A. Il'ichev, A. E. Kuleshov, D. M. Migunov et al.*** // Tech. Phys. Lett. 2018. Vol. 44. P. 848–851. https://doi.org/10.1134/S1063785018090201

11. ***Dorfman V. F.*** Preface // Diamond and diamond-like carbon coatings 1990: proc. of the 1st European conf. (Crans-Montana, Switzerland, Sept. 17–19, 1990). Amsterdam: Elsevier Science, 1991. P. 806.

12. ***Dorfman V. F.*** Diamond-like nanocomposites (DLN) // Thin Solid Films. 1992. Vol. 212. P. 267–273. https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90532-G

13. Diamond-like nanocomposites: electronic transport mechanisms and some applications / ***V. F. Dorfman, A. Bozko, B. N. Pypkin et al.*** // Thin Solid Films. 1992. Vol. 212. P. 274–281. https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90533-H

14. Control of properties of diamond-like silicon–carbon films / ***A. I. Popov, A. D. Barinov, V. M. Emets et al.*** // Phys. Solid State. 2020. Vol. 62. Iss. 10. P. 1780–1786. https://doi.org/10.1134/S1063783420100261

15. Nanoamorphe Kohlenstoffschichten für Infrarotstrahler / ***G. Kirpilenko, V. Dmitriev, T. Skotheim et al.*** // Photonik. 2008. Vol. 6. S. 35–37.

16. Thermostable resistors based on diamond-like carbon films deposited by CVD method / ***V. K. Dmitriev, V. N. Inkin, G. G. Kirpilenko et al.*** // Diamond & Related Materials. 2001. Vol. 10. P. 1007–1010. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00612-9

17. Исследование молекулярной структуры матрицы алмазоподобных кремний-углеродных нанокомпозитов / ***А. И. Белогорохов, А. М. Додонов, М. Д. Малинкович и др.*** // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 1. С. 69–71.

18. Микроэлектромеханические переключатели на основе аморфных алмазоподобных углеродных пленок / ***В. А. Власенко, С. Н. Беляев, А. Г. Ефимов и др.*** // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 15. С. 105–110.

19. Микроэлектромеханические коммутаторы для радиочастотных устройств / ***В. А. Власенко, А. Г. Ефимов, Э. А. Ильичев и др.*** // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 10 (111). С. 30–34.

20. ***Власенко В. А., Ефимов А. Г., Ильичев Э. А., Полторацкий Э. А.*** Перспективы использования элементов микроэлектромеханических систем в СВЧ-модулях // Вопросы радиоэлектроники. 2009. Т. 3. № 1. С. 137–143.

21. Peculiarities of graphene layer formation from amorphous carbon and silicon-carbon films / ***E. A. Il'ichev, E. P. Kirilenko, G. N. Petrukhin et al.*** // Tech. Phys. Lett. 2014. Vol. 40. Iss. 1. P. 52–54. https://doi.org/10.1134/S1063785014010234

22. Способ формирования графеновых пленок / ***Э. А. Ильичев, Е. П. Кириленко, Г. Н. Петрухин и др.*** // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 7. С. 62–66.

23. Free-standing epitaxial graphene / ***Sh. Shivaraman, R. A. Barton, X. Yu et al.*** // Nano Lett. 2009. Vol. 9. Iss. 9. P. 3100–3105. https://doi.org/10.1021/nl900479g

24. Development and investigation of a field emission medium for autocathodes of mobile power microwave devices / ***V. A. Bespalov, E. A. Il'ichev, S. V. Kuklev et al.*** // Techn. Phys. 2018. Vol. 63. Iss. 3. P. 443–451. https://doi.org/10.1134/S1063784218030027

25. Пат. 2629013 РФ. Автоэмиссионный сверхвысокочастотный диод и способ его изготовления / ***В. А. Беспалов, Э. А. Ильичев, Г. С. Рычков и др.***; заявл. 06.07.2015; опубл. 24.08.2017, Бюл. № 24. 9 с.

26. Evolution of properties in composite carbon films under thermal conditions and in the presence of a catalyst / ***S. N. Belyaev, G. G. Kirpilenko, E. P. Kirilenko et al.*** // J. Surf. Investig. 2016. Vol. 10. Iss. 4. P. 753–757. https://doi.org/10.1134/S1027451016040042

27. Synthesis, characterization and nanostructuring of (a-C:H):Si and (a-C:H):Si:metal films / ***G. G. Kirpilenko, V. D. Frolov, E. V. Zavedeev et al.*** // Diamond & Related Materials. 2006. Vol. 15. Iss. 4–8. P. 1147–1150. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.10.026

28. New type of regular carbon nanostructures: Nanocones on the surfaces of carbon-silicon (a-C:H) composite films / ***V. D. Frolov, S. M. Pimenov, E. V. Zavedeev et al.*** // J. Surf. Investig. 2007. Vol. 1. Iss. 3. P. 303–305. https://doi.org/10.1134/S1027451007030135

29. Nanocones on (a-C:H):Si composite films: Thermal stability, growth dynamics and electrical properties / ***V. D. Frolov, E. V. Zavedeev, S. M. Pimenov et al.*** // Diamond & Related Materials. 2007. Vol. 16. Iss. 4–7. P. 1218–1221. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.11.013

30. Optical properties of nanostructured a-C:H:Si films / ***V. D. Frolov, V. A. Gerasimenko, V. V. Kononenko et al.*** // Nanotechnol. Russia. 2009. Vol. 4. Iss. 5-6. P. 366–372. https://doi.org/10.1134/S1995078009050152

31. Relation between mechanical and structural properties of silicon-incorporated hard a-C:H films / ***A. L. Baia Neto, R. A. Santos, F. L. Freire Jr. et al.*** // Thin Solid Films. 1997. Vol. 293. Iss. 1-2. P. 206–211. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08948-1

32. Characterization of silicon-stabilized amorphous hydrogenated carbon / ***W. C. Vassell, A. K. Gangopadhyay, T. J. Potter et al.*** // J. Mater. Eng. Perform. 1997. Vol. 6. Iss. 4. P. 426–432. https://doi.org/10.1007/s11665-997-0112-2

33. UV studies of tetrahedral bonding in diamond-like amorphous carbon / ***V. I. Merkulov, J. S. Lannin, C. H. Munro et al.*** // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. Iss. 25. P. 4869–4872. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4869

34. Diamond semiconductor technology for RF device applications / ***Y. Gurbur, O. Esame, I. Tekin et al.*** // Solid-State Electronics. 2005. Vol. 49. Iss. 7. P. 1055–1070. https://doi.org/10.1016/j.sse.2005.04.005

35. Влияние переходных металлов на диэлектрические свойства алмазоподобных кремний-углеродных пленок / ***А. И. Попов, А. Д. Баринов, В. М. Емец и др.*** // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 11. С. 1844–1851. https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51586.132

Обзор поступил в редакцию 12.09.2022 г.; одобрен после рецензирования 26.09.2022 г.;
принят к публикации 29.11.2022 г.

Информация об авторах

Дмитриев Виталий Константинович – кандидат технических наук, инженер научно-исследовательской лаборатории функциональной электроники Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), 29dmv37@mail.ru

Ильичёв Эдуард Анатольевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры квантовой физики и наноэлектроники, начальник научно-исследовательской лаборатории функциональной электроники Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), edil44@mail.ru

Кирпиленко Григорий Григорьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры телекоммуникационных систем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), ggkirpilenko@yandex.ru

Петрухин Георгий Николаевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории функциональной электроники Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), gpetruhin@mail.ru

Рычков Геннадий Сергеевич – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории функциональной электроники Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), mstlena2@mail.ru

Фролов Вадим Дмитриевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Россия, 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, 38), frolov@ran.gpi.ru

References

1. Ueda K., Kasu M., Yamauchi Y., Makimoto T., Schwitters M., Twitchen D. J., Scarsbrook G. A., Coe S. E. Diamond FET using high-quality polycrystalline diamond with f_T of 45 GHz and f_{max} of 120 GHz. *IEEE Electron Device Letters,* 2006, vol. 27, iss. 7, pp. 570–572. https://doi.org/10.1109/LED.2006.876325

2. Jensen K. L., Yater J. E., Shaw J. L., Myers R. E., Pate B. B., Butler J. E., Feygelson T. Bunch characteristics of an electron beam generated by a diamond secondary emitter amplifier. *Journal of Applied Physics,* 2010, vol. 108, iss. 4, art. ID: 044509. https://doi.org/10.1063/1.3462437

3. Il'ichev E. A., Kuleshov A. E., Poltoratskii E. A., Rychkov G. S. Electron multiplier concentrator on the base of polycrystalline diamond film. *Diamond & Related Materials,* 2011, vol. 20, iss. 1, pp. 23–25. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.11.002

4. Bespalov V. A., Il'ichev E. A., Kazakov I. P., Kirpilenko G. G., Kozlitin A. I., Minakov P. V., Saraikin V. V., Klekovkin A. V., Kuklev S. V., Petrukhin G. N. et al. Image converter tubes with diamond photocathodes and electron flow multipliers. *Diamond & Related Materials,* 2021, vol. 120, art. no. 108603. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108603

5. Bespalov V. A., Il'ichev E. A., Kazakov I. P., Kirpilenko G. A., Kozlitin A. I., Minakov P. V., Saraikin V. A., Klekovkin A. V., Kuklev S. V., Petrukhin G. N. et al. Characteristics of solar-blind electron-optical converters with diamond photocathodes. *Tech. Phys. Lett.,* 2021, vol. 47, iss. 6, pp. 432–435. https://doi.org/10.1134/S1063785021050047

6. Bespalov V. A., Glazov V. M., Il'ichev E. A., Klimov Yu. A., Kuklev S. V., Kuleshov A. E., Nabiev R. M., Petrukhin G. N., Potapov B. G., Rychkov G. S. et al. Design and investigation of UV image detectors. *Tech. Phys.,* 2015, vol. 60, iss. 4, pp. 553–560. https://doi.org/10.1134/S1063784215040076

7. Lin Y.-M., Dimitrakopoulos C., Jenkins K. A., Farmer D. B., Chiu H.-Y., Grill A., Avouris Ph. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science,* 2010, vol. 327, iss. 5966, p. 662. https://doi.org/10.1126/science.1184289

8. Gavrilov S. A., Il'ichev É. A., Kozlitin A. I., Poltoratskii É. A., Rychkov G. S., Dzbanovskii N. N., Dvorkin V. V., Suetin N. V. Lateral emitter as a base element of integrated emission electronics. *Tech. Phys. Lett.,* 2004, vol. 30, iss. 6, pp. 466–468. https://doi.org/10.1134/1.1773337

9. Zavedeev E. V., Zilova O. S., Shupegin M. L., Barinov A. D., Arutyunyan N. R., Roch T., Pimenov S. M. Effects of UV laser micropatterning on frictional performance of diamond-like nanocomposite films. *Appl. Phys. A,* 2016, vol. 122, iss. 11, art. no. 961. https://doi.org/10.1007/s00339-016-0508-7

10. Il'ichev E. A., Kuleshov A. E., Migunov D. M., Nabiev R. M., Petrukhin G. N., Rychkov G. S., Teverovskaya E. G., Khaustov V. O. Studying the transparency of graphene for low-energy electrons. *Tech. Phys. Lett.,* 2018, vol. 44, pp. 848–851. https://doi.org/10.1134/S1063785018090201

11. Dorfman V. F. Preface. *Diamond and diamond-like carbon coatings 1990, proc. of the 1st European conf. (Crans-Montana, Switzerland, Sept. 17–19, 1990).* Amsterdam, Elsevier Science, 1991, p. 806.

12. Dorfman V. F. Diamond-like nanocomposites (DLN). *Thin Solid Films,* 1992, vol. 212, pp. 267–273. https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90532-G

13. Dorfman V. F., Bozhko A., Pypkin B. N., Borra R. T., Srivatsa A. R., Zhang H., Skotheim T. A., Khan I., Rodichev D., Kirpilenko G. Diamond-like nanocomposites: electronic transport mechanisms and some applications. *Thin Solid Films,* 1992, vol. 212, pp. 274–281. https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90533-H

14. Popov A. I., Barinov A. D., Emets V. M., Chukanova T. S., Shupegin M. L. Control of properties of diamond-like silicon–carbon films. *Phys. Solid State,* 2020, vol. 62, iss. 10, pp. 1780–1786. https://doi.org/10.1134/S1063783420100261

15. Kirpilenko G., Dmitriev V., Skotheim T., Øhlckers P., Kunsch J. Nanoamorphe Kohlenstoffschichten für Infrarotstrahler. *Photonik,* 2008, vol. 6, ss. 35–37.

16. Dmitriev V. K., Inkin V. N., Kirpilenko G. G., Potapov B. G., Ilyichev E. A., Shelukhin E. Y. Thermostable resistors based on diamond-like carbon films deposited by CVD method. *Diamond & Related Materials,* 2001, vol. 10, pp. 1007–1010. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00612-9

17. Belogorokhov A. I., Dodonov A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Smirnov A. P., Shupegin M. L. Studying of molecular structure of matrix of diamond-like silicon-carbon nanocomposites. *Izv. vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering,* 2007, no. 1, pp. 69–71. (In Russian).

18. Vlasenko V. A., Belyaev S. N., Efimov A. G., Il'ichev E. A., Malenkovich M. D., Nemirovskii V. E., Poltoratskii E. A., Goryachev A. V. et al. Microelectromechanical switches based on amorphous diamond-like carbon films. *Pis'ma v ZhTF = JTP Letters,* 2009, vol. 35, no. 15, pp. 105–110. (In Russian).

19. Vlasenko V. A., Efimov A. G., Il'ichev E. A., Nemirovskii V. E., Poltoratskii E. A., Gorjachev A. V., Popkov A. F., Frolova G. V., Shupegin M. L. MEMS commutators for -F devices. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika = Nano- and microsystem technology,* 2009, no. 10 (111), pp. 30–34. (In Russian).

20. Vlasenko V. A., Efimov A. G., Ilyichev E. A., Poltoratsky E. A. Prospects for the use of microelectromechanical systems in microwave modules. *Voprosy radioelektroniki = Questions of Radio Electronics,* 2009, vol. 3, no. 1, pp. 137–143. (In Russian).

21. Il'ichev E. A., Kirilenko E. P., Petrukhin G. N., Rychkov G. S., Sakharov O. A., Khamdokhov E. Z., Chernyavskaya E. S., Shupegin M. L., Shchekin A. A. Peculiarities of graphene layer formation from amorphous carbon and silicon-carbon films. *Tech. Phys. Lett.,* 2014, vol. 40, iss. 1, pp. 52–54. https://doi.org/10.1134/S1063785014010234

22. Il'ichev E. A., Kirilenko E. P., Petrukhin G. N., Rychkov G. S., Sakharov O. A., Khamdokhov Z. M., Khamdokhov E. Z., Chernyavskaya E. S., Shupegin M. L., Shchekin A. A. Method for the formation of graphene films. *Tech. Phys.,* 2014, vol. 59, iss. 7, pp. 1007–1011. https://doi.org/10.1134/S1063784214070135

23. Shivaraman Sh., Barton R. A., Yu X., Alden J., Herman L., Chandrashekhar MVS, Park J., McEuen P. L., Parpia J. M. et al. Free-standing epitaxial graphene. *Nano Lett.,* 2009, vol. 9, iss. 9, pp. 3100–3105. https://doi.org/10.1021/nl900479g

24. Bespalov V. A., Il'ichev E. A., Kuklev S. V., Kuleshov A. E., Nabiev R. M., Patyukov N. N., Petrukhin G. N., Rychkov G. S. et al. Development and investigation of a field emission medium for autocathodes of mobile power microwave devices. *Techn. Phys.,* 2018, vol. 63, iss. 3, pp. 443–451. https://doi.org/10.1134/S1063784218030027

25. Bespalov V. A., Ilichev E. A., Rychkov G. S., Petrukhin G. N., Kuklev S. V., Kuleshov A. E., Sokolov D. S., Sokolova N. V., Yakushov S. S. *Auto-emission super-frequency diode and method of its manufacture.* Patent 2629013 RF, publ. 24.08.2017, Bul. no. 24. 9 p. (In Russian).

26. Belyaev S. N., Kirpilenko G. G., Kirilenko E. P., Goryachev A. V., Il'ichev E. A., Rychkov G. S., Petrukhin G. N., Migunova E. S., Shelyukhin E. Yu., Dronova D. A. Evolution of properties in composite carbon films under thermal conditions and in the presence of a catalyst. *J. Surf. Investig.,* 2016, vol. 10, iss. 4, pp. 753–757. https://doi.org/10.1134/S1027451016040042

27. Kirpilenko G. G., Frolov V. D., Zavedeev E. V., Pimenov S. M., Konov V. I., Shelukhin E. Y., Loubnin E. N. Synthesis, characterization and nanostructuring of (a-C:H):Si and (a-C:H):Si:metal films. *Diamond & Related Materials,* 2006, vol. 15, pp. 1147–1150. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.10.026

28. Frolov V. D., Pimenov S. M., Zavedeev E. V., Konov V. I., Lubnin E. N., Kirpilenko G. G. New type of regular carbon nanostructures: Nanocones on the surfaces of carbon-silicon (a-C:H) composite films. *J. Surf. Investig.,* 2007, vol. 1, iss. 3, pp. 303–305. https://doi.org/10.1134/S1027451007030135

29. Frolov V. D., Zavedeev E. V., Pimenov S. M., Konov V. I., Loubnin E. N., Kirpilenko G. G. Nanocones on (a-C:H):Si composite films: Thermal stability, growth dynamics and electrical properties. *Diamond & Related Materials,* 2007, vol. 16, iss. 4–7, pp. 1218–1221. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.11.013

30. Frolov V. D., Gerasimenko V. A., Kononenko V. V., Pimenov S. M., Khomich A. V., Kovalev V. I., Kirpilenko G. G., Shelukhin E. Yu. Optical properties of nanostructured a-C:H:Si films. *Nanotechnol. Russia,* 2009, vol. 4, iss. 5-6, pp. 366–372. https://doi.org/10.1134/S1995078009050152

31. Baia Neto A. L., Santos R. A., Freire Jr. F. L., Camargo Jr. S. S., Carius R., Finger F., Beyer W. Relation between mechanical and structural properties of silicon-incorporated hard a-C:H Films. *Thin Solid Films,* 1997, vol. 293, iss. 1-2, pp. 206–211. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08948-1

32. Vassell W. C., Gangopadhyay A. K., Potter T. J., Tamor M. A., Rokosz M. J. Characterization of silicon-stabilized amorphous hydrogenated carbon. *J. Mater. Eng. Perform.,* 1997, vol. 6, iss. 4, pp. 426–432. https://doi.org/10.1007/s11665-997-0112-2

33. Merkulov V. I., Lannin J. S., Munro C. H., Asher S. A., Veerasamy V. S., Milne W. I. UV studies of tetrahedral bonding in diamond-like amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.,* 1997, vol. 78, iss. 25, pp. 4869–4872. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4869

34. Gurbur Y., Esame O., Tekin I., Kang W. P., Davidson J. L. Diamond semiconductor technology for RF device applications. *Solid-State Electronics,* 2005, vol. 49, iss. 7, pp. 1055–1070. https://doi.org/10.1016/j.sse.2005.04.005

35. Popov A. I., Barinov A. D., Yemets V. M., Castro R. A., Kolobov A. V., Kononov A. A., Ovcharov A. V., Chukanova T. S. Effect of transition metals on the dielectric properties of diamond-like silicon-carbon films. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State,* 2021, vol. 63, no. 11, pp. 1844–1851. (In Russian). https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51586.132

The review was submitted 12.09.2022; approved after reviewing 26.09.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Vitaley K. Dmitriev – Cand. Sci. (Eng.), Engineer of the Research Laboratory of Functional Electronics, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), 29dmv37@mail.ru

Eduard A. Il'ichev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. of the Quantum Physics and Nanoelectronics Department, Head of the Research Laboratory of Functional Electronics, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), edil44@mail.ru

Grigoriy G. Kirpilenko – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Telecommunication Systems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), ggkirpilenko@yandex.ru

Georgiy N. Petrukhin – Cand. Sci. (Eng.), Senior Scientific Researcher of the Research Laboratory of Functional Electronics, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), gpetruhin@mail.ru

Gennadiy S. Rychkov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Scientific Researcher of the Research Laboratory of Functional Electronics, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), mstlena2@mail.ru

Vadim D. Frolov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Scientific Researcher, A.M. Prokhorov Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, GSP-1, Moscow, Vavilov st., 38), frolov@ran.gpi.ru

Вниманию читателей журнала
«Известия высших учебных заведений. Электроника»

Подписку на электронную версию журнала можно оформить на сайтах:

- **Научной электронной библиотеки:** www.elibrary.ru
- **ООО «Агентство «Книга-Сервис»:** www.rucont.ru; www.akc.ru; www.pressa-rf.ru
- **ООО «Урал-Пресс Округ»:** www.delpress.ru
- **ООО «ИВИС»:** www.ivis.ru

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И МАРШРУТЫ
TECHNOLOGICAL PROCESSES AND ROUTES

Original article
УДК 546.57-022.532.: 620.181.4
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-49-58

Features of the nanoparticles and binary nanoalloys formation during thermal evaporation and condensation on an inert surface in vacuum

***D. G. Gromov*[1,2], *S. V. Dubkov*[1], *A. I. Savitskiy*[1,3], *S. A. Gavrilov*[1]**

[1]*National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia*
[2]*I. M. Sechenov First Moscow State Medical University under the Ministry of Health of Russian Federation, Moscow, Russia*
[3]*SMC "Technological Centre", Moscow, Russia*

andr.savitskiy@gmail.com

Abstract. In recent times, plasmonic effects are widely used to cover the different application purposes. Due to plasmonic effects the nanoparticles enhance some phenomena, such as Raman scattering, photocatalysis, and photogeneration. The understanding of nanoparticles and nanoalloys formation features makes it possible to obtain their specific composition and structure. In this work, several features of the Ag, Au nanoparticles and Ag-Cu, Au-Cu, Cu-Rh binary nanoalloys formation by thermal evaporation, condensation and heating on an inert surface in vacuum are shown. It is found by atomic force microscope investigation that rapid changes in the initial Ag array take place at a low temperature of 75–100 °C, and after the array enters a metastable state. It was found that the impact of the electron beam of a transmission electron microscope on the initial condensate leads to the migration of nanoparticles and their fusion despite their crystalline state. The difference in the formation of Ag-Cu, Au-Cu and Cu-Rh nanoalloys is demonstrated. The phase formation deviation from phase equilibrium diagram of bulk materials, associated with the size effect, is also demonstrated. It has been established that the considered features of the nanoparticles and nanoalloys formation are associated with the size effect of melting-point depression and existence of liquid layer of a certain thickness on the solid phase surface, which is in equilibrium with the solid phase.

Keywords: nanoparticle, nanoalloy, melting, coalescence, gold, silver, copper, thermal evaporation

Funding: the work has been supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-19-00761).

© D. G. Gromov, S. V. Dubkov, A. I. Savitskiy, S. A. Gavrilov, 2023

Acknowledgments: the work has been carried out using equipment and with the assistance of specialists from Center for collective use “Diagnostics and Modification of Microstructures and Nanoobjects” (National Research University of Electronic Technology), Center for collective use of Scientific Research Institute of Physical Problems named after F. V. Lukin, and Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Gromov D. G., Dubkov S. V., Savitskiy A. I., Gavrilov S. A. Features of the nanoparticles and binary nanoalloys formation during thermal evaporation and condensation on an inert surface in vacuum. *Proc. Univ. Electronics*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 49–58. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-49-58

Научная статья

Особенности формирования наночастиц и бинарных наносплавов при термическом испарении и конденсации на инертной поверхности в вакууме

Д. Г. Громов[1,2], С. В. Дубков[1], А. И. Савицкий[1,3], С. А. Гаврилов[1]

[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия
[2]Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова Минздрава России, г. Москва, Россия
[3]НПК «Технологический центр», г. Москва, Россия

andr.savitskiy@gmail.com

Аннотация. В последнее время плазмонные эффекты широко исследуются для различных применений. Благодаря плазмонным эффектам наночастицы усиливают некоторые явления, такие как комбинационное рассеяние света, фотокатализ, фотогенерация. Понимание особенностей формирования наночастиц и наносплавов позволяет добиться их определенного состава и структуры. В работе показаны особенности формирования наночастиц Ag, Au и бинарных наносплавов Ag-Cu, Au-Cu, Cu-Rh путем термического испарения, конденсации и нагрева на инертной поверхности в вакууме. Посредством атомно-силовой микроскопии обнаружено, что быстрые изменения в исходном массиве наночастиц Ag происходят при низкой температуре (75–100 °C), после чего массив переходит в метастабильное состояние. Выявлено, что воздействие электронного луча просвечивающего электронного микроскопа на исходный конденсат приводит к миграции наночастиц и их слиянию, несмотря на их кристаллическое состояние. Продемонстрировано различие в образовании наносплавов Ag-Cu, Au-Cu и Cu-Rh. Показано отклонение в образовании фаз от диаграммы фазовых равновесий объемных материалов, обусловленное размерным эффектом. Установлено, что рассмотренные особенности формирования наночастиц и наносплавов связаны с размерным эффектом снижения температуры плавления и наличием на поверхности твердой фазы слоя жидкости определенной толщины, находящегося в равновесии с твердой фазой.

Ключевые слова: наночастица, наносплав, плавление, коалесценция, золото, серебро, медь, термическое испарение

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-19-00761).

Благодарности: работа выполнена с использованием оборудования и при содействии специалистов Центра коллективного пользования «Диагностика и модификация наноструктур и нанообъектов» МИЭТ, Центра коллективного пользования НИИ физических проблем им. Ф. В. Лукина, Института нанотехнологий микроэлектроники РАН.

Для цитирования: Громов Д. Г., Дубков С. В., Савицкий А. И., Гаврилов С. А. Особенности формирования наночастиц и бинарных наносплавов при термическом испарении и конденсации на инертной поверхности в вакууме // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 49–58. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-49-58

Introduction. Nanoparticles of metals and nanoalloys are of interest to researchers due to their extraordinary properties and wide prospects for different applications. In particular, they can be used in biomedical [1, 2], catalytic [3, 4], sensor [5, 6], electronic [7, 8] and probably other applications. As it is known [9, 10], the localized surface plasmon resonance arises in metal nanoparticles under the action of optical radiation. This effect is used for solar cells [11, 12], photocatalysis [13–15] and Raman spectroscopic sensorics [16–19]. There are physical and chemical methods for the formation of nanoparticles on a solid-phase surface. Physical methods include thermal evaporation and condensation on an inert surface in vacuum. This technique makes it possible to obtain arrays of metal nanoparticles with a controlled average size depending on the amount of evaporated substance [17, 20, 21]. In this work, we consider the features that arise in the implementation of this technique both in the formation of elemental metal particles and binary nanoalloys.

Technique of formation. We have been developing nanoparticle arrays formation technique by means of vacuum thermal evaporation and condensation on an inert surface in vacuum. We implement the process in two stages: the first is vacuum thermal evaporation of a weight portion of the metal and condensation on an unheated substrate; and the second is annealing at temperatures ranging from 100 to 400 °C. Thus, we obtain nanoparticle arrays with a very different average size and size distribution close to normal [20, 21], as it can be seen in fig. 1. Interestingly, at small weights, a huge amount of very small particles arise, while for large weights, the particles are much larger and their number is smaller, and small particles are practically not observed.

Thus, we can perform good control of the average particle size in the range from 1 nm to 50 nm in dependence on the evaporated portion weight. The average particle size depends linearly on the evaporated portion of the material (fig. 2). At the same time the number of particles per unit area exponentially decreases with an increase in the evaporated portion of the material. At least, such dependences were observed for Ag and Au [20, 21].

Evolution of nanoparticles upon heating. Fig. 3 shows how the silver nanoparticle array changes at the second stage – during heating. (The measurements were made with an atomic force microscope “Ntegra II” (NT-MDT) equipped with a heated holder.) Interestingly, all changes in the silver array occur at a fairly low temperature: in the range of 25–100 °C (especially in the range of 75–100 °C). After that, raise of temperature to 200 °C did not lead to any noticeable changes [22].

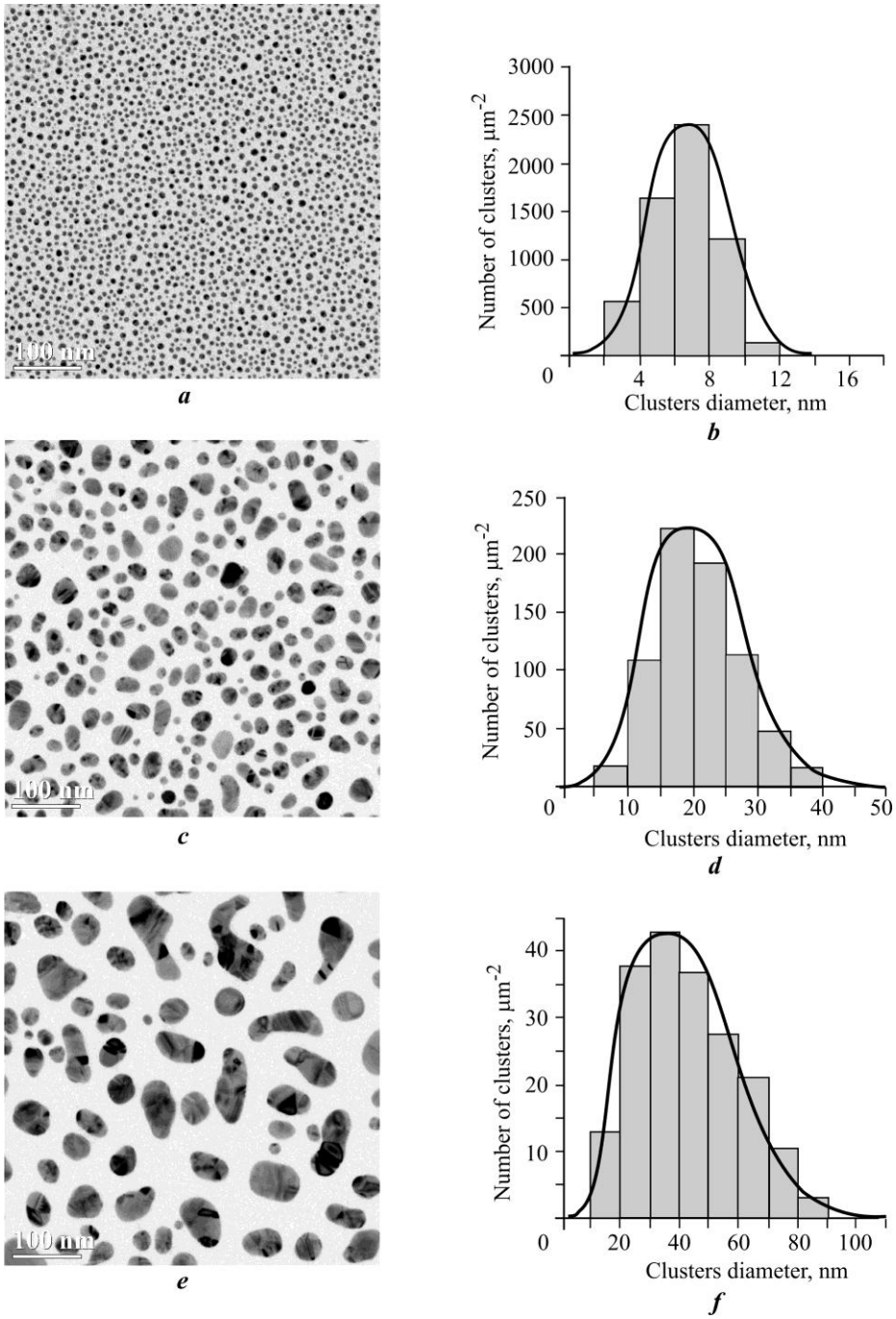


Fig. 1. TEM images and cluster size distribution histograms of arrays of silver nanoparticles with different average diameters: 7 nm (*a*, *b*), 17 nm (*c*, *d*), 35 nm (*e*, *f*), after annealing in vacuum at a temperature of 230 °C for 30 min

In initial state – after deposition – at room temperature the following features can be seen (fig. 3): a large number of small particles are present; the particles have a shape close to disc: height is 2 nm, but diameter is of the order of 20 nm. After heating up to 100 °C: the number of particles is reduced by 5 times; the particles become noticeably larger and have a shape close to spherical: height is 20 nm, and diameter is of the order of 40 nm. After 100 °C, the array of nanoparticles enters a metastable state: the number of particles and their sizes practically do not change at least up to 200 °C.

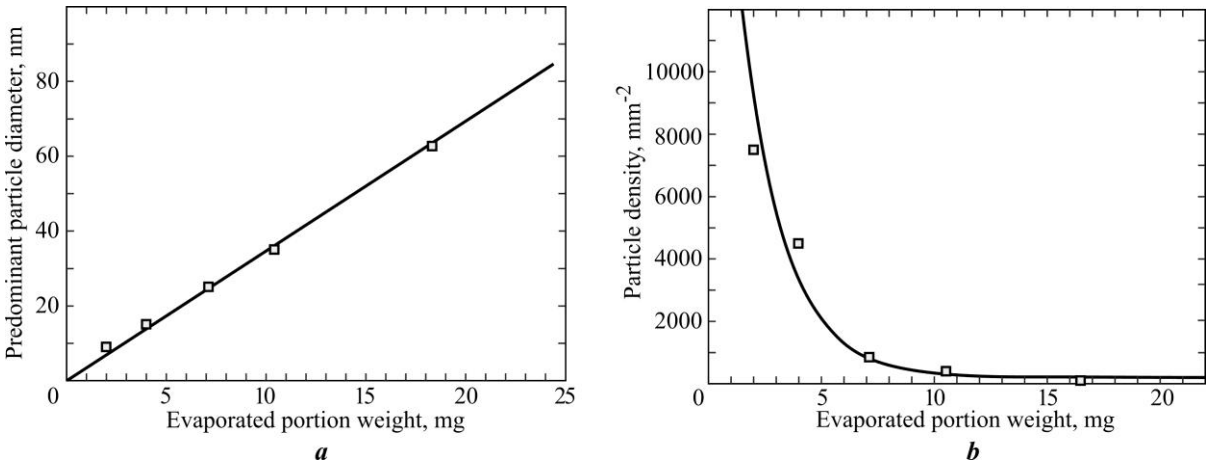


Fig. 2. The experimental dependences of Au mean particle diameter (*a*) and particle surface density (*b*) on evaporated portion weight after annealing in vacuum at a temperature of 350 °C for 30 min

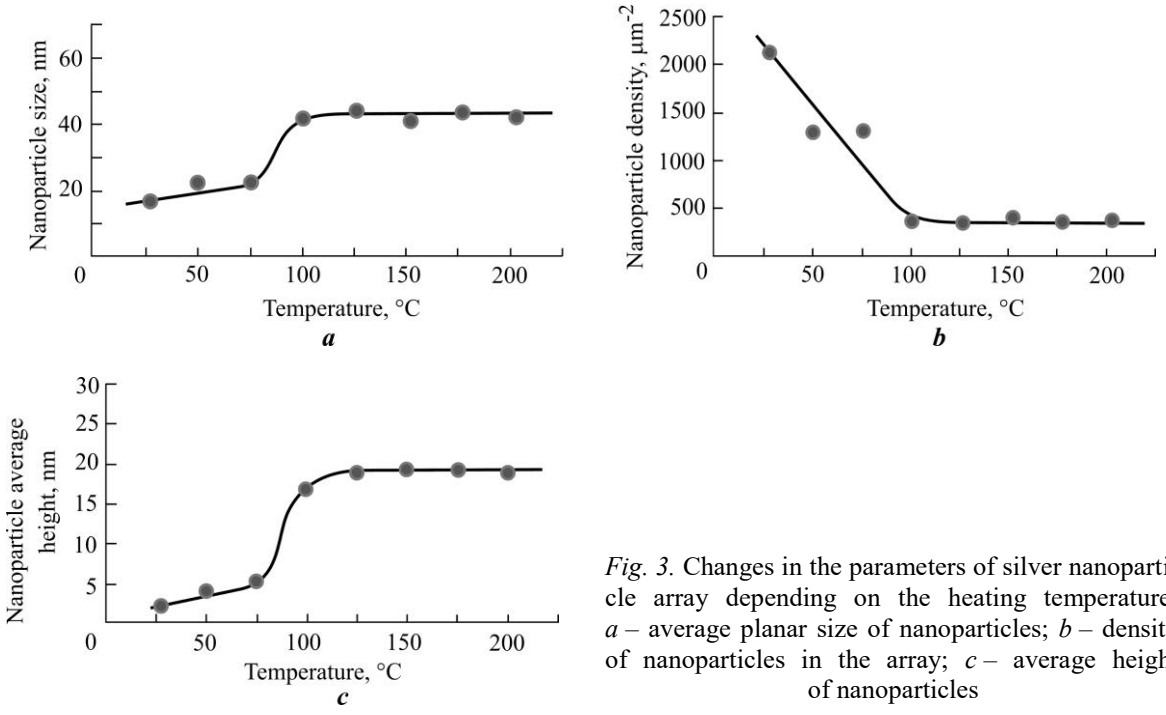


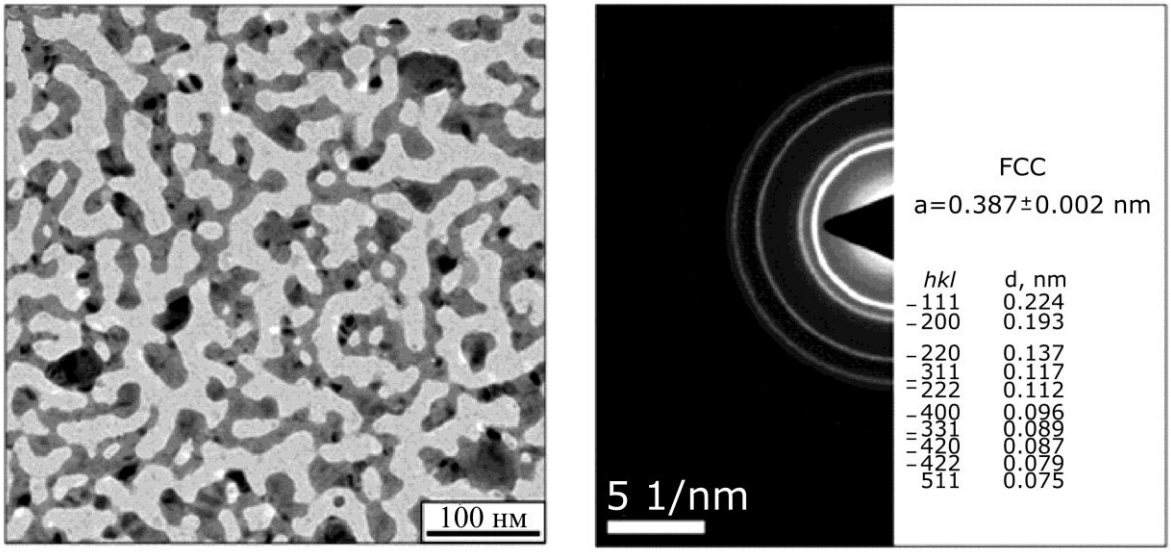
Fig. 3. Changes in the parameters of silver nanoparticle array depending on the heating temperature: *a* – average planar size of nanoparticles; *b* – density of nanoparticles in the array; *c* – average height of nanoparticles

A similar evolution was also observed for a gold condensate. In particular, the impact of the electron beam of a transmission electron microscope on the initial condensate leads to the migration of nanoparticles and their coalescence, as can be seen in fig. 4 (4th page of the cover). It should be noted that the nanoparticles are in a crystalline form, but at the same time, when merged, they change shape, becoming more sphere-like.

Fig. 4 (4th page of the cover) shows transmission electron microscope (TEM) observations of as-deposited gold particle array evolution. The gold particles coalesce under the action of electron beam. It is clearly seen that the particles coalesce in the crystalline state. At the same time, they quickly change shape, as it usually is the case with liquid drops. Initially the particles exist separately. Under the action of an electron beam, they move, at some moment sharply approach each other, and then coalesce being continuously in an ordered crystalline state. Thus, it is very unusual for solid metal crystals.

Formation of nanoparticles and binary nanoalloys. The technique under consideration can form nanoalloys. However, in this case, it is necessary to consider the metallurgical features of the systems.

The Au-Cu binary system is the system with unlimited solid solubility. The results of studies of this system show that solid solution nanoalloys are easily formed during successive deposition of gold and copper and subsequent low heating. TEM investigation has demonstrated that crystal lattice parameter of obtained nanoalloy has the value between pure copper to pure gold (fig. 5). In addition, the composition and lattice parameter can be controlled by setting the weight portions of the components [23].



a *b*

Fig. 5. TEM image and SADP of Au-Cu nanoalloy formed by successive evaporation of 25.2 mg of Au and 12.5 mg of Cu and subsequent annealing in vacuum at a temperature of 350 °C during 20 min (*a*); diffraction pattern showing the FCC lattice with the parameter $a = 0.387$ nm, contrary to 0.362 nm for pure copper and 0.408 nm for pure gold (*b*)

The Cu-Rh system is also the system with unlimited solid solubility, but the solid solution decomposition in the solid phase must be observed in it. However, in nanosize state we scarcely observe this decomposition, and the formation of a nanoalloy with a continuous solid solution series is only observed [24]. Three nanoalloy compositions ($Cu_{75}Rh_{25}$, $Cu_{50}Rh_{50}$, $Cu_{25}Rh_{75}$) were investigated using TEM, for which the type and lattice parameter were determined. Fig. 6, *a* demonstrates the known dependence of the lattice parameter on the concentration of rhodium, which obeys Vegard's law [25]. The experimental values of the lattice constant of alloy 3 of the resulting composition were superimposed on this dependence. As can be seen, the experimental data agree within the error with this known dependence [25] indicating a continuous series of solid solutions in the Cu-Rh system at room temperature. It should be noted that these measurements also showed the absence of a two-phase state, i. e. for all three compositions of the Cu-Rh alloy, only a single-phase state was observed, as it can be seen in the example of the composition $Cu_{50}Rh_{50}$ in fig. 6, *b*. Thus, a typical size effect occurs when the phase diagram changes as the size of the system decreases.

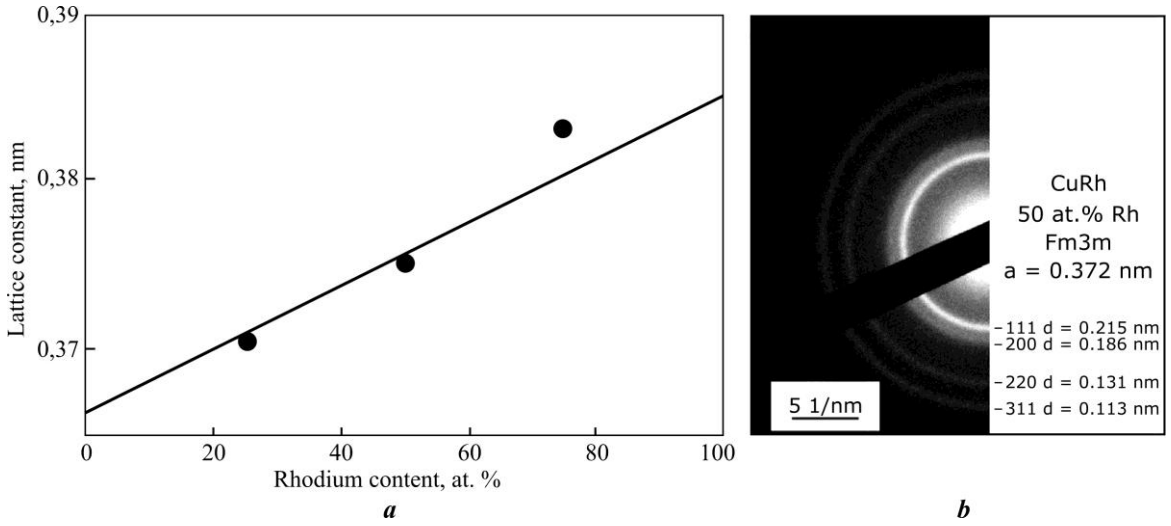


Fig. 6. Dependence of the lattice parameter of Cu-Rh alloy on the rhodium content: *a* – known [25] dependence of the lattice parameter (continuous line) and the TEM data experimental points of the lattice constant of the $Cu_{75}Rh_{25}$, $Cu_{50}Rh_{50}$, $Cu_{25}Rh_{75}$ alloys formed by successive evaporation of Cu and Rh and subsequent heating at 350 °C during 20 min; *b* – diffraction pattern of $Cu_{25}Rh_{75}$ composition alloy showing the single-phase state of this alloy

The Ag-Cu is the system of eutectic type, namely with limited solid solubility. When we first planned the experiment, we expected that, due to limited solubility, we would get an array with two types of monomaterial nanoparticles: the first one based on copper, the second one based on silver. However, in reality, as it turned out, most nanoparticles are composite [26]. The Ag-Cu alloy nanoparticle array was formed by successive evaporation of Ag and Cu and subsequent heating at 300 °C during 20 min. Studying the sample in the scanning transmission electron microscopy mode (STEM) using a high-angle annular dark field detector (HAADF) in combination with EDX method shows that alloy nanoparticles consist of copper and silver parts, as it can be seen in fig. 7, *a* (4th page of the cover). At the same time, the electron diffraction pattern shows the presence of a combination of the rings of two Ag and Cu crystal lattices (fig. 7, *b*, 4th page of the cover). Thus, for a system of the eutectic type, even at the nanoscale, the components really tend to be in contact with each other, and not be separated.

We associate the demonstrated features with the size effect, namely, with melting-point depression. It follows from the equilibrium thermodynamics conditions that for a system bounded by a surface, the melting temperature decreases in accordance with the expression:

$$T = T_\infty \left(\frac{\Delta H(T)}{\Delta H(T_\infty)} + \frac{\sigma_L A_L - \sigma_S A_S}{V \Delta H(T_\infty)} \right),$$

where T is the phase transition temperature of a system bounded by a surface, in particular, a nanosystem; T_∞ is the phase transition temperature of a macrosystem; σ is the surface energy; A is the surface area; V is the volume; $\Delta H(T)$ is the change in enthalpy as a result of the phase transition at temperature T. Comparison of the calculations of the melting temperature of gold nanoparticles depending on their size with the known experimental data [27] shows that this expression gives a very good agreement. This has been described in detail in [28].

For a macrovolume material, the impact of the surface on the melting temperature is not noticeable. However, when we scale down to the nanometer region, the equilibrium point be-

tween the liquid and solid phases shifts to lower temperatures because of more the contribution of the surface in comparison to the volume.

There are two important implications from this:

– because a surface is the main defect of a three-dimensional crystal lattice, the melting process starts from the surface and requires no energy to create interface between solid and liquid phases;

– at a temperature below the melting point, a liquid layer of a certain thickness exists on the surface of the solid phase, which is in equilibrium with the solid phase. The lower is the temperature, the thinner is the liquid layer on the surface.

Actually, the existence of a liquid layer of a certain thickness on the surface in equilibrium with the rest of the solid crystalline phase is the cause and explanation of the considered features: both the low-temperature evolution of an array of silver nanoparticles, and the coalescence of gold nanoparticles under the action of a TEM beam, the formation of an alloy during the successive evaporation and condensation of components, and subsequent low-temperature annealing, and the absence of some phase regions.

Conclusion. We attribute the unusual behavior of nanoparticles on the solid surface to the size effect of lowering the melting point of the material. This, among other things, determines that for nanoalloys there is a serious deviation from the phase diagram of the bulk material. Ultimately, this allows the formation of nanoparticles and nanoalloys of a specific composition and structure.

References

1. Erathodiyil N., Ying J. Y. Functionalization of inorganic nanoparticles for bioimaging applications. *Acc. Chem. Res.,* 2011, vol. 44, no. 10, pp. 925–935. https://doi.org/10.1021/ar2000327

2. Klębowski B., Depciuch J., Parlińska-Wojtan M., Baran J. Applications of noble metal-based nanoparticles in medicine. *Int. J. Mol. Sci.,* 2018, vol. 19 (12), art. no. 4031. https://doi.org/10.3390/ijms19124031

3. Liu L., Corma A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chem. Rev.,* 2018, vol. 118, no. 10, pp. 4981–5079. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776

4. Chang G., Cai Z., Jia H., Zhang Z., Liu X., Liu Z., Zhu R., He Y. High electrocatalytic performance of a graphene-supported PtAu nanoalloy for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy,* 2018, vol. 43, no. 28, pp. 12803–12810. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.116

5. Zeng S., Baillargeat D., Ho H.-P., Yong K.-T. Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications. *Chem. Soc. Rev.,* 2014, vol. 43, iss. 10, pp. 3426–3452. https://doi.org/10.1039/C3CS60479A

6. Zhou Q., Xu L., Umar A., Chen W., Kumar R. Pt nanoparticles decorated SnO_2 nanoneedles for efficient CO gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2018, vol. 256, pp. 656–664. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.206

7. Liu K., Bai Y., Zhang L., Yang Z., Fan Q., Zheng H., Yin Y., Gao C. Porous Au–Ag nanospheres with high-density and highly accessible hotspots for SERS analysis. *Nano Lett.,* 2016, vol. 16, no. 6, pp. 3675–3681. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00868

8. Sonnefraud Y., Leen Koh A., McComb D. W., Maier S. A. Nanoplasmonics: Engineering and observation of localized plasmon modes. *Laser and Photon. Rev.,* 2012, vol. 6, pp. 277–295. https://doi.org/10.1002/lpor.201100027

9. Willets K. A., Duyne R. P. van. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annual Review of Physical Chemistry,* 2007, vol. 58, pp. 267–297. https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607

10. Mayer K. M., Hafner J. H. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chem. Rev.,* 2011, vol. 111, no. 6, pp. 3828–3857. https://doi.org/10.1021/cr100313v

11. Pillai S., Catchpole K. R., Trupke T., Green M. A. Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *Journal of Applied Physics,* 2007, vol. 101, iss. 9, art. no. 093105. https://doi.org/10.1063/1.2734885

12. Shamjid P., Abhijith T., Vivek P., Joel C. S., Reddy V. S. Plasmonic effects of Ag nanoparticles for absorption enhancement in polymer solar cells with MoO_3 passivation layer. *Physica B: Condensed Matter,* 2019, vol. 560, pp. 174–184. https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.052

13. Fang M., Tan X., Liu Z., Hu B., Wang X. Recent progress on metal-enhanced photocatalysis: a review on the mechanism. *Research,* 2021, vol. 2021, art. ID: 9794329. https://doi.org/10.34133/2021/9794329

14. Bingham M., Mills A. Photonic efficiency and selectivity study of M (M = Pt, Pd, Au and Ag)/TiO_2 photocatalysts for methanol reforming in the gas phase. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 2020, vol. 389, art. no. 112257. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112257

15. Liao T.-W., Verbruggen S. W., Claes N., Yadav A., Grandjean D., Bals S., Lievens P. TiO_2 films modified with Au nanoclusters as self-cleaning surfaces under visible light. *Nanomaterials,* 2018, vol. 8 (1), art. no. 30. https://doi.org/10.3390/nano8010030

16. Purwidyantri A., Hsu C.-H., Yang C.-M., Prabowo B. A., Tian Y.-C., Lai C.-S. Plasmonic nanomaterial structuring for SERS enhancement. *RSC Adv.,* 2019, iss. 9, pp. 4982–4992. https://doi.org/10.1039/C8RA10656H

17. Gromov D. G., Dubkov S. V., Savitskiy A. I., Shaman Yu. P., Polokhin A. A., Belogorokhov I. A., Trifonov A. Yu. Optimization of nanostructures based on Au, Ag, Au–Ag nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications. *Applied Surface Science,* 2019, vol. 489, pp. 701–707. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.286

18. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.,* 1985, vol. 57, iss. 3, pp. 783–826. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783

19. Bandarenka H. V., Girel K. V., Zavatski S. A., Panarin A., Terekhov S. N. Progress in the development of SERS-active substrates based on metal-coated porous silicon. *Materials,* 2018, vol. 11 (5), art. no. 852. https://doi.org/10.3390/ma11050852

20. Gromov D. G., Pavlova L. M., Savitsky A. I., Trifonov A. Yu. Nucleation and growth of Ag nanoparticles on amorphous carbon surface from vapor phase formed by vacuum evaporation. *Appl. Phys. A,* 2015, vol. 118, iss. 4, pp. 1297–1303. https://doi.org/10.1007/s00339-014-8834-0

21. Gromov D. G., Pavlova L. M., Savitskii A. I., Trifonov A. Yu. Investigation of the early stages of condensation of Ag and Au on the amorphous carbon surface during thermal evaporation under vacuum. *Phys. Solid State,* 2015, vol. 57, pp. 173–180. https://doi.org/10.1134/S1063783415010126

22. Gromov D. G., Dubkov S. V., Eritsyan G. S., Savitsky A. I., Bykov V. A., Bobrov Yu. A. Thermal stabilization of the geometric parameters of an array of silver nanoparticles obtained by vacuum-thermal evaporation on an unheated substrate. *Russ. Microelectron.,* 2020, vol. 49, iss. 7, pp. 485–488. https://doi.org/10.1134/S1063739720070033

23. Dubkov S., Gromov D., Savitskiy A., Trifonov A., Gavrilov S. Alloying effects at bicomponent Au-Cu and In-Sn particle arrays formation by vacuum-thermal evaporation. *Materials Research Bulletin,* 2019, vol. 112, pp. 438–444. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.003

24. Sorokina L., Savitskiy A., Shtyka O., Maniecki T., Szynkowska-Jozwik M., Trifonov A., Pershina E., Mikhaylov I., Dubkov S., Gromov D. Formation of Cu-Rh alloy nanoislands on TiO_2 for photoreduction of carbon dioxide. *Journal of Alloys and Compounds,* 2022, vol. 904, art. no. 164012. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164012

25. Priya S., Jacob K. T. Activities and immiscibility in the system Cu-Rh. *JPE,* 2000, vol. 21, iss. 4, art. no. 342. https://doi.org/10.1361/105497100770339860

26. Dubkov S. V., Savitskiy A. I., Trifonov A. Yu., Yeritsyan G. S., Shaman Yu. P., Kitsyuk E. P., Tarasov A., Shtyka O., Ciesielski R., Gromov D. G. SERS in red spectrum region through array of Ag–Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation. *Optical Materials: X,* 2020, vol. 7, art. no. 100055. https://doi.org/10.1016/j.omx.2020.100055

27. Buffat Ph., Borel J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A,* 1976, vol. 13, iss. 6, pp. 2287–2298. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2287

28. Gromov D. G., Gavrilov S. A. Heterogeneous melting in low-dimensional systems and accompanying surface effects. *Thermodynamics – Physical Chemistry of Aqueous Systems,* ed. J. C. Moreno-Piraj n . London, InTechOpen, 2011, pp. 157–190. https://doi.org/10.5772/21429

The article was submitted 10.06.2022; approved after reviewing 15.08.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Dmitry G. Gromov – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), Senior Scientific Researcher, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University under the Ministry of Health of Russian Federation (Russia, 119435, Moscow, Bolshaya Pirogovskaya st., 2, bld. 4), gromadima@gmail.com

Sergey V. Dubkov – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), sv.dubkov@gmail.com

Andrey I. Savitskiy – Cand. Sci. (Eng.), Senior Scientific Researcher of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), Junior Scientific Researcher of the Research Laboratory of Advanced Processes, SMC "Technological Centre" (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1, bld. 7), andr.savitskiy@gmail.com

Sergey A. Gavrilov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director of the Institute of Advanced Materials and Technologies, Vice-Rector for Research, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), pcfme@miee.ru

Уважаемые авторы и читатели!

Вышел в свет журнал



RUSSIAN MICROELECTRONICS
Vol. 51, *No.* 7, 2022. - ISSN PRINT: 1063-7397,
ISSN ONLINE: 1608-3415,
в котором опубликованы избранные статьи
журнала «Известия вузов. Электроника».

http://pleiades.online
http://link.springer.com

Научная статья
УДК 544.643.076.2:621.38-022.532
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-59-78

Особенности получения композитного электродного материала суперконденсатора УНТ/$RuO_2 \cdot xH_2O$ методом электрофоретического соосаждения

А. В. Алексеев[1], С. Ю. Переверзева[2], Р. М. Рязанов[2], Д. Г. Громов[1,3]

[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия
[2]НПК «Технологический центр», г. Москва, Россия
[3]Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова Минздрава России, г. Москва, Россия

salvionn@gmail.com

Аннотация. Для решения проблемы накопления энергии разрабатываются новые, более эффективные функциональные материалы электродов таких электрохимических устройств, как суперконденсаторы, а также технологии их формирования. В частности, с помощью метода безэлектролитного электрофоретического соосаждения может быть получен композитный материал углеродные нанотрубки / $RuO_2 \cdot xH_2O$ с высокими удельными показателями емкости и мощности. В работе путем седиментационного анализа определен оптимальный состав суспензии (50 мл) для электрофоретического осаждения. Показано, что входящий в состав суспензии йод (20 мг) обеспечивает в ходе йодоформной реакции с ацетоном насыщение поверхностей частиц протонами и их осаждение на катоде, заменяя таким образом электролиты, вносящие примеси в итоговое покрытие. Установлено, что при этом необходимо наличие в суспензии диспергирующего агента (гидроксипропилцеллюлозы) в количестве 5 мг для поддержания стабильности. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа исследована и подтверждена возможность удаления гидроксипропилцеллюлозы в ходе отжига на воздухе при температуре порядка 260 °С. Композитный материал, термообработанный и полученный из суспензии, с содержанием двухслойных углеродных нанотрубок и $RuO_2 \cdot xH_2O$, равным 2 и 10 мг, имеет емкость 21,5 и 8,6 мФ/см^2 при скоростях циклических разверток 10 и 100 мВ/с соответственно. Установлено, что повышенная температура и длительная термообработка приводят к ухудшению электрохимических характеристик в силу деградации $RuO_2 \cdot xH_2O$ и углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: суперконденсатор, электродный материал, углеродные нанотрубки, оксид рутения, электрофоретическое осаждение, безэлектролитный, суспензия, диспергирующий агент, отжиг

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-38-90245) и в рамках государственного задания № FSMR-2023-0003.

© А. В. Алексеев, С. Ю. Переверзева, Р. М. Рязанов, Д. Г. Громов, 2023

Для цитирования: Алексеев А. В., Переверзева С. Ю., Рязанов Р. М., Громов Д. Г. Особенности получения композитного электродного материала суперконденсатора УНТ/$RuO_2 \cdot xH_2O$ методом электрофоретического соосаждения // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 59–78. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-59-78

Original article

Features of supercapacitor composite electrode material CNT/$RuO_2 \cdot xH_2O$ preparation via electrophoretic co-deposition

A. V. Alekseyev[1], S. Yu. Pereverzeva[2], R. M. Ryazanov[2], D. G. Gromov[1,3]

[1]National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia
[2]SMC "Technological Centre", Moscow, Russia
[3]I. M. Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russia

salvionn@gmail.com

Abstract. The solution to the problem of energy storage requires the development of new, more efficient, functional electrode materials for such electrochemical devices as supercapacitors, and their formation technologies. Specifically, using a method of electrolyte-free electrophoretic co-deposition, a carbon nanotubes / $RuO_2 \cdot xH_2O$ composite material with high specific capacitance and power values can be obtained. In this work, the optimal composition of 50 ml electrophoretic deposition suspension was determined by sedimentation analysis. It was demonstrated that in the course of the iodoform reaction with acetone, I_2 (20 mg) ensures the saturation of particle surfaces with protons and their deposition on the cathode, thus replacing electrolytes that introduce impurities into the final coating. It has been established that the presence of a dispersing agent (5 mg of hydroxypropyl cellulose) is necessary in the suspension to maintain stability. The possibility of hydroxypropyl cellulose removal during annealing in air at a temperature of about 260 °C was studied and confirmed by differential scanning calorimetry and thermal gravimetric analysis methods. Processed this way composite material obtained from a suspension with the content of DWCNT and $RuO_2 \cdot xH_2O$ equal to 2 and 10 mg, respectively, demonstrated a capacity of 21.5 and 8.6 mF/cm^2 at cyclic sweep rates of 10 and 100 mV/s, respectively. It has been established that the elevated temperatures and duration of heat treatment lead to a deterioration in the electrochemical characteristics due to the degradation of $RuO_2 \cdot xH_2O$ and carbon nanotubes.

Keywords: supercapacitor, electrode material, carbon nanotubes, CNT, ruthenium oxide, electrophoretic deposition, electrolyte-free, suspension, dispersing agent, annealing

Funding: the work has been supported by Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-38-90245) and State Assignment No. FSMR-2023-0003.

For citation: Alekseyev A. V., Pereverzeva S. Yu., Ryazanov R. M., Gromov D. G. Features of supercapacitor composite electrode material CNT/$RuO_2 \cdot xH_2O$ preparation via electrophoretic co-deposition. *Proc. Univ. Electronics*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 59–78. https://doi.org/ 10.24151/1561-5405-2023-28-1-59-78

Введение. Актуальность исследований в области перспективных электродных материалов суперконденсаторов связана с происходящим в последние несколько десятилетий быстрым прогрессом в различных отраслях производства [1]. Значительные усилия ученых и производителей электронных компонентов направлены на решение проблемы накопления энергии, заключающейся в необходимости максимизации одновременно удельных энергии и мощности накопителя при высокой его эффективности относительно затраченных ресурсов [2]. Определяющими являются свойства материалов электродов, которые в соответствии с механизмом накопления энергии можно разделить на три категории: с двойным электрическим слоем, псевдоемкостные и аккумуляторного типа. Конденсаторы с двойным электрическим слоем характеризуются высокой мощностью и низкой емкостью. Как правило, в таких конденсаторах в качестве электродов применяется активированный уголь, характеристики которого приближаются к теоретическому пределу [3].

Перспективной является комбинация из электропроводящей пористой «матрицы» и «наполнителя» повышенной емкости. Так, углеродные нанотрубки (УНТ) в виде массива или запутанной сети отличаются стабильностью, быстрой ионной диффузией и значительной электропроводностью, что обеспечивает высокую мощность. В качестве энергоемкого материала хорошо зарекомендовали себя оксиды переходных металлов [4], в частности диоксид рутения RuO_2 как псевдоемкостный материал электродов для электрохимических накопителей энергии. В процессе его зарядки-разрядки быстрый обратимый перенос электронов сопровождается электросорбцией протонов на поверхности частиц, где степень окисления Ru может изменяться от +2 до +4:

$$\mathrm{RuO}_i(\mathrm{OH})_j + n\mathrm{H}^+ + ne^- \leftrightarrow \mathrm{RuO}_{i-n}(\mathrm{OH})_{j-n}.$$

Суперконденсатор на основе аморфной гидратированной модификации оксида рутения ($RuO_2{\cdot}xH_2O$) характеризуется высокими удельными показателями мощности и энергии. Связано это с высокими удельной емкостью и проводимостью, а также с хорошей обратимостью электрохимических реакций данного материала по сравнению с другими. Однако из-за особенностей механизма накопления заряда RuO_2 эффективен только в водных электролитах [5]. Кроме того, рутений – редкий и рассеянный в земной коре элемент, стоимость которого высока. Тем не менее применение электродов на основе $RuO_2{\cdot}xH_2O$ в специализированных (нишевых) областях крайне эффективно.

Процесс внедрения и равномерного распределения наночастиц RuO_2 в объеме матрицы УНТ довольно сложный, в то же время контролируемая морфология функционального покрытия чрезвычайно важна. Существует несколько способов изготовления подобных композитных материалов, таких как золь-гель метод [6], электрохимическое осаждение [7], атомно-слоевое осаждение [8]. Но с практической и коммерческой точек зрения электрофоретическое осаждение (ЭФО) имеет ряд преимуществ: это универсальный, быстрый, низкотемпературный, высокоадгезионный и экономически эффективный метод [9]. ЭФО представляет собой двухстадийный процесс, во время которого заряженные коллоидные частицы в суспензии мигрируют к противоположно заряженному электроду под действием внешнего электрического поля, в результате чего происходит накопление частиц и коагуляция с образованием плотного осадка на поверхности электрода. Формирование композитного материала путем ЭФО является функцией многих переменных. Поэтому для получения функциональных покрытий электрохимических накопителей энергии с желаемыми свойствами важно понимать закономерности и происходящие процессы и уметь ими управлять. Например, из-за относительно высо-

кой плотности металлооксидных материалов по сравнению с углеродными компонентами получение стабильных многофазных коллоидных суспензий с хорошо диспергированными частицами затруднено. Как вариант, можно применять ЭФО с гетерогенным синтезом [10], где электролит, выступающий зарядчиком поверхности коллоидных частиц, также является прекурсором металлсодержащего компонента композитного покрытия, но это не всегда возможно и оправданно.

В случаях, когда использование соответствующих электролитов переходных металлов для получения суспензий и осаждения невозможно или требуется получить композит с определенными свойствами, альтернативой может быть совместное ЭФО. В качестве одной из дисперсных фаз является будущий «каркас» формируемого на электроде осадка (УНТ), в качестве второй фазы – подготовленные заранее оксиды переходных металлов типа Me_xO_y. Для обеспечения устойчивости суспензий в таких случаях добавляют стабилизирующие агенты и поверхностно-активные вещества. Это, как правило, приводит к образованию нежелательных примесей в композитном покрытии. Кроме того, примеси попадают в него при использовании электролитов ($Mg(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $Al(NO_3)_3$ и др.) для зарядки поверхности частиц с низким собственным зарядом с целью индуцирования электрофореза.

В настоящей работе рассматривается метод совместного электрофоретического осаждения, в частности безэлектролитное соосаждение УНТ/$RuO_2 \cdot xH_2O$. Большое внимание уделяется особенностям приготовления суспензий, механизму безэлектролитного ЭФО и постобработке получаемых композитных покрытий для удаления технологических примесей.

Методика экспериментов. Двухслойные УНТ предоставлены НПК «Технологический центр». Синтез проводили методом химического парофазного осаждения с пиролизом органического прекурсора на металлсодержащем катализаторе. С целью удаления металлических включений, аморфного углерода и функционализации двухслойных УНТ полученный порошковый материал обрабатывали в концентрированном пероксиде водорода.

При приготовлении суспензии в очищенную 50-мл пробирку сначала засыпали порошок оксида переходного металла (Nb_2O_5, TiO_2 или $RuO_2 \cdot xH_2O$) от 2 до 10 мг, затем добавляли 2 мг УНТ, а также от 2 до 10 мг гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) (Sigma-Aldrich, порошок, молярный вес ~ 100 000, размер частиц не более 0,853 мм, 99 %). Далее в пробирку вливали 10 мл растворителя, после чего добавляли 20 мг I_2. Полученную смесь объемом 10 мл подвергали диспергации с помощью погружного диспергатора УЗТА-0,1/28-О «Алена». Пробирку при этом помещали в охлаждаемую водой ячейку. Обработку проводили по следующей схеме: 10 % мощности – 2 мин; 50 % мощности – 2 мин; 100 % мощности – 30 мин. Далее к 10 мл полученной суспензии добавляли 15 мл растворителя и обрабатывали при 100%-ной мощности в течение 10 мин. Затем добавляли еще 25 мл и снова обрабатывали при 100 %-ной мощности в течение 10 мин.

Подложки для осаждения (основа электродов образцов суперконденсаторов) изготовлены из никелевой ленты марки НП0Эви толщиной 0,05 мм. Вырезанные заготовки размером 50 × 20 мм отмывали сначала в растворе ацетона и этанола (Ац:ЭтС:H_2O = 1:1:1 по объему) в ультразвуковой ванне «Сапфир» объемом 2,8 л в течение 10 мин. Затем промывали в деионизованной воде и проводили обработку в водном растворе азотной кислоты (HNO_3:H_2O = 1:4, по объему) в ультразвуковой ванне. Далее аналогичную процедуру повторяли в чистой воде. На завершающем этапе заготовки просушивали в парах изопропилового спирта.

Для фиксирования характера распределения частиц в суспензиях и их стабильности с течением времени пробирки с ними помещали в фотобокс с источником света за штативом. Фотофиксацию состояния суспензий проводили посредством камеры смартфона непосредственно после их приготовления и через определенные промежутки времени.

Для проведения ЭФО подготавливали стакан объемом 100 мл, золотой электрод (анод) и никелевую подложку (катод) путем очистки в ультразвуковой ванне в течение 10 мин в растворителе, аналогичном используемому в суспензии. Поверхность подложек частично закрывали жесткой маской из пластин ситалла. Открытой оставляли площадь 10 × 20 мм. Катод и анод крепили вертикально напротив друг друга на расстоянии 1 см. Источником тока GW instek GPA-30H100 подавали напряжение на ячейку, равное 100 В, в течение 30 с. Далее образец извлекали из суспензии и просушивали на воздухе в течение 5 мин. На этом цикл осаждения завершали. Всего проведено пять таких циклов. Полученные структуры изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Для этого использовали растровый электронный микроскоп SEM JEOL JSM-6010 Plus/LA.

В рамках исследования композитного материала методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) подготавливали суспензию объемом 500 мл с 20 мг двухслойных УНТ, 20 мг $RuO_2 \cdot xH_2O$, 50 мг ГПЦ и 200 мг I_2. На катод из никелевой фольги с рабочей площадью 4 × 10 см проводили ЭФО в течение 90 мин. Высохший композит соскабливали с фольги. Порошок загружали в керамический (Al_2O_3) тигель и помещали в дериватограф TA Instruments Q600. Измерения проводили при нагреве от комнатной температуры до 750 °C со скоростью 10 °C/мин при потоке газа 100 мл/мин. Термообработку образцов электродов проводили на воздухе в муфельной печи при температуре 260 °C, определенной как оптимальная в ходе исследований методами ДСК и ТГА, в течение 1 ч.

Прототипы суперконденсаторов собраны в виде плоской асимметричной двухэлектродной ячейки с композитным электродом в качестве катода и чистой никелевой фольгой в качестве анода. Между ними помещали сепаратор из пористого полипропилена, пропитанного 1 М раствором гидроксида калия KOH. Ячейку запечатывали в полипропиленовую пленку с помощью ламинатора. Перед измерениями прототип выдерживали одни сутки для пропитки электролитом. Перед измерениями ячейку фиксировали в струбцине. Отрицательным служил электрод с нанесенным функциональным материалом, положительным – пустая фольга. Снятие вольт-амперных циклических разверток прототипов суперконденсаторов проводили с помощью потенциостата Elins-45X со скоростями 10 и 100 мВ/с в диапазоне напряжения ячейки 0–1 В.

Ввиду неравномерности распределения материала по площади затруднительно достоверно определить его толщину, соответственно, объем осажденного материала и удельную емкость (Ф/см^3). Масса осадка не является величиной постоянной и с изменением содержания исходных компонентов композита в суспензии также меняется. Таким образом, сравнивая гравиметрические емкости, можно сделать неверные выводы. Ультратонкие пленки с малыми объемом и массой могут иметь «раздутые» значения емкости относительно этих параметров из-за практически 100%-ного использования поверхности и отсутствия препятствий для диффузии электролита. Из разверток для каждого цикла определяли абсолютную емкость согласно формуле

$$C_{CV} = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE}{2\Delta E\theta},$$

где $\theta = \frac{dU}{dt}$ – скорость развертки.

Удельное значение емкости (мФ/см^2) вычисляли, исходя из площади, занимаемой композитным покрытием и равной 2 см^2.

Результаты и их обсуждение. Формирование композитного материала типа УНТ/Me_xO_y методом ЭФО можно условно разделить на три этапа. Первый этап – подготовка к ЭФО, в частности диспергирование заготовленных частиц в дисперсионной среде и получение суспензии приемлемого качества. Второй этап – непосредственно процесс осаждения. Третий этап – постобработка полученного электрода с пленкой функционального материала, включающая в себя сушку.

Поверхностный заряд дисперсной фазы в отсутствие электролита, как правило, относительно мал. Для его увеличения необходимо введение ионов, образующих адсорбционный слой и легкоудаляемых из осажденного композита, например H^+. В соответствии с поверхностным потенциалом и размерами частицы Me_xO_y могут по-разному взаимодействовать с УНТ, которые, будучи функционализированными кислородсодержащими группами, имеют отрицательный заряд. Это отражается на стабильности суспензии, характере ЭФО и морфологии формируемого покрытия. В зависимости от взаимного расположения точек нулевого заряда твердых фаз в суспензии частицы могут образовывать агрегаты при разноименных поверхностных зарядах и осаждаться совместно в виде этих агрегатов или, имея одноименный поверхностный заряд, осаждаться параллельно на один и тот же электрод. Стабильная суспензия способствует успешному проведению ЭФО. Поверхностный заряд частиц, находящихся в контакте с растворителем, предотвращает коагуляцию и седиментацию, повышает электрофоретическую подвижность в присутствии внешнего электрического поля [11]. Помимо электростатической стабилизации отталкивание между сближающимися частицами может происходить за счет стерической стабилизации вследствие прикрепления или адсорбции более крупных молекул (объемных полимеров, поверхностно-активных веществ и т. д.) на поверхности частиц [12].

Основой суспензии является растворитель, выбор которого зависит также от свойств растворяемых частиц и методики ЭФО. Согласно уравнению Гельмгольца-Смолуховского скорость осаждения частиц на электрод под действием внешнего электрического поля в ходе электрофореза прямо пропорциональна диэлектрической проницаемости среды ε и обратно пропорциональна ее вязкости η. Поэтому необходимо использовать растворители с наибольшим численным значением соотношения ε/η. Отметим, что зависимость электрокинетического дзета-потенциала частиц – показателя стабильности суспензии – обратная, поэтому на практике бесконечная стабильность не требуется, а достаточная наблюдается уже при потенциале, соответствующем диапазону -60 мВ $< \zeta < +60$ мВ [13]. Следует иметь в виду и другие особенности растворителей. Например, это правила эксплуатации, хранения и утилизации, основанные на деградации свойств, воспламеняемости и общей токсичности. Далеко не последнее значение имеет и рыночная стоимость сырья.

Использование исключительно воды в качестве растворителя для суспензии, несмотря на высокие показатели диэлектрической проницаемости и ее соотношения с

вязкостью, непрактично из-за низкого потенциала разложения, составляющего 1,23 В. При его превышении в ячейке запускается процесс электролиза, сопровождающийся образованием газообразных водорода и кислорода и разрушением структуры формируемого на электроде покрытия. При меньших значениях потенциала скорости ЭФО относительно низкие. Тем не менее в некоторых случаях небольшие контролируемые добавки воды к органическому растворителю помогают регулировать и улучшать морфологию образуемых структур [14].

Наилучшим по показателю соотношения ε/η из распространенных растворителей является ацетонитрил – эффективный биполярный апротонный растворитель многих полярных и ионных органических соединений, а также неорганических солей, но токсичный и относительно дорогой. Далее по значению показателя ε/η следует ацетон – биполярный апротонный растворитель с низкой вязкостью, хорошо смешивающийся с водой и органическими растворителями, с ним можно работать в относительно широком диапазоне катодных и анодных потенциалов. Ацетон имеет тенденцию к полимеризации, которая катализируется кислотами и основаниями, что может и положительно сказываться на адгезии осаждаемого покрытия [15], и ограничивать его использование. Диметилсульфоксид, характеризуемый как суперрастворитель, является высокополярным апротонным растворителем с высокой диэлектрической проницаемостью и высокой относительно описанных альтернатив вязкостью. Он устойчив к процессам окисления и восстановления. Галогениды, перхлораты, нитраты, тиоцианаты и некоторые другие соли щелочных металлов полностью диссоциируют в диметилсульфоксиде. С водой, кислотами и солями металлов диметилсульфоксид образует комплексы.

Самыми применяемыми растворителями для подготовки суспензий для ЭФО являются этанол и изопропанол – простые спирты. В отличие от этанола или метанола изопропиловый спирт не смешивается с растворами солей, в рабочем диапазоне температур более вязкий, чем этанол, и уступает ему в диэлектрической проницаемости. Для проведения экспериментов выбраны именно эти растворители. Использование других растворителей затруднительно и менее эффективно.

Долговременная стабильность суспензий часто игнорируется [16]. Единственный качественный метод определения долгосрочной стабильности – это наблюдение за ее концентрацией в течение длительного периода времени в ожидании изменений либо непосредственное измерение концентрации, проводимости, вязкости и т. д. Этот процесс часто является проблемой в исследованиях и разработках суспензий, поскольку затратен по времени. Поэтому для его ускорения применяются центрифугирование, смешивание и взбалтывание, термообработка и физико-химические методы. Однако эти методы могут вызвать дополнительную дестабилизацию, которая не наблюдается в изолированной системе. Поэтому авторами настоящей статьи сделан выбор в пользу более надежного неразрушающего седиментационного анализа.

Для исследования влияния состава растворителя на характер распределения частиц в суспензии и устойчивости последних подготовлен набор суспензий. Состав навесок одинаковый: 2 мг оксида ниобия (V); 20 мг йода (I_2); 2 мг двухслойных функционализированных УНТ; 2 мг ГПЦ. Для суспензии, содержащей диметилсульфоксид, температуру термостабилизирующей ячейки поддерживали в диапазоне (25±3) °С в связи с его относительно высокой температурой плавления. Для остальных суспензий – в диапазоне (17±3) °С. Для анализа устойчивости суспензий с течением времени и характера распределения частиц пробирки с ними помещали в стойки перед источником света. Проведена фотосъемка с одинаковыми временными интервалами после приготовления суспензии: 5 мин, 1 ч, 2 ч, один день, одна неделя, две недели (рис. 1).

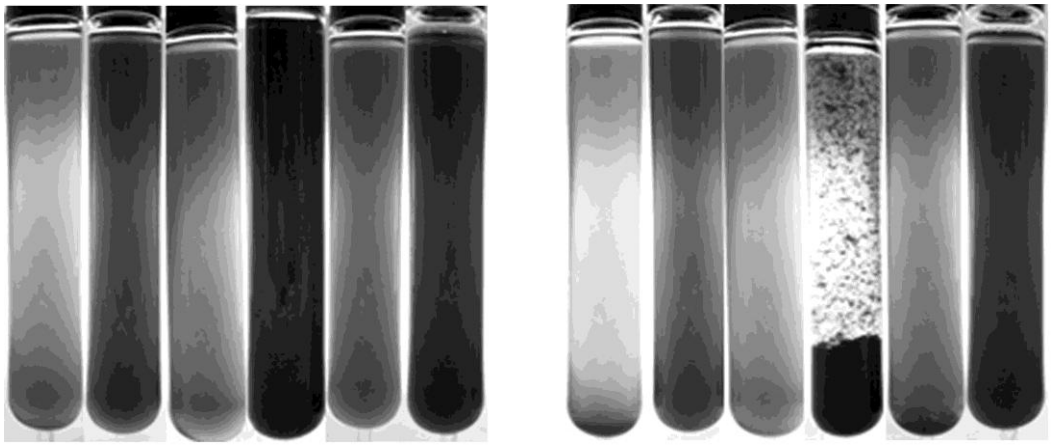


Рис. 1. Результаты седиментационного анализа суспензий с различными растворителями. В пробирках слева направо: ацетон; 95%-ный этанол; изопропанол; диметилсульфоксид; ацетонитрил; вода
Fig. 1. Results of sedimentation analysis of suspensions with various solvents. In the test tubes from left to right: acetone; 95% ethanol; isopropanol; dimethyl sulfoxide; acetonitrile; water

В диметилсульфоксиде гомогенного распределения коллоидных частиц не удалось добиться даже при варьировании температуры ячейки и кратных увеличениях времени ультразвуковой обработки, полная коагуляция происходила в первые минуты после ее окончания. Суспензия с водой характеризуется устойчивостью. Частицы в ацетонитриле быстро выпадали в осадок, и происходила коагуляция частиц. Наибольшую устойчивость продемонстрировала суспензия с 95%-ным этанолом. Стабильность суспензий с изопропиловым спиртом средняя. Ацетон не обеспечивал достаточно высокой устойчивости и однородности.

Серии коротких экспериментов по ЭФО УНТ с пресинтезированными частицами оксида переходного металла TiO_2 из свежих суспензий показали следующее. Чистый ацетон позволяет получать пленку на электроде, так же как и его смесь с этиловым спиртом. К практически полному отсутствию покрытия приводит отсутствие добавки в виде I_2. Это свидетельствует о наличии особого механизма зарядки поверхности дисперсной фазы в присутствии в суспензии данных компонентов.

Проведено сравнение ацетона с растворителями на основе смесей этанола, воды и ацетона. Приготовлены три суспензии на основе: разбавленного водой до 97,5%-ного ацетона; смеси 95%-ного этанола и ацетона с соотношением 1:1; чистого для анализа ацетона. Сухие компоненты составили: 10 мг TiO_2; 20 мг I_2; 2 мг двухслойных УНТ; 5 мг ГПЦ. Внешне суспензии выглядят примерно одинаково. Но разница в процессах седиментации становится очевидной по прошествии определенного промежутка времени. Суспензия на основе смеси этилового спирта и ацетона оказалась наиболее ста-

бильной, за сутки она почти не изменилась внешне. В суспензии на основе 97,5%-ного ацетона частицы полностью осели, демонстрируя худшую стабильность из трех вариантов. Суспензия на основе чистого ацетона показала лучшую стабильность по сравнению с суспензией с 97,5%-ным ацетоном, но спустя сутки частицы в суспензии по большей части коагулировали и, как следствие, появился осадок на дне пробирки. Таким образом, смесь 95%-ного этанола и чистого для анализа ацетона в пропорции 1:1 наиболее перспективна для ЭФО композита.

Следует отметить, что добавление диспергирующих агентов, таких как ГПЦ, в суспензии для придания стабильности негативно влияет на конечные характеристики композита и, соответственно, устройства на его основе. Поэтому важна умеренность в количестве добавляемой ГПЦ и других поверхностно-активных веществ для минимизации нежелательных примесей в слое композитного материала. Тем не менее при снижении содержания ГПЦ с 5 до 2 мг в рассмотренных суспензиях дисперсная фаза коагулировала и оседала в течение 2 ч после диспергации.

Увеличение содержания частиц оксида переходного металла с 2 до 10 мг закономерно требует повышения содержания диспергирующего агента. Похожая ситуация наблюдается и с повышением содержания УНТ. Так, при навесках 10 мг двухслойных УНТ, 10 мг $RuO_2 \cdot xH_2O$, 20 мг I_2 и 5 мг ГПЦ в суспензии сразу после приготовления отмечаются при наблюдении на просвет агломераты дисперсной фазы. Но они меньше по размеру, чем аналогичные образования в суспензии, взятой для сравнения, в которой ГПЦ отсутствовала. В итоге разница по результату наблюдения в течение месяца значительна: полное оседание дисперсной фазы во втором случае и только частичная – в первом. Таким образом, стерическая стабилизация за счет 5 мг ГПЦ в данном случае есть, но неполная. Следует отметить, что часть частиц, вероятно, находится в метастабильном (коллоидно-стабильном) состоянии, поэтому образующиеся крупные агломераты из УНТ и оксида переходного металла препятствуют качественному контролируемому и равномерному формированию композитных покрытий. Более концентрированная суспензия имеет бóльшую ресурсоемкость и эффективность по отношению к затратам времени в ходе ЭФО и дает более равномерные покрытия, однако дальнейшее увеличение содержания поверхностно-активных веществ неоправданно. Последнее объясняется чистотой композита, а также перенасыщением суспензии, в случае которого вместо стабилизации суспензии наблюдается обратный эффект [17].

Исходя из полученных данных, оптимальным составом для экспериментов по ЭФО является следующий вариант: на 50 мл суспензии 25 мл этанола, 25 мл ацетона, 2 мг УНТ, 5 мг ГПЦ, 20 мг I_2, 10 мг $RuO_2 \cdot xH_2O$. Снижение количества диспергирующего агента вызывает определенные сложности на этапе подготовки суспензий, в частности они теряют свою стабильность, частицы сбиваются в агломераты и либо в таком виде попадают в пленку в ходе ЭФО, либо оседают под действием силы тяжести. Поэтому присутствие примесей стабилизирующих агентов в формируемой пленке неизбежно и важно удалить их на этапе постобработки.

Вклад электростатической стабилизации в данном случае относительно невелик, и «зарядка» поверхностей частиц оказывает определяющее влияние на скорость электрофореза и морфологию осадка. Известный способ насытить подобную суспензию с органическим растворителем протонами – использование галоформной реакции. В ходе нее метилкетоны $CH_3–C(O)–R$, а также ацетальдегид $CH_3–CHO$ расщепляются на карбоксилатный анион $RCOO^-$ и тригалогенметан, или галоформ HCX_3, где X – галоген (хлор, бром или йод). В настоящей работе применяется йод в кристаллической форме. Метильная группа $CH_3–$ метилкетона превращается в тригалометильную группу $CX_3–$

с помощью трех последовательных стадий галогенирования, которые включают в себя образование промежуточного енолят-аниона путем депротонирования в щелочной среде и введение одного атома галогена на каждой стадии в ходе реакции с галогеном. Галогеновый заместитель в карбонильной группе делает соседний водород более кислым, и дальнейшее галогенирование будет происходить на том же углеродном центре благодаря автокатализу. Тригалокетон CX_3–C(O)–R может реагировать с гидроксидом, находящимся в реакционной смеси. Анион гидроксида присоединяется в качестве нуклеофила к карбонильному углероду, что приводит к разрыву углерод-углеродной связи с образованием галоформа. Реакция также работает с первичными и вторичными метилкарбинолами. В соответствующих условиях они сначала окисляются до карбонильного соединения [18].

В результате галоформной реакции такие органические растворители, как изопропанол, этанол и ацетон, высвобождают протоны H^+, замещая их йодом, обычно в условиях каталитического воздействия гидроксид-анионов OH^-. Как правило, в отчетах об исследованиях представляют ход и результат реакции в упрощенном виде [19]. Например, с йодированием ацетона в первой ступени имеем

$$CH_3COCH_3 + 2I_2 \leftrightarrow I_2 + CH_3COCH_3I^+I^- \text{ (бурый комплекс)},$$

$$CH_3COCH_3I^+I^- + I_2 \leftrightarrow CH_3COCH_3I^+ + I_3^-,$$

$$CH_3COCH_3I^+ + I_3^- \leftrightarrow CH_3COCH_2I + H^+ + I_3^-.$$

В ранних исследованиях установлено наличие в растворах йода в спиртах и кетонах комплексов, соответствующих форме $RR'O\cdot I_2^-$ или $RR'O^+\cdot I_2^-$ [20]. Комплексы возникают в результате кислотно-щелочного взаимодействия в ключе донор – акцептор, в котором йод действует как кислота или акцептор электронов. Повышение основности по Льюису органических кислородсодержащих растворителей приводит к сильному взаимодействию с йодом. Продемонстрировано, что комплекс растворитель – йод остается в равновесии с заряженной формой комплекса, при этом образуется трийодид-анион I_3^-. Увеличение проводимости раствора и смещение в коротковолновую область пика поглощения I_2 видимого диапазона свидетельствуют о наличии комплекса растворитель $\cdot$ I_2, который в дальнейшем способствует образованию катионного комплекса растворитель $\cdot$ I^+ и I_3^- [20].

Поверхность частиц оксидов металлов является сплошным дефектом с огромной свободной энергией, которая стремится к снижению, и там всегда присутствуют характерные функциональные группы – гидроксильной группы –OH [21]. При этом, если pH среды ниже изоэлектрической точки, превалирует тип поверхностных групп $Me–OH_2^+$, а если выше – $Me–O^-$ [22]. Благодаря этому поверхность частиц оксида металла может выступать в качестве катализатора процесса галоформной реакции.

Таким образом, суммарно процесс совместного ЭФО УНТ и предварительно синтезированных частиц оксида переходного металла – $RuO_2\cdot xH_2O$ – может быть описан так:

1) при введении в растворитель частицы различных дисперсных фаз, УНТ и $RuO_2\cdot xH_2O$ образуют между собой агломераты или остаются в изолированном состоянии в зависимости от их ζ-потенциала;

2) после добавления в суспензию I_2 запускается процесс галоформной реакции его с растворителем при поверхности частиц $RuO_2\cdot xH_2O$;

3) высвобожденные в ходе реакции протоны H^+ обволакивают несущие отрицательный потенциал частицы, устанавливая положительный потенциал;

4) под действием электрического поля внешнего источника тока положительно заряженные частицы конденсируются на катоде;

5) после достижения катода положительно заряженные частицы разряжаются из-за восстановления ионов водорода до молекулярного H_2, о чем свидетельствует выделение газа в виде пузырей при достаточно большом масштабе процесса осаждения (рис. 2).

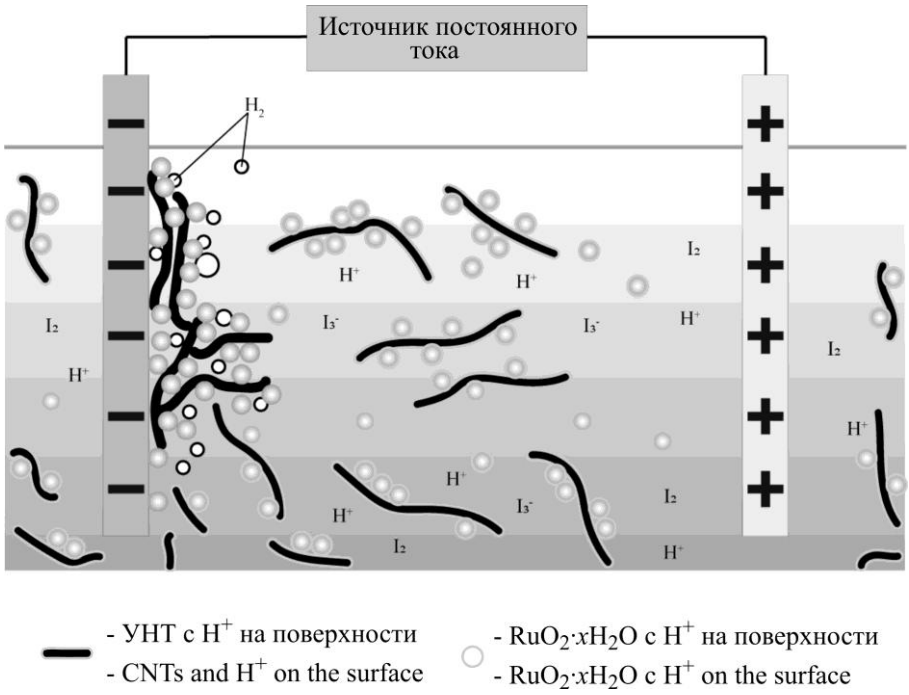


Рис. 2. Модель электрофоретического соосаждения УНТ с частицами оксида рутения
Fig. 2. Model of electrophoretic co-deposition of CNTs with ruthenium oxide particles

Исследования морфологии осажденного покрытия с помощью РЭМ и ЭДРС показали, что использованный гидратированный оксид рутения (IV) с размером частиц порядка 0,1–0,4 мкм, объединяющихся в кластеры с линейными размерами около единиц микрометров, сохранив данные размеры, оказался реформирован в структуру с микро- и макропорами, пронизанную УНТ. После удаления из полученного покрытия остатков растворителя в ходе сушки необходимо решить проблему с присутствием примесной ГПЦ (поскольку именно она использовалась в качестве диспергирующего агента). В теории представляется возможным и удобным осуществить это посредством термической обработки. С этой целью подробно исследованы методами ДСК и ТГА покрытия, полученные по описанному методу и содержащие двухслойные УНТ, $RuO_2 \cdot xH_2O$ и ГПЦ, в средах воздуха и аргона – реактивной и инертной.

Для лучшего понимания процессов, происходящих при отжиге композитного материала, обратимся к термограммам ДСК – ТГА изолированных его компонентов (рис. 3). Так, используемые функционализированные двухслойные УНТ демонстрируют свойственные им экстремумы (рис. 3, *а*) как в отрыве от композитного материала, так и в его составе, но со смещенным расположением. Можно выделить два основных экзотермических пика: пик окисления неупорядоченной (аморфной и дефектной) фазы углерода, который относительно больше, и пик окисления структурно-упорядоченной фазы [23] соответственно при температурах 470 и 505 °С. Присутствуют также расплывчатые области (при температурах ~ 230 и ~ 360 °С) окисления и восстановления компонентов частиц катализатора, используемого при синтезе УНТ. После сгорания УНТ на воздухе в тигле остается

только катализатор, составляя 2 % от общей массы. Положение каждого пика окисления зависит от количества и микроструктуры металлсодержащих частиц, поскольку эти частицы также катализируют окисление всех форм углерода в материале нанотрубок [24].

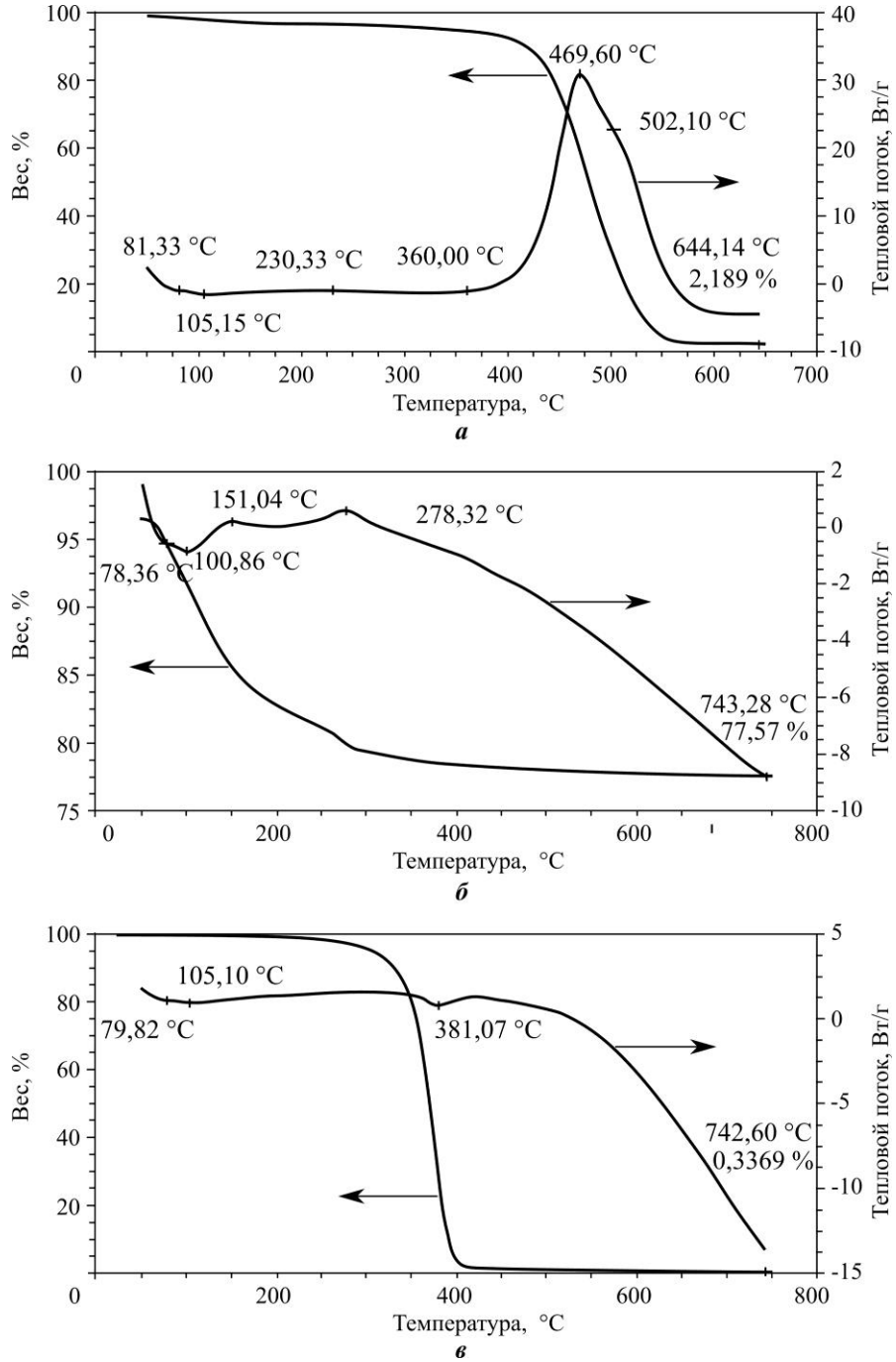


Рис. 3. ТГА- и ДСК-кривые: *а* – двухслойные УНТ на воздухе; *б* – $RuO_2 \cdot xH_2O$ на воздухе; *в* – ГПЦ в аргоне

Fig. 3. Thermal gravimetric analysis curve and differential scanning calorimetry curve: *a* – double-walled CNT in air; *b* – $RuO_2 \cdot xH_2O$ in air; *c* – hydroxypropyl cellulose in argon

На термограмме ДСК $RuO_2 \cdot xH_2O$ (рис. 3, *б*) на воздухе отчетливо проявляются два экзотермических пика при температурах 151 и 278 °С, предположительно отвечающие за рекристаллизацию $RuO_2 \cdot xH_2O$ без резкого гравиметрического эффекта и за формирование безводного RuO_2, сопровождающееся скачком массы [25, 26]. Исследование $RuO_2 \cdot xH_2O$ в атмосфере инертного газа аргона дает аналогичные экзотермические пики (но смещенные) при температурах 203 и 301 °С соответственно (рис. 4, *а*). ГПЦ в атмосфере аргона дает один эндотермический пик при температуре 381 °С, соответствующий сгоранию вещества (рис. 3, *в*).

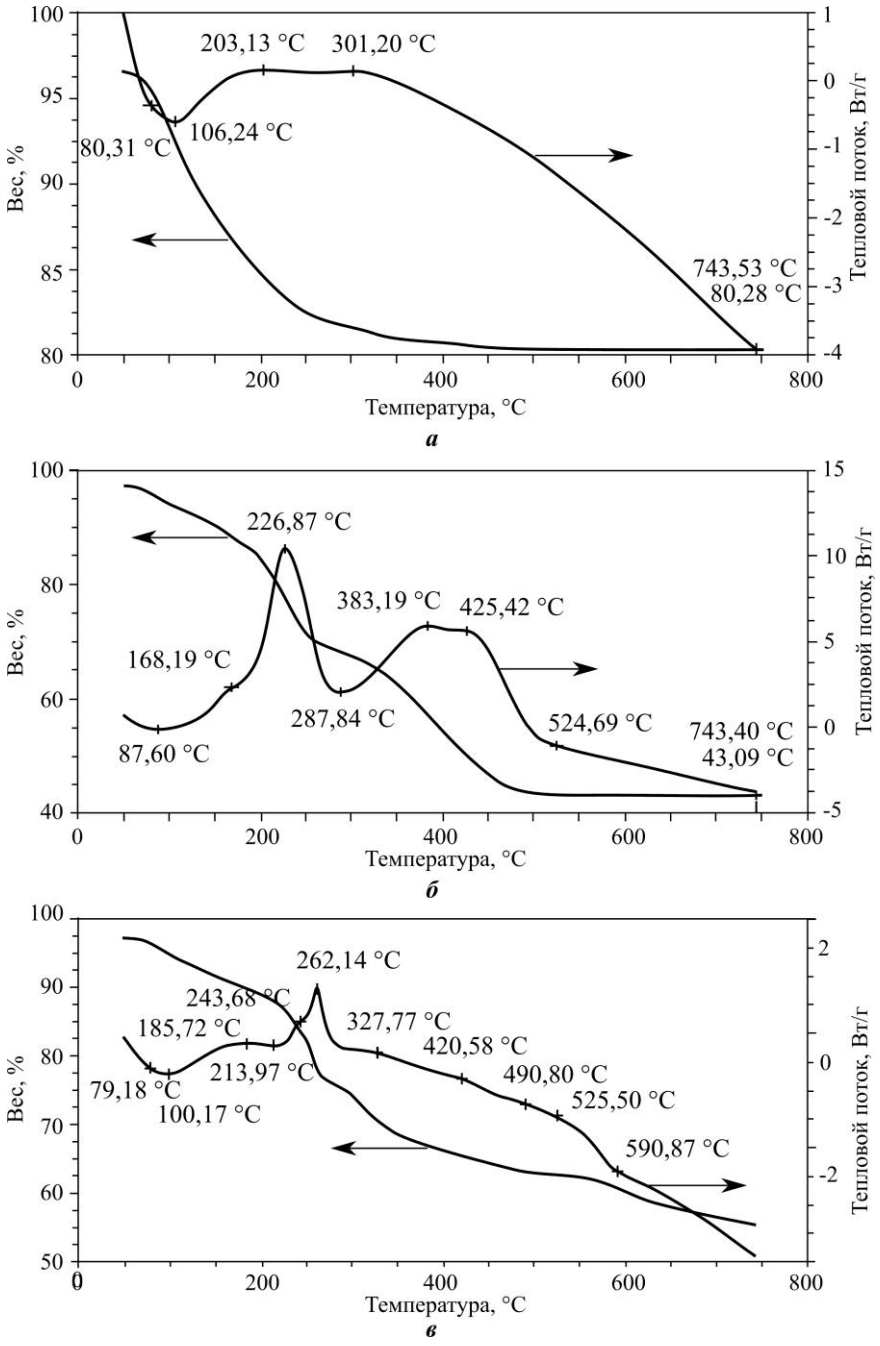


Рис. 4. ТГА- и ДСК-кривые: *а* – $RuO_2 \cdot xH_2O$ в аргоне; *б* – композит на воздухе; *в* – композит в аргоне

Fig. 4. Thermal gravimetric analysis curve and differential scanning calorimetry curve: *a* – $RuO_2 \cdot xH_2O$ in argon; *b* – composite in air; *c* – composite in argon

При нагреве образца композита на воздухе (рис. 4, *б*) наблюдаются характерные пики $RuO_2 \cdot xH_2O$ и двухслойных УНТ, уже отмеченные при их отдельном анализе: рекристаллизация $RuO_2 \cdot xH_2O$ при температуре 168 °C (единственный пик смещен в сторону более высокой температуры), образование RuO_2 при температуре 227 °C, реакция с дефектным углеродом УНТ при температуре 383 °C, распад кристаллического углерода УНТ при температуре 425 °C. Как было показано для композитов, полученных методом ЭФО с гетерогенным зародышеобразованием [10], температура сгорания УНТ снижается в присутствии оксида переходного металла у их поверхности. При температуре, превышающей 300 °C, они поглощают химически более активный (по сравнению с атмосферным) кислород из оксида, восстанавливая его до металла, и распадаются на CO_2 и CO. Место образованной в оксиде кислородной вакансии занимает кислород из атмосферы [27]. При температуре 663 °C масса достигает минимума, что позволяет определить суммарное содержание кристаллизовавшегося RuO_2 и примесей катализатора. При температуре выше 663 °C начинается образование оксида рутения с более высокими степенями окисления, чем IV, что сопровождается насыщением его кислородом и, соответственно, увеличением массы. Тепловые и гравиметрические эффекты, соответствующие термическому распаду ГПЦ, отметить на термограмме затруднительно. Скорее всего, они совпадают по расположению с эффектами, соответствующими другим процессам.

Термограмма ДСК – ТГА композита в атмосфере аргона (рис. 4, *в*) значительно отличается от термограммы на воздухе в основном из-за отсутствия окислителя в виде кислорода O_2. Однако процесс окисления все равно идет за счет кислорода компонентов композита. Так, эндотермический эффект при температуре 591 °C наблюдается для декомпозиции участков стенок УНТ, не состоящих из аморфного углерода или карбоксильных групп. Он сопровождается небольшим скачком массы, а также дальнейшей продолжительной ее потерей, говорящей о постепенном восстановлении RuO_2 до металлического Ru углеродом [28]. Фактически это восстановление начинается еще при температуре 280 °C с экзопиком при температуре 328 °C, вероятно, за счет остаточного углерода распавшейся при температуре 244 °C ГПЦ [29], с которым RuO_2 может формировать связь типа Ru–O–C [28]. Восстановление также идет за счет дефектного углерода УНТ, чему соответствуют экзотермические эффекты при температурах от 421 до 526 °C. В свою очередь, присутствуют и наблюдаемые ранее экзотермические пики рекристаллизации $RuO_2 \cdot xH_2O$ и формирования RuO_2 при температурах 185 и 262 °C. Сгорание ГПЦ в составе композита в инертной атмосфере происходит при температуре 244 °C. На воздухе этот процесс должен осуществляться при еще меньшей температуре из-за наличия O_2. Тогда пик данного эффекта в реактивной атмосфере накладывается на более выделяющийся пик образования RuO_2. Отметим, что как в случае отдельных веществ, так и в случае отжига композита на воздухе и в аргоне при повышении температуры до ~ 100 °C происходит удаление адсорбированных жидкостей (в основном воды), в ходе чего происходит поглощение тепла и снижение массы навески.

Таким образом, термическое удаление примеси стабилизирующего суспензию агента – ГПЦ – осуществимо без затрагивания структуры УНТ, температура разложения которых понижается за счет каталитического эффекта оксидов металлов, поскольку температура разложения ГПЦ также понижается. Поэтому в данном случае отжиг рекомендуется проводить в атмосфере воздуха при температуре порядка 260 °C.

Для изучения электрохимических характеристик получаемых композитных материалов применена циклическая вольтамперометрия в двухэлектродной конфигурации ячейки, имитирующей прототипы суперконденсаторов [30]. Отметим, что использова-

ние пористого противоэлектрода с высокой площадью поверхности может положительно отразиться на общей емкости ячейки. Тем не менее с целью унификации результатов с исследованными ранее материалами [10] используется чистая никелевая фольга. Для образцов, отличающихся содержанием $RuO_2 \cdot xH_2O$ в исходной суспензии (2, 5 и 10 мг), характеристики различались. Их можно сравнить с характеристиками образца, подвергшегося термообработке (рис. 5, *а*).

Наилучший результат среди термически не обработанных образцов получен для образца, соответствующего содержанию $RuO_2 \cdot xH_2O$ в суспензии, равному 10 мг на 50 мл. Емкость суперконденсатора на его основе при скоростях разверток 10 и 100 мВ/с составила 12,7 и 5,7 мФ/см^2 соответственно. Для 2 мг $RuO_2 \cdot xH_2O$ аналогичные показатели составили 4,5 и 0,9 мФ/см^2, для 5 мг – 8,8 и 3,9 мФ/см^2. При увеличении концентрации оксида рутения в исходной суспензии закономерно увеличение его содержания в композите, т. е. содержания активного материала, вносящего основной вклад в емкость, что приведет к увеличению последней. Однако данный эффект ослабевает при больших концентрациях (рис. 5, *б*). Это можно объяснить существованием критической концентрации $RuO_2 \cdot xH_2O$ в пленке композита. При ее превышении эффект роста емкости от увеличения относительного содержания, сопровождающегося увеличением эффективной площади поверхности, электрохимически активного компонента начинает нивелироваться усложнением доступа для ионов электролита к этой поверхности по причине уменьшения пор. При закономерном снижении относительного содержания УНТ деградируют связность и электропроводность композита, внося свой вклад в кинетику процессов.

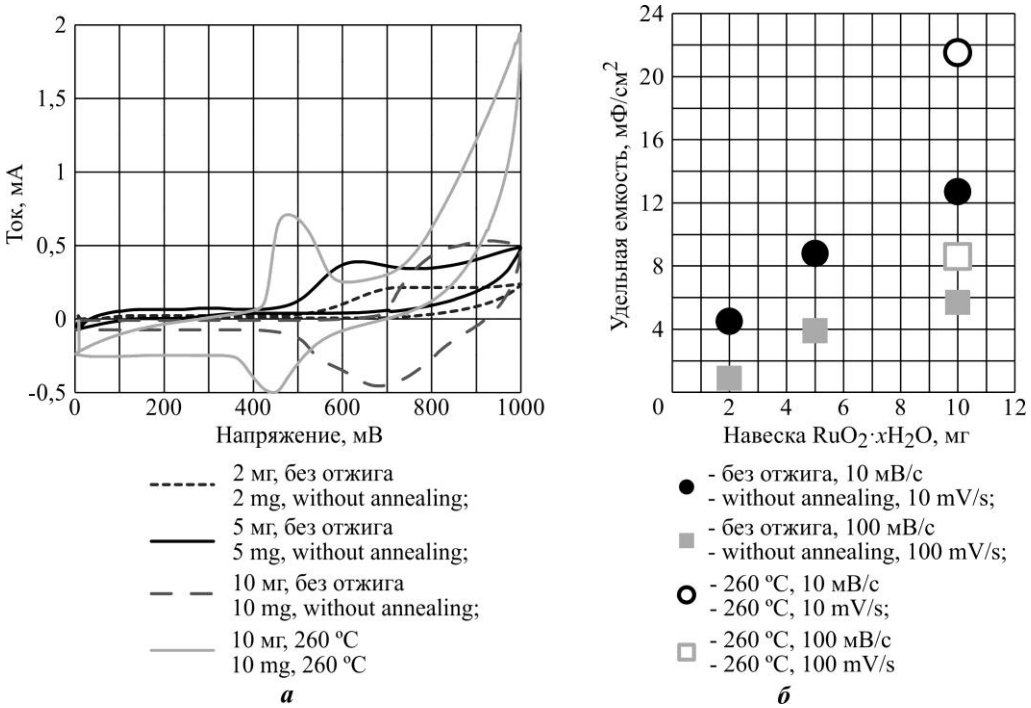


Рис. 5. Циклические развертки прототипов суперконденсаторов при скорости 10 мВ/с (*а*) и зависимость удельной емкости от содержания $RuO_2 \cdot xH_2O$ в исходной суспензии и термообработки (*б*)

Fig. 5. Cyclic sweeps of supercapacitor prototypes at 10 mV/s (*a*) and dependence of the specific capacitance on the content of $RuO_2 \cdot xH_2O$ in the initial suspension and heat treatment (*b*)

Емкость суперконденсатора на основе образца, обработанного при температуре 260 °С, оказалась значительно больше необработанного аналога из суспензии с 10 мг $RuO_2 \cdot xH_2O$ на 50 мл: при 10 мВ/с – 21,5 мФ/см^2, при 100 мВ/с – 8,6 мФ/см^2. Это означает положительное влияние отжига на удаление диспергирующего агента. Однако в ходе длительной термообработки гидратированного аморфного диоксида рутения при высокой температуре возникает следующая проблема [31]. Аморфное гидратированное состояние обеспечивает высокие удельные показатели емкости и мощности электродов на его основе за счет легкой и быстрой интеркаляции ионов в ходе зарядки и разрядки [32]. При отжиге, как наблюдалось, происходят кристаллизация и потеря структурной воды, что, соответственно, отражается на электрохимических характеристиках, а значит, и на эффективности суперконденсатора. В связи с этим в дальнейших исследованиях следует рассмотреть альтернативы классическому отжигу, в частности более быстрые методы, например импульсный фотоотжиг [5].

Заключение. Использование композита УНТ/$RuO_2 \cdot xH_2O$ и технологии его формирования на основе безэлектролитного совместного ЭФО из единой суспензии позволяет исключить внедрение нежелательных примесей в виде ионов металлов и кислотных остатков, влияющих на характеристики конечного устройства. Однако неизбежно присутствие иной примеси – диспергирующего агента (ГПЦ), добавляемой в суспензию с целью повышения ее стабильности.

Для получения устойчивой дисперсной системы с оптимальным содержанием ГПЦ и других компонентов проведен неразрушающий седиментационный анализ систем с различным наполнением. Наилучшего результата удалось достичь для следующего состава: 25 мл этанола, 25 мл ацетона, 2 мг УНТ, 5 мг ГПЦ, 20 мг I_2, 10 мг $RuO_2 \cdot xH_2O$. Исследования методами ДСК и ТГА показали возможность удаления из осажденного покрытия диспергирующего агента в ходе термообработки на воздухе при температуре ~ 260 °С без разрушения структуры двухслойных УНТ. При этом повышенная температура и увеличенная длительность обработки могут отрицательно сказаться на электрохимических характеристиках композита в результате рекристаллизации и дегидратации $RuO_2 \cdot xH_2O$. Циклическая вольтамперометрия показала, что при скорости развертки 10 мВ/с удельная емкость прототипа суперконденсатора, соответствующего термически обработанному образцу с оптимальным соотношением компонентов в исходной суспензии, составила 21,5 мФ/см^2, а при 100 мВ/с – 8,6 мФ/см^2. Применение более эффективных механизмов постобработки может повысить показатели емкости.

Литература

1. ***Miller J. R., Simon P.*** Electrochemical capacitors for energy management // Science. 2008. Vol. 321. Iss. 5889. P. 651–652. https://doi.org/10.1126/science.1158736

2. Electrochemical capacitors: theory, materials and applications / ***eds Inamuddin, M. F. Ahmer, A. M. Asiri, S. Zaidi.*** Millersville: Materials Research Forum, 2018. 298 p. (Materials Research Foundations; 26).

3. Metal oxides in supercapacitors / ***eds D. P. Dubal, P. Gomes-Romero.*** Amsterdam: Elsevier, 2017. 292 p. (Metal Oxides).

4. A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors / ***M. Y. Ho, P. S. Khiew, D. Isa et al.*** // Nano. 2014. Vol. 9. Iss. 6. Art. No. 1430002. https://doi.org/10.1142/S1793292014300023

5. High-speed annealing of hydrous ruthenium oxide nanoparticles by intensely pulsed white light for supercapacitors / ***T.-H. Yoo, S. M. Kim, J. A. Lim et al.*** // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. No. 10. P. A1772–A1776. https://doi.org/10.1149/2.063310jes

6. ***Kahram M., Asnavandi M., Dolati A.*** Synthesis and electrochemical characterization of sol–gel-derived RuO_2 / carbon nanotube composites // J. Solid State Electrochem. 2013. Vol. 18. Iss. 4. P. 993–1003. https://doi.org/10.1007/s10008-013-2346-2

7. ***Sieben J. M., Morallón E., Cazorla-Amorós D.*** Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods // Energy. 2013. Vol. 58. P. 519–526. https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.077

8. Preparation of RuO_2/CNTs by atomic layer deposition and its application as binder free cathode for polymer based Li-O_2 battery / ***N. Algethami, H. I. Alkhammash, F. Sultana et al.*** // Int. J. Electrochem. Sci. 2022. Vol. 17. Iss. 9. Art. No. 220967. https://doi.org/10.20964/2022.09.62

9. Electrophoretic deposition of nanomaterials / eds J. H. Dickerson, A. R. Boccaccini. New York: Springer, 2012. XII, 376 p. (Nanostructure Science and Technology).

10. ***Alekseyev A., Lebedev E., Gromov D., Ryazanov R.*** Formation of sponge-like composite for supercapacitor electrode through electrophoretic deposition and annealing of CNT/Ni$(OH)_{2x}$ // 2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). Moscow; St. Petersburg: IEEE, 2018. P. 1585–1589. https://doi.org/10.1109/EIConRus.2018.8317403

11. ***Besra L., Liu M.*** A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) // Prog. Mater. Sci. 2007. Vol. 52. Iss. 1. P. 1–61. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001

12. ***Szleifer I., Yerushalmi-Rozen R.*** Polymers and carbon nanotubes – dimensionality, interactions and nanotechnology // Polymer. 2005. Vol. 46. Iss. 19. P. 7803–7818. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.104

13. ***Kumar A., Dixit C. K.*** Methods for characterization of nanoparticles // Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids / eds S. Nimesh, R. Chandra, N. Gupta. Sawston: Woodhead Publ., 2017. P. 43–58. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1

14. ***Talebi T., Raissi B., Maghsoudipour A.*** The role of addition of water to non-aqueous suspensions in electrophoretically deposited YSZ films for SOFCs // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. Iss. 17. P. 9434–9439. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.152

15. ***Brown D. R., Salt F. W.*** The mechanism of electrophoretic deposition // J. Appl. Chem. 1965. Vol. 15. Iss. 1. P. 40–48. https://doi.org/10.1002/jctb.5010150505

16. ***Johnson D. W., Dobson B. P., Coleman K. S.*** A manufacturing perspective on graphene dispersions // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2015. Vol. 20. Iss. 5-6. P. 367–382. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.11.004

17. ***Everett D. H.*** Basic principles of colloid science. London: Royal Society of Chemistry, 1988. 260 p. https://doi.org/10.1039/9781847550200

18. ***Laue Th., Plagens A.*** Named organic reactions. 2nd ed. Chichester; New York: Wiley, 2005. 320 p. https://doi.org/10.1002/0470010428

19. Preparation of MWCNT/TiO_2-Co nanocomposite electrode by electrophoretic deposition and electrochemical study of hydrogen storage / ***M. Bordbar, T. Alimohammadi, B. Khoshnevisan et al.*** // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40. Iss. 31. P. 9613–9620. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.138

20. ***Kebede Z., Lindquist S.-E.*** Donor–acceptor interaction between non-aqueous solvents and I_2 to generate I_{-3}, and its implication in dye sensitized solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1999. Vol. 57. Iss. 3. P. 259–275. https://doi.org/10.1016/s0927-0248(98)00178-0

21. ***Hanaor D., Michelazzi M., Leonelli C., Sorrell C. C.*** The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO_2 // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32. Iss. 1. P. 235–244. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.015

22. ***Rahaman M. N.*** Ceramic processing. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017. XXIV, 526 p.

23. ***Bannov A. G., Popov M. V., Kurmashov P. B.*** Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. Vol. 142. Iss. 1. P. 349–370. https://doi.org/10.1007/s10973-020-09647-2

24. ***Hu H., Zhao B., Itkis M. E., Haddon R. C.*** Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. Iss. 50. P. 13838–13842. https://doi.org/10.1021/jp035719i

25. ***Wang X., You Zh., Ruan D.*** Hydrous ruthenium oxide with high rate pseudo-capacitance prepared by a new sol-gel process // Chin. J. Chem. Phys. 2006. Vol. 19. No. 4. P. 341–346. https://doi.org/10.1360/cjcp2006.19(4).341.6

26. ***Liu H., Gan Wp., Liu Zw., Zheng F.*** Composition change and capacitance properties of ruthenium oxide thin film // J. Cent. South Univ. 2015. Vol. 22. Iss. 1. P. 8–13. https://doi.org/10.1007/s11771-015-2488-8

27. ***Kim T.-H., Park M.-H., Ryu J., Yang C.-W.*** Oxidation mechanism of nickel oxide/carbon nanotube composite // Microscopy and Microanalysis. 2013. Vol. 19 (S5). P. 202–206. https://doi.org/10.1017/S143192761301266X

28. ***Cormier Z. R., Andreas H. A., Zhang P.*** Temperature-dependent structure and electrochemical behavior of RuO_2 / carbon nanocomposites // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. Iss. 39. P. 19117–19128. https://doi.org/10.1021/jp206932w

29. ***Bhatt N., Gupta P. K., Naithani S.*** Hydroxypropyl cellulose from α-cellulose isolated from *Lantana camara* with respect to DS and rheological behaviour // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 86. Iss. 4. P. 1519–1524. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.054

30. ***Ratha S., Samantara A. K.*** Supercapacitor: instrumentation, measurement and performance evaluation techniques. Singapore: Springer Singapore, 2018. XVII, 52 p. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3086-5

31. ***Liu X., Pickup P. G.*** Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities // Journal of Power Sources. 2008. Vol. 176. Iss. 1. P. 410–416. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.076

32. ***Fang Q. L., Evans D. A., Roberson S. L., Zheng J. P.*** Ruthenium oxide film electrodes prepared at low temperatures for electrochemical capacitors // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. No. 8. P. A833–A837. http://doi.org/10.1149/1.1379739

Статья поступила в редакцию 30.09.2022 г.; одобрена после рецензирования 13.10.2022 г.;
принята к публикации 29.11.2022 г.

Информация об авторах

Алексеев Алексей Владимирович – аспирант Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), salvionn@gmail.com

Переверзева Светлана Юрьевна – младший научный сотрудник НПК «Технологический центр» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1, стр. 7), svetlo.sci@gmail.com

Рязанов Роман Михайлович – научный сотрудник НПК «Технологический центр» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1, стр. 7), r.m.ryazanov@gmail.com

Громов Дмитрий Геннадьевич – доктор технических наук, профессор Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), старший научный сотрудник Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова Минздрава России (Россия, 119435, г. Москва, ул. Большая Пироговская, 2, стр. 4), gromadima@gmail.com

References

1. Miller J. R., Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science,* 2008, vol. 321, iss. 5889, pp. 651–652. https://doi.org/10.1126/science.1158736

2. Inamuddin, Ahmer M. F., Asiri A. M., Zaidi S., eds. *Electrochemical capacitors: theory, materials and applications.* Millersville, Materials Research Forum, 2018. 298 p. Materials Research Foundations series, vol. 26.

3. Dubal D. P., Gomes-Romero P., eds. *Metal oxides in supercapacitors.* Amsterdam, Elsevier, 2017. 292 p. Metal Oxides series.

4. Ho M. Y., Khiew P. S., Isa D., Tan T. K., Chiu W. S., Chia C. H. A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano,* 2014, vol. 9, iss. 6, art. no. 1430002. https://doi.org/10.1142/S1793292014300023

5. Yoo T.-H., Kim S. M., Lim J. A., Kim J.-H., Sang B.-I., Song Y.-W. High-speed annealing of hydrous ruthenium oxide nanoparticles by intensely pulsed white light for supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.,* 2013, vol. 160, no. 10, pp. A1772–A1776. https://doi.org/10.1149/2.063310jes

6. Kahram M., Asnavandi M., Dolati A. Synthesis and electrochemical characterization of sol–gel-derived RuO_2 / carbon nanotube composites. *J. Solid State Electrochem.,* 2014, vol. 18, iss. 4, pp. 993–1003. https://doi.org/10.1007/s10008-013-2346-2

7. Sieben J. M., Morallón E., Cazorla-Amorós D. Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods. *Energy,* 2013, vol. 58, pp. 519–526. https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.077

8. Algethami N., Alkhammash H. I., Sultana F., Mushtaq M., Zaman A., Ali A., Althubeiti K., Yang Q. Preparation of RuO_2/CNTs by atomic layer deposition and its application as binder free cathode for polymer based Li-O_2 battery. *Int. J. Electrochem. Sci.,* 2022, vol. 17, iss. 9, art. no. 220967. https://doi.org/10.20964/2022.09.62

9. Dickerson J. H., Boccaccini A. R., eds. *Electrophoretic deposition of nanomaterials.* New York, Springer, 2012. xii, 376 p. Nanostructure Science and Technology series.

10. Alekseyev A., Lebedev E., Gromov D., Ryazanov R. Formation of sponge-like composite for supercapacitor electrode through electrophoretic deposition and annealing of CNT/$Ni(OH)_{2x}$. *2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus).* Moscow, St. Petersburg, IEEE, 2018, pp. 1585–1589. https://doi.org/10.1109/EIConRus.2018.8317403

11. Besra L., Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.,* 2007, vol. 52, iss. 1, pp. 1–61. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001

12. Szleifer I., Yerushalmi-Rozen R. Polymers and carbon nanotubes – dimensionality, interactions and nanotechnology. *Polymer,* 2005, vol. 46, iss. 19, pp. 7803–7818. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.104

13. Kumar A., Dixit C. K. Methods for characterization of nanoparticles. *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids,* eds S. Nimesh, R. Chandra, N. Gupta. Sawston, Woodhead Publ., 2017, pp. 43–58. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1

14. Talebi T., Raissi B., Maghsoudipour A. The role of addition of water to non-aqueous suspensions in electrophoretically deposited YSZ films for SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy,* 2010, vol. 35, iss. 17, pp. 9434–9439. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.152

15. Brown D. R., Salt F. W. The mechanism of electrophoretic deposition. *J. Appl. Chem.,* 1965, vol. 15, iss. 1, pp. 40–48. https://doi.org/10.1002/jctb.5010150505

16. Johnson D. W., Dobson B. P., Coleman K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science,* 2015, vol. 20, iss. 5-6, pp. 367–382. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.11.004

17. Everett D. H. *Basic principles of colloid science.* London, Royal Society of Chemistry, 1988. 260 p. https://doi.org/10.1039/9781847550200

18. Laue Th., Plagens A. *Named organic reactions.* 2nd ed. Chichester, New York, Wiley, 2005. 320 p. https://doi.org/10.1002/0470010428

19. Bordbar M., Alimohammadi T., Khoshnevisan B., Khodadadi B., Yeganeh-Faal A. Preparation of MWCNT/TiO_2-Co nanocomposite electrode by electrophoretic deposition and electrochemical study of hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy,* 2015, vol. 40, iss. 31, pp. 9613–9620. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.138

20. Kebede Z., Lindquist S.-E. Donor–acceptor interaction between non-aqueous solvents and I_2 to generate I_{-3}, and its implication in dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 1999, vol. 57, iss. 3, pp. 259–275. https://doi.org/10.1016/s0927-0248(98)00178-0

21. Hanaor D., Michelazzi M., Leonelli C., Sorrell C. C. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO_2. *Journal of the European Ceramic Society,* 2012, vol. 32, iss. 1, pp. 235–244. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.015

22. Rahaman M. N. *Ceramic processing.* 2nd ed. Boca Raton, FL, CRC Press, 2017. xxiv, 526 p.

23. Bannov A. G., Popov M. V., Kurmashov P. B. Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation. *J. Therm. Anal. Calorim.,* 2020, vol. 142, iss. 1, pp. 349–370. https://doi.org/10.1007/s10973-020-09647-2

24. Hu H., Zhao B., Itkis M. E., Haddon R. C. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B,* 2003, vol. 107, iss. 50, pp. 13838–13842. https://doi.org/10.1021/jp035719i

25. Wang X., You Zh., Ruan D. Hydrous ruthenium oxide with high rate pseudo-capacitance prepared by a new sol-gel process. *Chin. J. Chem. Phys.,* 2006, vol. 19, no. 4, pp. 341–346. https://doi.org/10.1360/cjcp2006.19(4).341.6

26. Liu H., Gan Wp., Liu Zw., Zheng F. Composition change and capacitance properties of ruthenium oxide thin film. *J. Cent. South Univ.,* 2015, vol. 22, iss. 1, pp. 8–13. https://doi.org/10.1007/s11771-015-2488-8

27. Kim T.-H., Park M.-H., Ryu J., Yang C.-W. Oxidation mechanism of nickel oxide/carbon nanotube composite. *Microscopy and Microanalysis,* 2013, vol. 19 (S5), pp. 202–206. https://doi.org/10.1017/S143192761301266X

28. Cormier Z. R., Andreas H. A., Zhang P. Temperature-dependent structure and electrochemical behavior of RuO_2 / carbon nanocomposites. *J. Phys. Chem. C,* 2011, vol. 115, iss. 39, pp. 19117–19128. https://doi.org/10.1021/jp206932w

29. Bhatt N., Gupta P. K., Naithani S. Hydroxypropyl cellulose from α-cellulose isolated from *Lantana camara* with respect to DS and rheological behaviour. *Carbohydrate Polymers,* 2011, vol. 86, iss. 4, pp. 1519–1524. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.054

30. Ratha S., Samantara A. K. *Supercapacitor: instrumentation, measurement and performance evaluation techniques.* Singapore, Springer Singapore, 2018. xvii, 52 p. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3086-5

31. Liu X., Pickup P. G. Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities. *Journal of Power Sources,* 2008, vol. 176, iss. 1, pp. 410–416. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.076

32. Fang Q. L., Evans D. A., Roberson S. L., Zheng J. P. Ruthenium oxide film electrodes prepared at low temperatures for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.,* 2001, vol. 148, no. 8, pp. A833–A837. http://doi.org/10.1149/1.1379739

The article was submitted 30.09.2022; approved after reviewing 13.10.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Aleksey V. Alekseyev – PhD student of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), salvionn@gmail.com

Svetlana Yu. Pereverzeva – Junior Research Assistant, SMC "Technological Centre" (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1, bld. 7), svetlo.sci@gmail.com

Roman M. Ryazanov – Researcher, SMC "Technological Centre" (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1, bld. 7), r.m.ryazanov@gmail.com

Dmitry G. Gromov – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), Senior Scientific Researcher, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation (Russia, 119435, Moscow Bolshaya Pirogovskaya st., 2, bld. 4), gromadima@gmail.com

Вниманию читателей журнала
«Известия высших учебных заведений. Электроника»

Подписку на печатную версию журнала можно оформить:

- **по каталогу** «Периодические издания. Газеты и журналы» ООО «Урал-Пресс Округ». Подписной индекс 47570
- **по объединенному каталогу** «Пресса России» ООО «Агентство «Книга-Сервис». Подписной индекс 38934
- **через Агентство** «ПРЕССИНФОРМ»: http://presskiosk.ru/categories
- **через редакцию** – с любого номера и до конца года

ЭЛЕМЕНТЫ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ
INTEGRATED ELECTRONICS ELEMENTS

Научная статья
УДК 621.3.049.774
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-79-87

Исследование влияния электрического переходного процесса на результаты измерения теплового сопротивления ИС косвенным методом на основе термочувствительного параметра

***Е. Н. Белов*[1,2], *М. А. Королёв*[2]**

[1]*АО «ПКК Миландр», г. Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия*

Belov.e@milandr.ru

Аннотация. При проектировании теплоотвода мощных ИС, а также ИС специального назначения и при расчете длительности ускоренных испытаний на надежность и долговечность применяется такой параметр, как тепловое сопротивление. Данный параметр измеряется различными методами. В работе рассмотрен метод измерения теплового сопротивления системы кристалл – корпус микросхемы, основанный на использовании термочувствительного параметра для контроля температуры кристалла. Особенность рассматриваемого метода – определение задержки между греющими и измерительными импульсами. Экспериментально показано, что электрический переходной процесс по окончании греющего импульса может длиться от десятков до сотен микросекунд. Исследовано влияние задержки измерительного импульса на точность измерения теплового сопротивления методом постоянной температуры кристалла для разных типономиналов схем. Установлено, что для схем с большими габаритами, имеющими низкое значение теплового сопротивления, минимизация задержки несущественна.

Ключевые слова: тепловое сопротивление, интегральная микросхема, термочувствительный параметр

Для цитирования: Белов Е. Н., Королёв М. А. Исследование влияния электрического переходного процесса на результаты измерения теплового сопротивления ИС косвенным методом на основе термочувствительного параметра // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 79–87. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-79-87

© Е. Н. Белов, М. А. Королёв, 2023

Original article

Investigation of an electrical transient process effect on the results of measuring the thermal resistance of IC by an indirect method based on a thermally sensitive parameter

***E. N. Belov*[1,2], *M. A. Korolev*[2]**

[1] *"ICC Milandr" JSC, Moscow, Russia*
[2] *National Research University of Electronic Technology MIET, Moscow, Russia*

Belov.e@milandr.ru

Abstract. Thermal resistance is a microcircuit parameter used in the development of a heat sink for powerful ICs, special purposes ICs, as well as in computation of the accelerated tests for reliability and durability. Various methods of thermal resistance measuring are known. In this work, a method of measuring the thermal resistance of a chip-package system based on the use of a thermally sensitive parameter to control the temperature of the chip is considered. The peculiarity of this method is determined by the delay between the heating and measuring pulses. It was shown by experiments that the electrical transient process at the end of the heating pulse can last from tens to hundreds of microseconds. The measuring pulse delay effect on the accuracy of the thermal resistance measurements was studied for different types of circuits by the method of the crystal's constant temperature. It has been established that for circuits with large crystal size and low value of thermal resistance, delay minimization is insignificant.

Keywords: thermal resistance, integrated microcircuit, thermally sensitive parameter

For citation: Belov E. N., Korolev M. A. Investigation of an electrical transient process effect on the results of measuring the thermal resistance of IC by an indirect method based on a thermally sensitive parameter. *Proc. Univ. Electronics*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 79–87. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-79-87

Введение. Тепловое сопротивление $R_{T_{jx}}$ полупроводниковых приборов и микросхем относительно корпуса или окружающей среды используется при выборе и разработке системы теплоотвода мощных ИС, например микропроцессоров, микроконтроллеров, силовых ключей, микросхем, работающих в условиях, когда не происходит естественной конвекции, например в космосе, а также при расчете длительности ускоренных испытаний на надежность и долговечность. Формула для расчета сопротивления имеет вид

$$R_{T_{jx}} = \frac{T_j - T_x}{P},$$

где T_j – внутренняя температура рабочей области прибора, °C; T_x – температура корпуса или окружающей среды, °C; P – рассеиваемая тепловая мощность, Вт.

Для ИС температура перехода T_j определяется согласно ОСТ 11 0944–96 [1] либо непосредственно с помощью ИК-микропирометра или термоэлектрического преобразователя, либо косвенным способом на основе измерения термочувствительного параметра (ТЧП). Обычно в качестве ТЧП используется прямое падение напряжения на защитных диодах (ESD-диодах), предохраняющих микросхему от статических разрядов и перенапряжений на ее выводах.

Методы измерения теплового сопротивления. Известны различные методы измерения теплового сопротивления. Так, например, в работе [2] описано измерение $R_{T_{jx}}$ с использованием ИК-излучения для определения температуры кристалла, что требует удаления крышки ИС. Для реализации данного метода необходимы прецизионный тепловизор и макрообъектив со встроенной системой охлаждения. Часть стенда, содержащая вскрытый кристалл и тепловизор, должна быть термоизолирована для исключения влияния естественной конвекции. Также требуются такие дополнительные операции по подготовке образца, как определение коэффициента излучения рабочей области кристалла либо нанесение на кристалл тонкого слоя теплопроводящего материала с известным коэффициентом излучения.

В работе [3] представлена методика измерения $R_{T_{jx}}$ косвенным способом на основе ТЧП, включающая в себя статические методы измерения согласно стандарту [1] и динамические методы, основанные на стандартах [4, 5]. Эти методы также не лишены недостатков. Так, метод постоянной температуры кристалла плохо поддается автоматизации: система машинного обучения [6] не обеспечивает достаточного уровня сходимости, а пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор [7] требует настройки коэффициентов для каждого типа микросхемы отдельно, так как при использовании универсальных (усредненных) коэффициентов достижение сходимости происходит на порядок дольше. Статический метод на основе измерения при двух разных мощностях не требует достижения одинаковой температуры кристалла, однако для него необходимо снятие температурной зависимости ТЧП. Преимуществом динамических методов перед статическими является более высокая скорость измерения, но они тоже требуют измерения ТЧП, обеспечения термостабилизации корпуса [8] и более прецизионного оборудования для достижения высокой точности измерения.

Косвенные методы на основе ТЧП ввиду принадлежности их к неразрушающим методам контроля, условий измерений, близких к эксплуатационным, меньших требований, предъявляемых к оснастке, более перспективны в массовом применении, чем методы, основанные на прямом измерении температуры кристалла. Особенность всех косвенных методов на основе ТЧП – наличие электрического переходного процесса между окончанием греющего импульса и началом измерительного импульса, за время которого кристалл остывает, в связи с чем снижается точность измерения. У большинства ИС данный электрический переходной процесс протекает достаточно быстро – десятки микросекунд – и не оказывает существенного влияния на результат измерения. Также у ИС может быть предусмотрена специальная структура, не имеющая электрической связи с остальным кристаллом, в том числе и ESD-защиты. При измерениях статическим методом данная структура может быть использована для контроля температуры без необходимости прерывания греющего воздействия, что ускоряет процесс измерений и повышает точность результата. Однако бывают случаи, когда электрический переходной процесс продолжается сотни микросекунд и более.

Задержка перед измерительным импульсом меньше минимально допустимой для данной ИС приводит к наложению измерения ТЧП на еще не закончившийся электри-

ческий процесс, вызванный окончанием греющего импульса. В таком случае вся дальнейшая математическая обработка результатов теряет смысл: результаты измерения будут неверные, а слишком большая задержка приведет к снижению точности измерения, так как кристалл успеет остыть. Для анализа данного переходного процесса снимают кривую охлаждения – зависимость ТЧП от времени, прошедшего с момента окончания греющего импульса. Кривая охлаждения позволяет детектировать наличие аномальных выбросов, связанных как с особенностью схемы, которые требуется учесть, так и с дефектами стенда, которые необходимо исправить.

Особенность временной зависимости ТЧП в том, что электрический переходной процесс зависит от внутренней емкости самой схемы и от паразитных параметров стенда и оснастки, а также от крутизны фронта используемого источника. Тепловой переходной процесс зависит от эффективности теплоотвода. Другими словами, данная характеристика актуальна только при снятии на реальном стенде при эксплуатационных параметрах.

Программно-аппаратный комплекс для измерения теплового сопротивления. Для снятия кривой охлаждения предлагается доработанный программно-аппаратный комплекс для измерения $R_{T_{jx}}$, реализующий косвенный метод на основе ТЧП [3] – метод постоянной температуры кристалла. Рассматриваемый метод соответствует действующему стандарту ОСТ 11 0944 – 96 [1]. В качестве ТЧП использовали ESD-структуру одного из сигнальных выводов микросхемы в обратном включении.

Структура комплекса представлена на рис. 1. Аппаратная часть комплекса включает в себя прибор для задания температуры, использующийся для нагрева и стабилизации температуры корпуса исследуемой ИС; прибор контроля температуры, позволяющий точно определять температуру корпуса в месте крепления радиатора – на дне или крышке корпуса (зависит от конструкции корпуса ИС); прибор, совмещающий в себе источник греющих и измерительных импульсов.

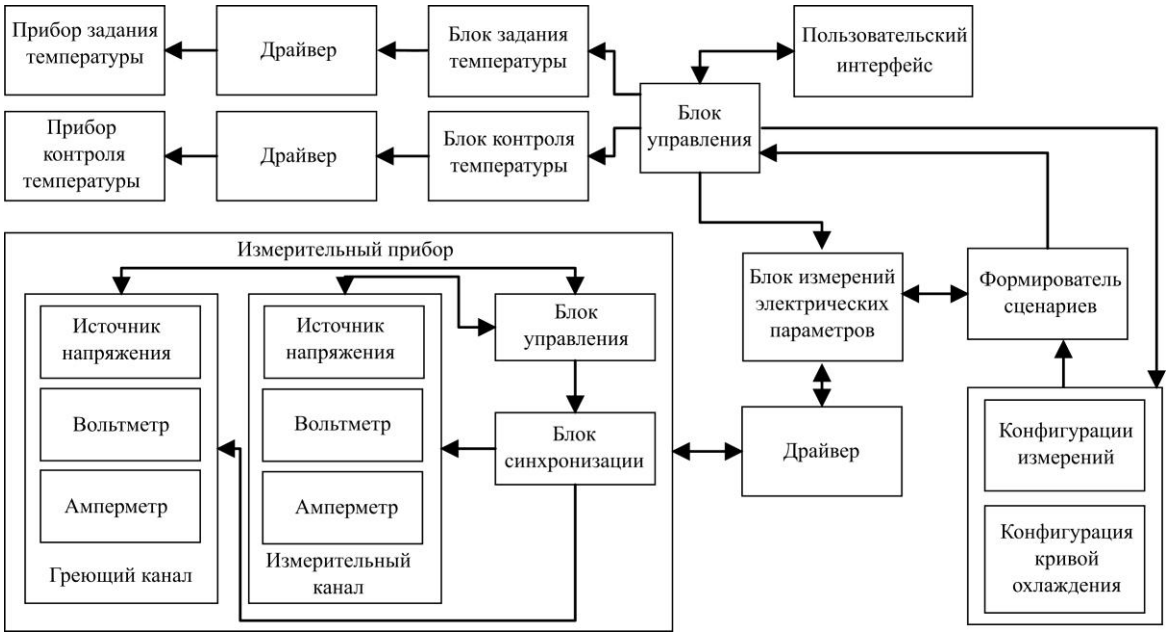


Рис. 1. Блок-схема программно-аппаратного комплекса для измерения теплового сопротивления статическим методом с возможностью снятия кривой охлаждения

Fig. 1. Block diagram of a hardware-software complex for measuring thermal resistance by a static method with the capability to measure the cooling curve

Программно выполнены следующие блоки:

– драйверы, обеспечивающие взаимодействие с аппаратной частью;

– блоки управления приборами, хранящие настройки приборов и обеспечивающие взаимодействие с ними посредством драйверов;

– формирователь сценариев, зависящих от конфигурации, отвечающий за подготовку управляющих последовательностей для источника, формирующего греющие и измерительные импульсы, и обрабатывающий полученные от источника результаты;

– блок конфигурации, содержащий параметры измерений;

– пользовательский интерфейс;

– блок управления, объединяющий все блоки программы воедино и включающий в себя не попавшие на данную диаграмму блоки математической обработки результатов, анализа достижения терморавновесия, сохранения результатов и т. д.

В соответствии со схемой, благодаря наличию аппаратной низкоуровневой синхронизации источников импульсов и измерительных приборов, для возможности снятия кривой охлаждения без прерывания измерений потребовалось внести всего три модификации: добавить блок конфигурации кривой охлаждения, содержащий необходимые параметры; реализовать вывод кривой охлаждения и ее параметров в пользовательском интерфейсе; добавить альтернативный формирователь сценариев, формирующий необходимое количество последовательных измерительных импульсов заданной длительности и скважности синхронизированно с греющими импульсами. Доработка существующего комплекса позволила проводить снятие кривой охлаждения для анализа переходных процессов в произвольные моменты времени без необходимости прерывания измерений.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 представлены графики температуры, построенные путем пересчета ТЧП кривой охлаждения для четырех разных типономиналов ИС. Для сравнения представлен результат моделирования [9] процесса охлаждения одной из схем средствами САПР. Для наглядности по оси *Y* графики приведены к относительному диапазону [1, 2] для образца 3 (из-за обратной полярности выброса) и [0, 1] для остальных.

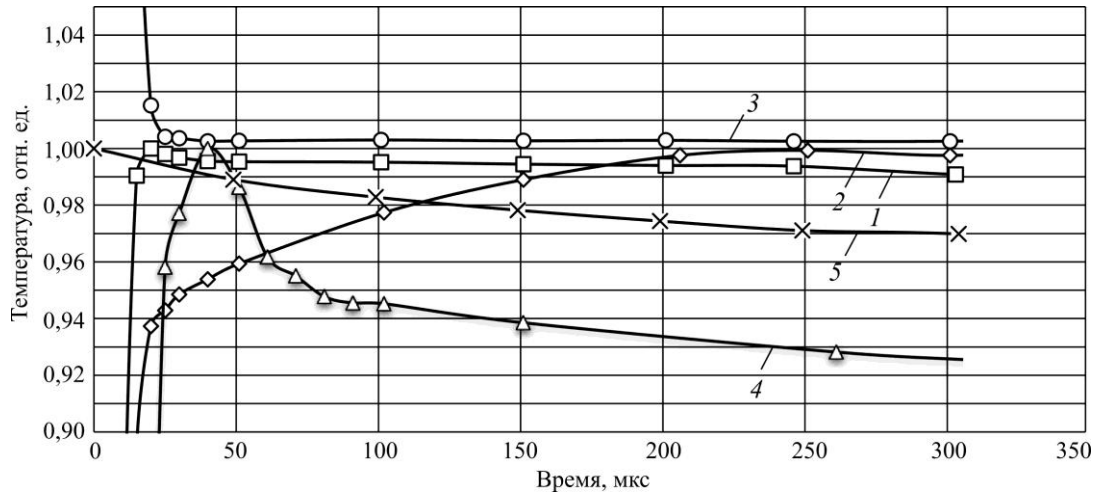


Рис. 2. Графики зависимости пересчитанной на основе ТЧП температуры кристалла для разных типономиналов ИС: кривые *1–4* – образцы 1–4 соответственно; кривая *5* – расчет

Fig. 2. Dependences of the temperature of the crystal recalculated on the basis of thermally sensitive parameter for different part types of IC: curves *1–4* – samples 1–4, respectively; curve *5* – calculation

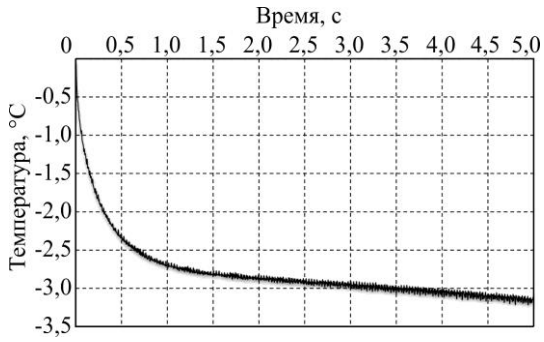


Рис. 3. График экспериментально полученной кривой охлаждения кристалла ИС
Fig. 3. Experimentally obtained cooling curve graphics of the IC crystal

Кривая, полученная расчетным методом, монотонно убывает, причем с течением времени скорость изменения функции уменьшается – за рассматриваемые 300 мкс температура падает на 3 %, хотя переходной процесс длится несколько секунд. Кривые, полученные экспериментальным путем, не являются монотонными. На начальном отрезке имеются выбросы, обусловленные электрическим переходным процессом. Электрический переходной процесс у образцов 1, 2, 3, 4 занимает соответственно около 30, 270, 40, 60 мкс. Из чего следует, что задержку между греющим и измерительным импульсами для каждого типономинала схем требуется подбирать отдельно.

На рис. 3 представлен график зависимости температуры кристалла от времени, прошедшего с момента окончания электрического переходного процесса. Температура кристалла измерена косвенным методом на основе ТЧП относительно начального момента времени. Функция монотонно убывает, причем скорость убывания обратно пропорциональна времени с момента окончания греющего импульса, что объясняется законом теплопроводности Фурье[10]:

$$\vec{Q} = -\lambda \mathrm{grad}(T) S,$$

где $\vec{Q}$ – тепловой поток, Вт; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); grad(T) – градиент температурного поля, К/м; S – площадь поверхности теплообмена, м^2.

С уменьшением разницы температур снижается и тепловой поток, т. е. скорость теплопередачи. Таким образом, наибольшая скорость остывания приходится на начало переходного процесса. Соответственно, чтобы кристалл не успел существенно остыть, задержка между греющим и измерительным импульсами должна быть минимально возможной, но при этом фронты импульсов не должны перекрываться. В работе [1] указан рекомендуемый диапазон задержек между импульсами, составляющий 2–200 мкс. У образца 2 время электрического переходного процесса составило 270 мкс, что не попадает в рекомендуемый диапазон, а значит могут быть схемы и с более длительным электрическим переходным процессом. Для оценки влияния задержки на результат измерения R_T проводили дополнительные измерения при разных задержках между греющими импульсами (таблица).

Разница остывания кристалла в исследуемых диапазонах задержек составила 0,42–0,98 °С. На тепловом сопротивлении образцов 2 и 4 данное падение температуры кристалла практически никак не сказалось в силу больших габаритов кристалла и корпуса и низкого значения R_T. Тепло от корпуса отводится достаточно эффективно, соответственно, скорость изменения температуры перехода корпус – радиатор близка к скорости изменения температуры кристалла.

Образцы 1 и 3 менее мощные, имеют меньшие габариты и большее значение $R_{T_{jx}}$: увеличение задержки до 1 мс привело к отклонению R_T на 12 и 9 % соответственно. Следовательно, у ИС с низким значением $R_{T_{jx}}$ (хорошим теплоотводом) увеличение

Влияние увеличения задержки между импульсами на результаты измерения теплового сопротивления

Effect of increase of delay between pulses on thermal resistance measurement results

Параметр	Образец			
	1	2	3	4
Мощность, Вт	0,27	0,80	0,25	2,7
Площадь кристалла, мм^2	7,27	45,76	2,45	131,03
Температурный коэффициент ТЧП, мВ/°С	1,65	0,72	1,81	0,87
Тепловое сопротивление микросхемы $R_{T_{jx}}$, °С/Вт	9,42	1,86	8,78	0,78
Задержка, мкс	30–1000	270–1000	40–1000	60–1000
ΔТЧП, мВ	1,56	0,57	0,76	0,85
ΔT кристалла, °С	0,95	0,80	0,42	0,98
Измеренное отклонение $R_{T_{jx}}$, °С/Вт	1,17	0,04	0,80	0,03
Относительное отклонение $R_{T_{jx}}$, %	12	2	9	4

задержки между греющим и измерительным импульсами, приводящее к охлаждению кристалла, оказывает меньшее влияние на результат измерения при условии теплоизоляции стенда, обеспечивающей единственный путь тепловому потоку – через радиатор, на границе контакта которого с микросхемой проводится измерение температуры корпуса. У менее крупных схем с высоким значением $R_{T_{jx}}$ увеличение задержки может привести к существенному искажению результатов вследствие невозможности эффективного отвода тепла от корпуса. Соответственно, для точного измерения может потребоваться источник импульсов, обеспечивающий более резкие фронты.

Заключение. Проведенные исследования показали, что модернизация существующего программно-аппаратного комплекса для измерения теплового сопротивления на основе ТЧП методом постоянной температуры кристалла позволила проводить снятие кривой охлаждения без прерывания измерений с большей вариативностью в плане синхронизации импульсов. Полученные в результате измерений зависимости имеют форму, близкую к расчетной, за исключением электрического переходного процесса, искажающего результаты. Установлено, что имеют место схемы, требующие большей задержки между греющим и измерительным импульсами (относительно рекомендуемого диапазона задержек между импульсами, составляющего 2–200 мкс), а также что задержка между импульсами влияет на результат измерения. Это влияние прогнозируется не в полной мере, так как зависит от геометрических размеров кристалла и корпуса, использованных материалов, технологии монтажа кристалла и т. д.

Таким образом, при использовании косвенных методов для более точных измерений теплового сопротивления требуется снимать кривую охлаждения на измерительной оснастке с целью определения минимально допустимой задержки, обеспечивающей протекание электрического переходного процесса, что актуально для ИС с высоким значением теплового сопротивления и/или небольшими габаритами.

Литература

1. ОСТ 11 0944-96. Микросхемы интегральные и приборы полупроводниковые. Методы расчета, измерения и контроля теплового сопротивления. М.: НПП Пульсар, 1997. 110 с.

2. ***Мартынов И. А.*** Измерение теплового сопротивления кристалл – корпус микросхем и полупроводниковых приборов с использованием тепловизора // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2016. № 4. С. 3–6.

3. ***Смирнов В. И., Савостин Ю. А., Гавриков А. А., Шорин А. М.*** Методы и средства измерения теплового сопротивления интегральных микросхем // Автоматизация процессов управления. 2018. № 1 (51). С. 73–82.

4. EIA/JEDEC standard JESD51-1. IC thermal measurement method – electrical test method (single semiconductor device) // JEDEC [Электронный ресурс]. URL: https://www.jedec.org/standards-documents/docs/jesd-51-1 (дата обращения: 10.07.2022).

5. JEDEC standard JESD51-14. Transient dual interface test method for the measurement of the thermal resistance junction-to-case of semiconductor devices with heat flow through a single path // JEDEC [Электронный ресурс]. URL: https://www.jedec.org/standards-documents/docs/jesd51-14-0 (дата обращения: 10.07.2022).

6. The adoption of machine learning in the measurement of copper contact on the main chip in advanced 3D NAND technology nodes / ***M. Meng, A. Li, A. Zhang et al.*** // 2020 31st Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC). Saratoga Springs, NY: IEEE, 2020. P. 1–5. https://doi.org/10.1109/ASMC49169.2020.9185390

7. Automatic voltage regulator design based on fractional calculus plus PID controller / ***J. Sahu, P. Satapathy, M. K. Debnath et al.*** // 2020 International Conference on Computational Intelligence for Smart Power System and Sustainable Energy (CISPSSE). Keonjhar: IEEE, 2020. P. 1–4. https://doi.org/10.1109/CISPSSE49931.2020.9212263

8. Сравнительный анализ стандартного и модуляционного методов измерения теплового сопротивления мощных биполярных транзисторов / ***В. И. Смирнов, В. А. Сергеев, А. А. Гавриков и др.*** // Журнал радиоэлектроники. 2019. № 1. Ст. 6. https://doi.org/10.30898/1684-1719.2019.1.3

9. ***Gao J., Wang S., Wang J.*** Thermal resistance model of packaging for RF high power devices // 2020 International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology (ICMMT). Shanghai: IEEE, 2020. P. 1–3. https://doi.org/10.1109/ICMMT49418.2020.9386437

10. 2-D-nonlinear electrothermal model for investigating the self-heating effect in GAAFET transistors / ***M. Belkhiria, F. Echouchene, N. Jaba et al.*** // IEEE Transactions on Electron Devices. 2021. Vol. 68. Iss. 3. P. 954–961. https://doi.org/10.1109/TED.2020.3048919

Статья поступила в редакцию 18.07.2022 г.; одобрена после рецензирования 21.10.2022 г.;
принята к публикации 29.11.2022 г.

Информация об авторах

Белов Егор Николаевич – инженер-программист АО «ПКК Миландр» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, Георгиевский пр-т, 5), аспирант кафедры интегральной электроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), Belov.e@milandr.ru

Королёв Михаил Александрович – доктор технических наук, профессор кафедры интегральной электроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), ieem@miee.ru

References

1. OST 11 0944-96. *Integrated circuits and semiconductor devices. Methods of calculation, measurement and control of thermal resistance.* Moscow, NPP Pul'sar Publ., 1997. 110 p. (In Russian).

2. Martynov I. A. Die-case thermal resistance of ICs and semiconductor devices measurement with thermal image camera. *Izv. SPbGETU "LETI" = Proceedings of Saint Petersburg Electrotechnical University,* 2016, no. 4, pp. 3–6. (In Russian).

3. Smirnov V. I., Savostin Iu. A., Gavrikov A. A., Shorin A. M. Methods and means for measuring the thermal resistance of integrated circuits. *Avtomatizatsiya protsessov upravleniya = Automation of Control Processes,* 2018, no. 1 (51), pp. 73–82. (In Russian).

4. EIA/JEDEC standard JESD51-1. IC thermal measurement method – electrical test method (single semiconductor device). *JEDEC.* Available at: https://www.jedec.org/standards-documents/docs/jesd-51-1 (accessed: 10.07.2022).

5. JEDEC standard JESD51-14. Transient dual interface test method for the measurement of the thermal resistance junction to case of semiconductor devices with heat flow through a single path. *JEDEC.* Available at: https://www.jedec.org/standards-documents/docs/jesd51-14-0 (accessed: 10.07.2022).

6. Meng M., Li A., Zhang A., Tu L., Zhou H., Mi J., Zou X. The adoption of machine learning in the measurement of copper contact on the main chip in advanced 3D NAND technology nodes. *2020 31st Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC).* Saratoga Springs, NY, IEEE, 2020, pp. 1–5. https://doi.org/10.1109/ASMC49169.2020.9185390

7. Sahu J., Satapathy P., Debnath M. K., Mohanty P. K., Sahu B. K., Padhi J. R. Automatic voltage regulator design based on fractional calculus plus PID controller. *2020 International Conference on Computational Intelligence for Smart Power System and Sustainable Energy (CISPSSE),* Keonjhar, IEEE, 2020, pp. 1–4. https://doi.org/10.1109/CISPSSE49931.2020.9212263

8. Smirnov V. I., Sergeev V. A., Gavrikov A. A., Kulikov A. A., Shorin A. M. Comparative analysis of standard and modulation methods for measuring thermal resistance of power bipolar transistors. *Zhurnal Radioelektroniki = Journal of Radio Electronics,* 2019, no. 1, art. no. 6. (In Russian). https://doi.org/10.30898/1684-1719.2019.1.3

9. Gao J., Wang S., Wang J. Thermal resistance model of packaging for RF high power devices. *2020 International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology (ICMMT).* Shanghai, IEEE, 2020, pp. 1–3. https://doi.org/10.1109/ICMMT49418.2020.9386437

10. Belkhiria M., Echouchene F., Jaba N., Bajahzar A., Belmabrouk H. 2-D-nonlinear electrothermal model for investigating the self-heating effect in GAAFET transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices,* 2021, vol. 68, iss. 3, pp. 954–961. https://doi.org/10.1109/TED.2020.3048919

The article was submitted 18.07.2022; approved after reviewing 21.10.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Egor N. Belov – Software Engineer, "ICC Milandr" JSC (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Georgievsky ave., 5), PhD student of the Integrated Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), Belov.e@milandr.ru

Mikhail A. Korolev – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Integrated Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), ieem@miee.ru

Информация для читателей журнала
«Известия высших учебных заведений. Электроника»

Полные тексты статей журнала с 2007 по 2022 гг. доступны на сайтах Научной электронной библиотеки: www.elibrary.ru и журнала «Известия высших учебных заведений. Электроника»: http://ivuz-e.ru

Научная статья
УДК 538.935:621.382.322
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-88-95

Переключение проводимости в латеральных каналах на основе максенов $Ti_3C_2T_x$

Н. В. Якунина, Н. П. Некрасов, В. К. Неволин, И. И. Бобринецкий

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия

8141147@gmail.com

Аннотация. В настоящее время слоистые материалы на основе карбидов или нитридов переходных металлов – максены – продемонстрировали свои уникальные свойства в оптике, электронике и фотонике. Создание элементов с нейроморфными свойствами – перспективное направление в данных областях. В работе рассмотрен мемристивный эффект в латеральных структурах на основе максенов типа $Ti_3C_2T_x$. Экспериментально исследовано управление формированием нескольких токовых состояний в проводимости канала на основе максенов в зависимости от приложенной разности потенциалов. Структура на основе максенов представляет собой нанесенный осаждением из раствора пленочный слой максена $Ti_3C_2T_x$ между сформированными на поверхности канала золотыми электродами на кремниевой подложке с оксидом кремния толщиной 200 нм. Полученные образцы проанализированы с помощью методов атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Установлено, что в данных структурах можно формировать заданный уровень проводимости в зависимости от приложенного электрического поля. Наблюдаемое изменение отношения проводимости составляет два порядка. Проводимость в структурах на основе максенов определяется ловушечными состояниями в канале и сохраняется более 5 мин.

Ключевые слова: мемристивный эффект, двумерные материалы, максен, управление проводимостью, двумерный канал

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-19-00401).

Благодарности: авторы выражают благодарность Дмитрию Кирееву (Университет Техаса, г. Остин, США) за предоставленные структуры максенов и обсуждение результатов.

Для цитирования: Якунина Н. В., Некрасов Н. П., Неволин В. К., Бобринецкий И. И. Переключение проводимости в латеральных каналах на основе максенов $Ti_3C_2T_x$ // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 88–95. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-88-95

© Н. В. Якунина, Н. П. Некрасов, В. К. Неволин, И. И. Бобринецкий, 2023

Original article

Conductivity switching in lateral channels based on MXene $Ti_3C_2T_x$

N. V. Yakunina, N. P. Nekrasov, V. K. Nevolin, I. I. Bobrinetskiy

National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

8141147@gmail.com

Abstract. Nowadays, sandwich structures based on transition metal carbides or nitrides – MXenes – have demonstrated their unique characteristics in optics, electronics and photonics. Formation of elements with neuromorphic properties is a promising trend. In this work, the memristive effect in lateral structures based on MXenes $Ti_3C_2T_x$ is considered. The control of the formation of several current states in the conductivity of a MXene channel depending on the applied potential difference was experimentally studied. The structure is a film of MXene $Ti_3C_2T_x$ composition deposited by solution deposition between gold electrodes formed on the channel surface on a silicon substrate with200 nm thick silicon oxide. The obtained samples were analyzed by atomic force microscopy and Raman spectroscopy. It has been established that in these structures it is possible to form a given conductivity level, depending on the applied electric field. The observed change in the conductivity ratio is two orders of magnitude. Conductivity in structures with MXene is determined by trap states in the channel and persists for more than 5 min.

Keywords: memristive effect, two-dimensional materials, MXene, conductivity control, two-dimensional channel

Funding: the work has been supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-19-00401).

Acknowledgments: the authors express gratitude to Dmitry Kireev (University of Texas, Austin, USA) for providing the MXene structures and discussion of the results.

For citation: Yakunina N. V., Nekrasov N. P., Nevolin V. K., Bobrinetskiy I. I. Conductivity switching in lateral channels based on MXene $Ti_3C_2T_x$. *Proc. Univ. Electronics*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 88–95. https://doi.org/ 10.24151/1561-5405-2023-28-1-88-95

Введение. Максены (MXene) представляют собой класс слоистых материалов на основе карбидов или нитридов переходных металлов с высокой электропроводностью. В настоящее время они уже продемонстрировали свои уникальные свойства в оптике, электронике и фотонике. Одно из перспективных направлений применения данных структур – создание элементов с нейроморфными свойствами [1].

По определению сопротивление мемристора можно менять, изменяя протекающий через него ток. Типичное поведение обучения для мемристивного устройства выглядит следующим образом: заданное значение тока подается на канал мемристора, после чего его сопротивление может переключаться и оставаться постоянным до тех пор, пока на канал не будет подано новое напряжение «обучения». При этом рабочий ток должен быть на порядок меньше «обучающего». Например, в работе [2] рабочее напряжение

составляет около 0,2 В, а напряжение «обучения» выше 10 В. Следовательно, для лучшей работы мемристора требуется формирование нанометрового канала. Для формирования такого канала необходимо либо применение высокоразрешающих методов литографии, либо создание многослойных структур вертикального типа, в которых размер канала будет определяться толщиной формируемого слоя из максенов.

В настоящей работе предлагается использовать метод создания совместимых КМОП-структур на основе максенов для исследования их оптических и электрических свойств. Рассматривается влияние «обучающего» напряжения на проводимость каналов на основе максенов различной длины и ширины.

Эксперимент. Исследовали максены состава $Ti_3C_2T_x$ (университет Техаса, г. Остин, США), где T_x – функциональные группы состава =O, –OH, –F. Для нанесения и формирования рисунка из максенов на оксидированной кремниевой подложке Si/SiO_2 с толщиной оксида 200 нм, а также для создания к ним электрических контактов из золота с подслоем титана толщиной 200 и 3 нм соответственно использовали традиционные методы фотолитографии. Электроды покрыты пассивацией из фотоструктурируемого резиста SU-8 (MicroChem, США) толщиной ~ 1 мкм.

Структуры отжигали при температуре 350 °C для уменьшения контактного сопротивления. Исследовали три типа структур с различными размерами канала (ширина и длина): 20 × 10, 20 × 20, 10 × 20 мкм. Воздействие «обучающего» напряжения на состояние проводимости структур анализировали следующим образом: импульсом длительностью 10 мин подавали высокое «обучающее» напряжение в диапазоне 1–10 В, далее проводили измерение ВАХ в диапазоне 0–0,5 В, т. е. считывали записанное состояние.

Оптические характеристики сформированных структур исследовали на микроспектроанализаторе Centaur HR (ООО «Нано Скан Технология», г. Долгопрудный) с 100× объективом (NA = 0,9) на длине волны 532 нм и при мощности 0,5 мВт (лазер Cobolt, Solna, Швеция) с размером сфокусированного пятна ~ 1 мкм^2. Топографические характеристики измеряли на атомно-силовом микроскопе Solver-Pro (ООО «НТ-МДТ», г. Москва). Измерение электрических характеристик проводили на анализаторе характеристик полупроводниковых приборов ИППП 1/5 (ОАО «МНИПИ», Минск).

Результаты и их обсуждение. Несмотря на то что тонкие слои Ti_3C_2 прозрачные, с увеличением толщины оптическое поглощение значительно растет и вследствие интерференции (с оксидом кремния) максены можно наблюдать в оптический микроскоп в виде пленки бирюзового цвета (рис. 1, *а*). Топография поверхности разветвленная, наблюдаемая средняя толщина пленок (20 ± 10) нм со значительной шероховатостью на уровне (5,3 ± 1,5) нм (рис. 1, *б*).

Основные пики комбинационного рассеяния света (КРС) для Ti_3C_2 локализованы в областях 204, 266, 394, 604 см$^{-1}$ [2]. Данные пики слабо различимы на КРС-спектрах (рис. 2, *а*) и сдвинуты вправо. Это может быть связано с большим количеством –OH групп, функционализирующих поверхность, что также подтверждается наличием наклона, обусловленного люминесценцией образца. Также обнаружены пики, характерные для D- и G-пиков углеродной фазы (рис. 2, *б*). Таким образом, КРС-спектр соответствует фазе α-$Ti_3C_2T_x$, получаемой при термическом отжиге исходного максена, характеризующегося наличием оксида титана в двух фазах – анатаз и рутил [3]. Так как отжиг проходит при недостаточно высоких температурах (350 °C), то аморфная фаза углерода не формируется, что подтверждается низким отношением интенсивностей I_D/I_G для D- и G-пиков α-$Ti_3C_2T_x$, равным 0,68.

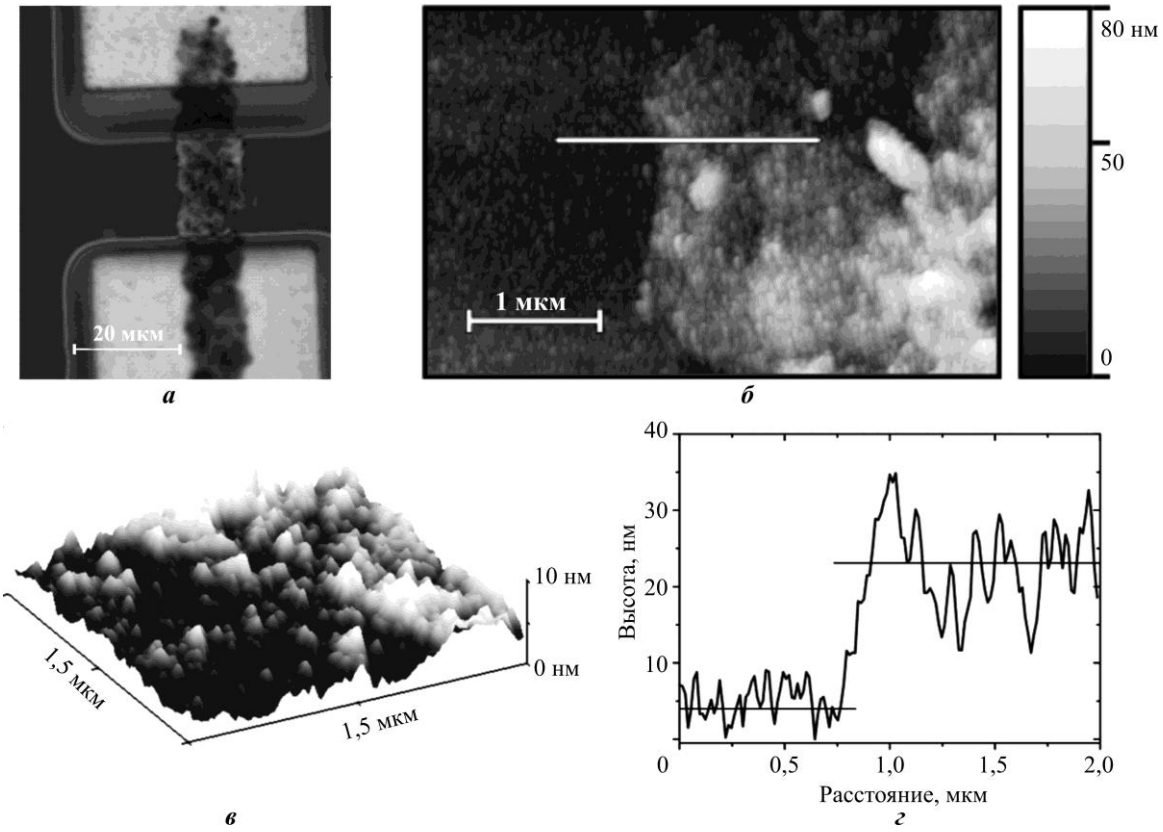


Рис. 1. Оптическое изображение канала размером 10 × 20 мкм на основе максенов с золотыми электродами (*а*); АСМ-изображение поверхности канала (*б*); трехмерное изображение тонкой структуры на основе максенов при увеличенном изображении (*в*); сечение по высоте (*г*)

Fig. 1. Optical image of a 10 × 20 μm MXene channel with gold electrodes (*a*); AFM image of the channel surface (*b*); magnified 3D image of MXene fine structure (*c*); vertical section (*d*)

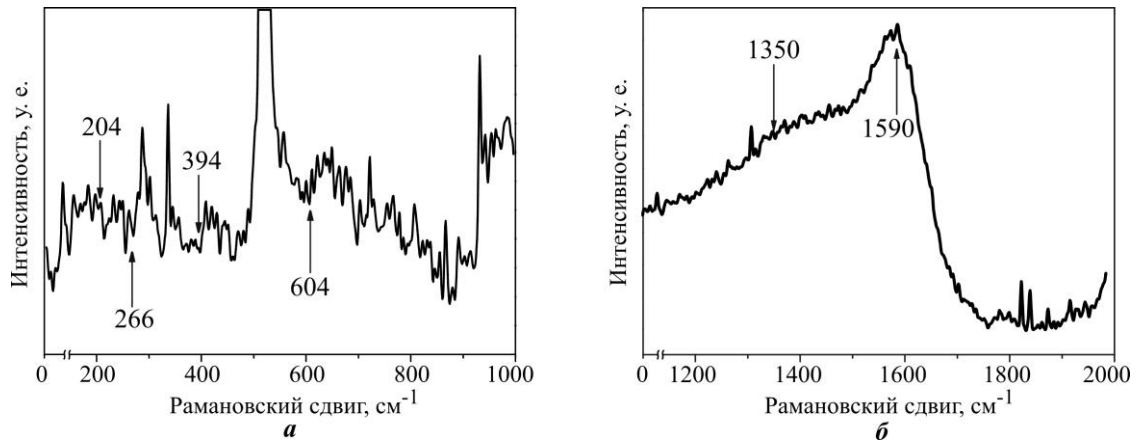


Рис. 2. КРС-спектры канала на основе максенов с характерными пиками для фаз Ti_3C_2 (*а*) и углерода (*б*)

Fig. 2. Raman spectra of the MXene channel with characteristic peaks for Ti_3C_2 phases (*a*) and carbon (*b*)

ВАХ измеряли при подаче на электроды сток-исток напряжения $U_{СИ}$ от 0 до 0,5 В. Обнаружено, что ток через устройство увеличивается в зависимости от приложенного перед измерением «обучающего» напряжения. Напряжение, равное 30 В, прикладывали в течение 10 мин (рис. 3). При подаче «обучающего» напряжения ток возрастает с выходом в насыщение в течение 10 мин. Сопротивление каналов максена относительно высокое из-за слабого межплоскостного взаимодействия и высокого контактного сопротивления с металлом (что также выражается в высоком шуме получаемых характеристик при высоких значениях протекающего тока), но его зависимость подчиняется омическому закону, так как сопротивление короткого канала шириной 10 мкм наименьшее (см. рис. 3). Теоретические расчеты зонной диаграммы для слоистой структуры на основе максенов состава $Ti_3C_2(OH)_2$ показывают, что его металлическая проводимость высокоанизотропна [4] и в основном определяется латеральным транспортом носителей заряда в плоскости одного слоя в отличие от перпендикулярного ему слоя [5].

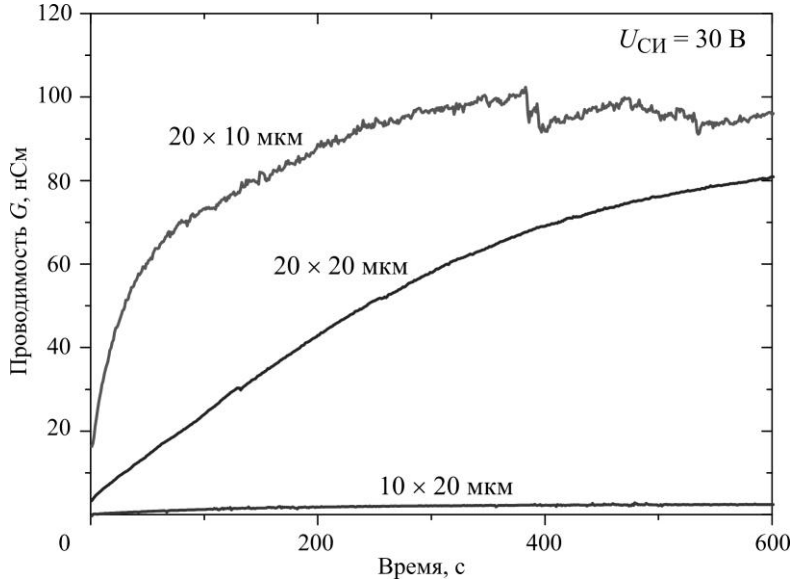


Рис. 3. Изменение во времени проводимости для трех каналов с разными размерами
Fig. 3. Time variation of conductivity for three channels with different sizes

При измерении ВАХ наблюдается расхождение измеряемого динамического сопротивления от сопротивления в точке насыщения, которое может доходить до одного порядка. Под действием «обучающего» напряжения проводимость может быть увеличена более чем на два порядка (рис. 4). При этом существует порог напряжения, ниже которого состояние проводимости практически не изменяется.

Экспериментально обнаружено, что для структур с каналом размером 10 × 20 мкм пороговое напряжение «записи» составляет 5 В. Записанное состояние релаксирует в течение 10 мин к начальному высокоомному состоянию (рис. 5).

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием методов формирования латеральных мемристоров на основе термически восстановленного оксида графена, в котором переключение состояний происходит

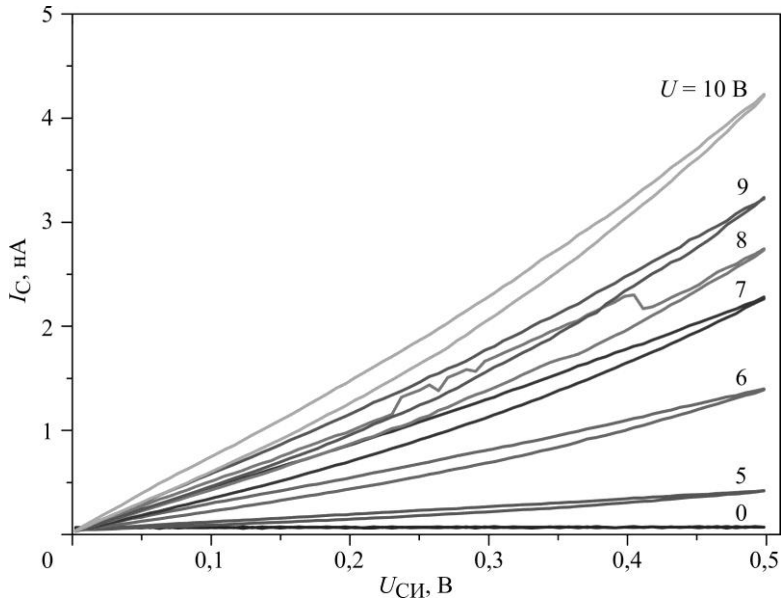


Рис. 4. ВАХ канала размером 10 × 20 мкм, демонтирующие асимптотические нелинейные кривые с воспроизводимым инкрементом для стимулирующего положительного последовательного напряжения в диапазоне 5–10 В

Fig. 4. I–U characteristics of a 10 × 20 μm channel, dismantling asymptotic nonlinear curves with a reproducible increment for a stimulating positive series voltage in the range of 5–10 V

за счет дрейфа кислородных вакансий при нагреве под действием электрического тока [6]. Механизм формирования памяти в структурах на основе максенов пока еще в стадии обсуждения [1]. Считается, что примеси и включения в слоистой структуре на основе максенов могут формировать каналы проводимости. В связи с этим наличие дополнительных включений, таких как углерод и оксид титана, в слоях максена могут быть факторами, определяющими процесс «обучения». Возможный механизм «обучения» в слоистых структурах на основе максенов – формирование каналов между слоями в перпендикулярном направлении и включение дополнительных слоев в процесс проводимости. Наблюдаемое относительно продолжительное время релаксации на три порядка превышает время релаксации при возбуждении искусственных синапсов на основе мемристоров [2, 7].

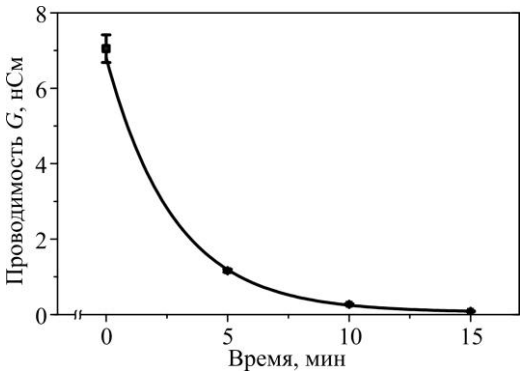


Рис. 5. Изменения проводимости канала после окончания стимулирующего воздействия напряжения

Fig. 5. Graph of the change in the channel conductivity after the end of the stimulating effect of the voltage

Заключение. Полученные в работе структуры слоев на основе максенов $Ti_3C_2T_x$ позволяют управлять уровнем проводимости на два порядка больше приложенного «обучающего» напряжения. В результате проведенного исследования процесса записи состояний проводимости в каналах на основе слоистых структур состава Ti_3C_2 установлено, что она имеет пороговый характер и составляет 5 В для каналов размером 20 × 10 мкм. При этом состояние релаксирует к исходному высокоомному в течение 10 мин.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности формирования новой элементной базы нейроморфных систем на основе планарных структур максенов.

Литература

1. Emerging MXenes for functional memories / ***Y. Gong, X. Xing, Y. Wang et al.*** // Small Science. 2021. Vol. 1. Iss. 9. Art. ID: 2100006. https://doi.org/10.1002/smsc.202100006

2. ***Wang K., Chen J., Yan X.*** MXene Ti_3C_2 memristor for neuromorphic behavior and decimal arithmetic operation applications // Nano Energy. 2021. Vol. 79. Art. No. 105453. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105453

3. Ti_3C_2 MXenes modified with *in situ* grown carbon nanotubes for enhanced electromagnetic wave absorption properties / ***X. Li, X. Yin, M. Han et al.*** // J. Mater. Chem. C. 2017. Vol. 5. Iss. 16. P. 4068–4074. https://doi.org/10.1039/C6TC05226F

4. ***Champagne A., Charlier J. C.*** Physical properties of 2D MXenes: from a theoretical perspective // J. Phys. Mater. 2020. Vol. 3. No. 3. Art. No. 032006. https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab97ee

5. Dynamical control over terahertz electromagnetic interference shielding with 2D $Ti_3C_2T_y$ MXene by ultrafast optical pulses / ***G. Li, N. Amer, H. A. Hafez et al.*** // Nano Lett. 2019. Vol. 20. Iss. 1. P. 636–643. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04404

6. ***Abujabal M., Abunahla H., Mohammad B., Alazzam A.*** Tunable switching behavior of GO-based memristors using thermal reduction // Nanomaterials (Basel). 2022. Vol. 12. Iss. 11. Art. No. 12111812. https://doi.org/10.3390/nano12111812

7. A new memristor with 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene flakes as an artificial bio-synapse / ***X. Yan, K. Wang, J. Zhao et al.*** // Small. 2019. Vol. 15. Iss. 25. Art. No. 1900107. https://doi.org/10.1002/smll.201900107

Статья поступила в редакцию 23.09.2022 г.; одобрена после рецензирования 31.10.2022 г.; принята к публикации 29.11.2022 г.

Информация об авторах

Якунина Наталья Викторовна – инженер Научно-образовательного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнология» Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), natali.swan.1999@mail.ru

Некрасов Никита Петрович – инженер Научно-образовательного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнология» Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), 8141147@gmail.com

Неволин Владимир Кириллович – доктор физико-математических наук, профессор, руководитель Научно-образовательного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнология» Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), vkn@miee.ru

Бобринецкий Иван Иванович – доктор технических наук, ведущий инженер Научно-образовательного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнология» Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), bobrinet@mail.ru

References

1. Gong Y., Xing X., Wang Y., Lv Z., Zhou Y., Han S.-T. Emerging MXenes for functional memories. *Small Science,* 2021, vol. 1, iss. 9, art. ID: 2100006. https://doi.org/10.1002/smsc.202100006

2. Wang K., Chen J., Yan X. MXene Ti_3C_2 memristor for neuromorphic behavior and decimal arithmetic operation applications. *Nano Energy,* 2021, vol. 79, art. no. 105453. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105453

3. Li X., Yin X., Han M., Song Ch., Xu H., Hou Z., Zhang L., Cheng L. Ti_3C_2 MXenes modified with *in situ* grown carbon nanotubes for enhanced electromagnetic wave absorption properties. *J. Mater. Chem. C,* 2017, vol. 5, iss. 16, pp. 4068–4074. https://doi.org/10.1039/C6TC05226F

4. Champagne A., Charlier J. C. Physical properties of 2D MXenes: from a theoretical perspective. *J. Phys. Mater.,* 2020, vol. 3, no. 3, art. no. 032006. https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab97ee

5. Li G., Amer N., Hafez H. A., Huang Sh., Turchinovich D., Mochalin V. N., Hegmann F. A., Titova L. V. Dynamical control over terahertz electromagnetic interference shielding with 2D $Ti_3C_2T_y$ MXene by ultrafast optical pulses. *Nano Lett.,* 2019, vol. 20, iss. 1, pp. 636–643. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04404

6. Abujabal M., Abunahla H., Mohammad B., Alazzam A. Tunable switching behavior of GO-based memristors using thermal reduction. *Nanomaterials (Basel),* 2022, vol. 12, iss. 11, art. no. 12111812. https://doi.org/10.3390/nano12111812

7. Yan X., Wang K., Zhao J., Zhou Zh., Wang H., Wang J., Zhang L., Li X., Xiao Z., Zhao Q. et al. A new memristor with 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene flakes as an artificial bio-synapse. *Small,* 2019, vol. 15, iss. 25, art. no. 1900107. https://doi.org/10.1002/smll.201900107

The article was submitted 23.09.2022; approved after reviewing 31.10.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Natalia V. Yakunina – Engineer of the Scientific and Educational Center "Probe Microscopy and Nanotechnology", National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), natali.swan.1999@mail.ru

Nikita P. Nekrasov – Engineer of the Scientific and Educational Center "Probe Microscopy and Nanotechnology", National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), 8141147@gmail.com

Vladimir K. Nevolin – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Scientific and Educational Center "Probe Microscopy and Nanotechnology", National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), vkn@miee.ru

Ivan I. Bobrinetskiy – Dr. Sci. (Eng.), Senior Engineer of the Scientific and Educational Center "Probe Microscopy and Nanotechnology", National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), bobrinet@mail.ru

Информация для читателей журнала
«Известия высших учебных заведений. Электроника»

С тематическими указателями статей за 1996 – 2022 гг., аннотациями и содержанием последних номеров на русском и английском языках можно ознакомиться на сайте:

http://ivuz-e.ru

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ РАДИОЭЛЕКТРОННЫЕ УСТРОЙСТВА
INTEGRATED RADIOELECTRONIC DEVICES

Научная статья
УДК 621.3.049.774.3
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-96-111

Быстродействующие широкополосные операционные усилители на базовом матричном кристалле

О. В. Дворников[1], В. А. Чеховский[2], Н. Н. Прокопенко[3,4], Я. Д. Галкин[2,5], А. В. Кунц[2,5], В. Е. Чумаков[3]

[1]ОАО «Минский научно-исследовательский приборостроительный институт», г. Минск, Беларусь
[2]Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь
[3]Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
[4]Институт проблем проектирования в микроэлектронике Российской академии наук, г. Москва, Россия
[5]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь

prokopenko@sssu.ru

Аннотация. В квантово-оптических системах, аппаратуре регистрации быстрых импульсов широко используются быстродействующие операционные усилители. Высокий уровень параметров таких изделий обеспечивается за счет применения современных технологических маршрутов изготовления микросхем, содержащих комплементарные биполярные транзисторы с высокой граничной частотой и малой паразитной емкостью коллектора. В настоящее время в России и Беларуси указанные технологические маршруты изготовления микросхем отсутствуют. В работе для удовлетворения существующей потребности отечественного рынка радиоэлектронной аппаратуры представлены два операционных усилителя на базовом матричном кристалле МН2ХА031 с унифицированными каскадами и возможностью изменения параметров с помощью выбора сопротивлений токозадающих резисторов и емкости корректирующего конденсатора. Описаны электрические схемы и приведены результаты схемотехнического моделирования двух изделий: быстродействующего операционного усилителя OAmp9 с произведением коэффициента усиления напряжения на ширину полосы пропускания (gain bandwidth product) более 600 МГц, скоростью нарастания выходного напряжения более 400 В/мкс при статических параметрах, соответствующих операционным усилителям общего применения, и прецизионного малошумящего усилителя OAmp10 с усилением около $2 \cdot 10^6$, напряжением смещения

© О. В. Дворников, В. А. Чеховский, Н. Н. Прокопенко, Я. Д. Галкин, А. В. Кунц, В. Е. Чумаков, 2023

менее 50 мкВ и спектральной плотностью напряжения шума, отнесенной ко входу, около 1 нВ/Гц^{0,5}. Сформулированы направления дальнейшей модернизации разработанных усилителей, в частности уменьшение паразитной коллекторной емкости транзисторов конструктивно-технологическим путем и подачей обратного напряжения смещения, применение нелинейных корректирующих цепей, позволяющих приблизить быстродействие усилителей в режиме большого сигнала к малосигнальному.

Ключевые слова: быстродействующий операционный усилитель, прецизионный операционный усилитель, базовый матричный кристалл, комплементарные биполярные транзисторы

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-29-00637).

Для цитирования: Быстродействующие широкополосные операционные усилители на базовом матричном кристалле / О. В. Дворников, В. А. Чеховский, Н. Н. Прокопенко и др. // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 96–111. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-96-111

Original article

A high-speed broadband operational amplifiers on a master slice array

O. V. Dvornikov[1], V. A. Tchekhovsky[2], N. N. Prokopenko[3,4], Ya. D. Galkin[2,5], A. V. Kunts[2,5], V. E. Chumakov[3]

[1] "Minsk Scientific Research Instrument-Making Institute" JSC, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[3]Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia
[4]Institute for Design Problems in Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[5]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

prokopenko@sssu.ru

Abstract. High-speed operational amplifiers are widely used in quantum-optical systems and fast pulse recording equipment. High level of parameters of such products is provided due to application of modern technological routes of microcircuits manufacturing, containing complementary bipolar transistors with high cutoff frequency and small parasitic capacitance of collector. Currently there are no above-noted technological routes for microcircuits manufacturing. In this work, to meet the domestic market demand for radioelectronic equipment, two operational amplifiers on a master slice array MH2XA031 with unified stages and the possibility of changing the parameters by selecting the resistance of current conducting resistors and the capacity of the balancing capacitor are presented. The circuit diagrams are described and the results of circuit modeling of two products are provided: OAmp9 high-speed operational amplifier with gain bandwidth product of over 600 MHz, output voltage rise rate of over 400 V/μs with static parameters corresponding to operational amplifiers of

general application, and OAmp10 low-noise precision amplifier with gain of about $2 \cdot 10^6$, offset voltage less than 50 μV and spectral noise floor relative to the input of about 1 nV/Hz$^{0.5}$. The directions of further modernization of the developed amplifiers have been formulated, including in particular the reduction of parasitic collector capacitance of transistors by design engineering and reverse bias voltage, the application of nonlinear correction circuits, which allow approaching the amplifiers' performance in a large signal mode to a low-signal mode.

Keywords: high-speed operational amplifier, precision operational amplifier, master slice array, complementary bipolar transistor

Finding: the work has been supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-29-00637).

For citation: Dvornikov O. V., Tchekhovsky V. A., Prokopenko N. N., Galkin Ya. D., Kunts A. V., Chumakov V. E. A high-speed broadband operational amplifiers on a master slice array. *Proc. Univ. Electronics,* 2023, vol. 28, no. 1, pp. 96–111. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-96-111

Введение. Быстродействующие широкополосные операционные усилители (ОУ) применяются в системах измерения дальности, лазерных квантово-оптических системах, различной аппаратуре регистрации быстрых импульсов. Существующая потребность рынка в таких устройствах объясняет наличие широкой номенклатуры серийно выпускаемых ОУ, из которых следует выделить малошумящий ОУ AD797; быстродействующий ОУ ADA4857 с обратной связью по напряжению (Voltage Feedback Amplifier), ОУ с токовой обратной связью (Current Feedback Amplifier) и большой скоростью нарастания выходного напряжения (Slew Rate, *SL*) типа AD8000, AD8007 AD8009 фирмы Analog Devices. Во многих случаях ОУ должны выполнять аналоговую обработку сигналов с малой погрешностью, на которую в области низких частот влияют входной ток I_{IN}, напряжение смещения V_{OFF}, коэффициент усиления напряжения K_V при разомкнутой цепи отрицательной обратной связи, а в области высоких частот – произведение коэффициента усиления напряжения на ширину полосы пропускания (Gain Bandwidth Product, *GBP*) для малого входного сигнала и максимальная скорость нарастания выходного напряжения для большого входного сигнала.

Большинство быстродействующих ОУ проектируются на комплементарных биполярных транзисторах [1–3]. Основными конструктивно-технологическими направлениями повышения быстродействия ОУ являются уменьшение паразитной емкости коллектора, например, за счет применения диэлектрической изоляции интегральных элементов (Silicon-On-Insulator, SOI) и увеличение граничной частоты таких транзисторов путем уменьшения размеров эмиттерной области и толщины активной базы, а также использования SiGe-SOI-структур. Так, фирма Analog Devices последовательно улучшала технологический маршрут изготовления быстродействующих ОУ, переходя от типового маршрута изготовления вертикального *n–p–n*- и горизонтального *p–n–p*-транзисторов на одной подложке (36V Bipolar) к маршрутам изготовления комплементарных биполярных транзисторов с вертикальными *n–p–n*- и *p–n–p*-транзисторами (36V CB), далее с диэлектрической изоляцией элементов (8V XFCB) и диэлектрической изоляцией SiGe-структур (10V XF3) [3]. По маршруту 36V CB изготовлен малошумящий широкополосный ОУ AD797, по маршруту 8V XFCB – быстродействующие ОУ ADA4857,

AD8000, AD8007 AD8009. Перспективным схемотехническим путем увеличения максимальной скорости нарастания ОУ является разработка ОУ с токовой обратной связью. Однако такие ОУ характеризуются низкими значениями K_V, высокими I_{IN}, V_{OFF}, поэтому значительные усилия были сосредоточены на совершенствовании схемотехники, улучшающей статические параметры ОУ данного класса [4–7].

При возникшей необходимости создания отечественных быстродействующих ОУ наиболее целесообразно одновременное проведение работ по проектированию быстродействующих ОУ для имеющегося технологического маршрута изготовления комплементарных биполярных транзисторов 3СВiТ (ОАО «Интеграл», г. Минск) [8] и модернизация маршрута изготовления микросхем с целью уменьшения паразитной емкости коллектора и увеличения граничной частоты транзисторов. Следует отметить, что относительно невысокая потребность отечественного рынка в быстродействующих ОУ делает актуальным максимальное снижение затрат на разработку и серийное производство таких аналоговых устройств. Для решения данной задачи целесообразно проектирование быстродействующих ОУ на базовом матричном кристалле (БМК) МН2ХА031 [9], изготовленном по маршруту 3СВiТ, что позволит:

– обеспечить экономическую эффективность малосерийного производства изделий;

– реализовать при необходимости на одном кристалле различное количество ОУ, в том числе разных типов;

– устанавливать разное сочетание параметров быстродействие / шум / ток потребления / нагрузочная способность путем выполнения разных межсоединений резисторов на кристалле;

– разработать радиационно стойкую версию быстродействующих ОУ [9, 10].

В настоящей работе рассматриваются разработанные на БМК МН2ХА031 две схемы быстродействующих ОУ с унифицированными каскадами и возможностью программирования параметров. В схеме ОУ OAmp9 значительно улучшены динамические параметры *SL*, *GBP*, в схеме ОУ OAmp10 – статические параметры V_{OFF}, K_V и шумы.

Особенности элементной базы и моделей транзисторов. БМК МН2ХА031 предназначен для проектирования быстродействующих и радиационно стойких аналоговых микросхем с функциональной сложностью, эквивалентной восьми ОУ общего назначения. Элементная база БМК включает в себя малосигнальные и малошумящие вертикальные *n*–*p*–*n*- и *p*–*n*–*p*-транзисторы; малосигнальные и малошумящие полевые транзисторы, управляемые *p*–*n*-переходом, с каналом *p*-типа; полупроводниковые резисторы четырех номиналов, причем требуемое в схеме сопротивление достигается последовательно-параллельным соединением сформированных резисторов; МОП-конденсаторы. Для элементов БМК имеется апробированная библиотека Spice-параметров. Модели всех активных элементов удовлетворительно описывают изменение ВАХ в диапазоне температур при воздействии гамма-квантов с поглощенной дозой до 3 Мрад и флюенса до 10^{14} нейтронов/см^2.

Известно, что на быстродействие ОУ существенно влияет паразитная емкость, соединенная с коллектором. Для адекватного описания этого влияния созданы модели комплементарных биполярных транзисторов в виде подсхем, в которых паразитная емкость коллектора *n*–*p*–*n*-транзистора (DSnpn) подключена между коллектором и глобальным узлом sub, а *p*–*n*–*p*-транзистора (DWpnp) – между коллектором и узлом wel.

Для *n*–*p*–*n*-транзистора имеем

```
.SUBCKT npn4pin b c e sub
D_D1          B N01 DCnpn
R_RC          N01 c 23.81
D_SUB   [sub] N01 DSnpn
D_D2          B N02 DEnpn
D_D3          N03 N01 DCEnpn
D_D4          N03 N02 DECnpn
R_RE          e N02 2.153
Q_Q1          N01 B N02 [sub] npn
.ENDS
```

Подсхемы моделей с помощью диодов учитывают влияние на ВАХ пробивных напряжений коллекторного (DCnpn) и эмиттерного (DEnpn) *p*–*n*-переходов и промежутка коллектор – эмиттер при прямом (DCEnpn) и инверсном (DECnpn) включении. Для упрощения на условном графическом изображении транзисторов четвертый вывод (sub или wel) сделан невидимым. При схемотехническом моделировании глобальные узлы sub и wel соединены с отдельными источниками напряжения (рис. 1, *а*), что позволяет изучить влияние прямого и обратного напряжения на паразитных коллекторных диодах на ВАХ и быстродействие.

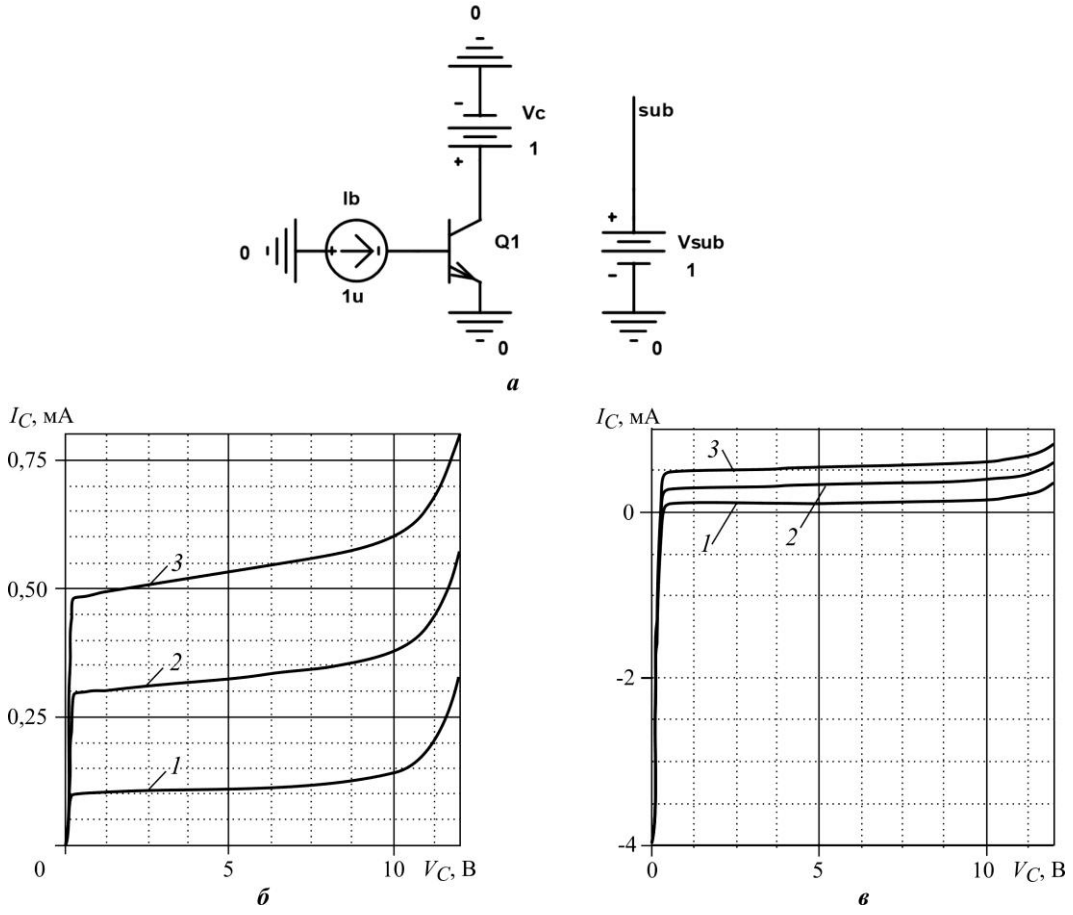


Рис. 1. Схема включения *n*–*p*–*n*-транзистора (*а*) и результаты моделирования его ВАХ при V_{SUB} = 0 (*б*) и V_{SUB} = 1 (*в*): кривые *1*, *2*, *3* соответствуют I_B = 1, 3, 5 мкА

Fig. 1. Circuit diagram of *n*-*p*-*n* transistor (*a*) and results of simulation its voltampere characteristic at V_{SUB} = 0 (*b*) and V_{SUB} = 1 (*c*): curves *1*, *2*, *3* correspond to I_B = 1, 3, 5 μA

При $V_{SUB} = 0$ во всем диапазоне изменения коллекторного напряжения V_C от 0 до 12 В диод коллектор – подложка находится при обратном смещении, чему соответствует типичная ВАХ *n–p–n*-транзистора в схеме с общим эмиттером (рис. 1, *б*). Если $V_{SUB} = 1$ В, то при коллекторном напряжении V_C в диапазоне от 0 до 1 В диод коллектор – подложка находится при прямом смещении и через коллектор протекает большой ток противоположного направления (рис. 1, *в*). Максимальное значение тока достигается при максимальной величине прямого смещения диода коллектор – подложка, т. е. при $V_C = 0$.

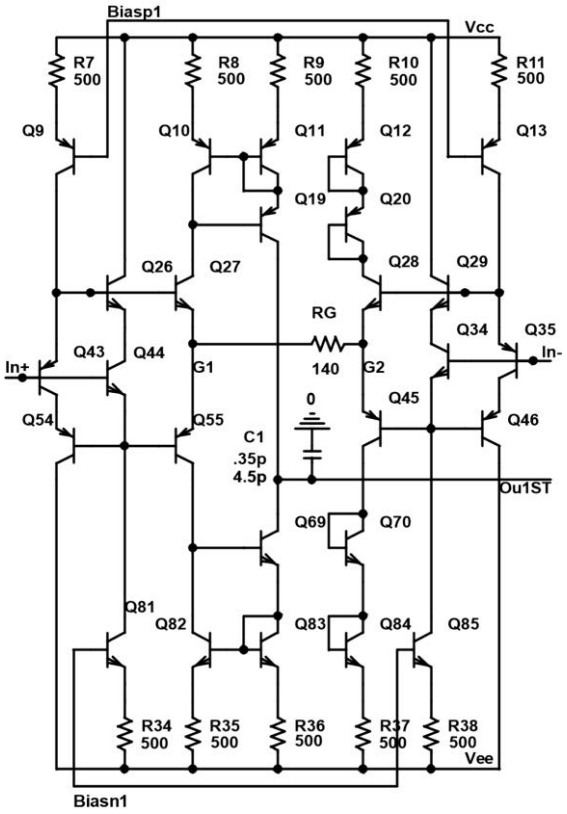
Результаты схемотехнического синтеза и параметрической оптимизации. Концепция проектирования на БМК ряда ОУ с унифицированными каскадами рассмотрена в [11]. Так, для технологического маршрута изготовления комплементарного биполярного транзистора АТТ CBIC V-2 предложен БМК, ориентированный на изготовление четырех быстродействующих ОУ: широкополосного, с малыми погрешностями, с токовой обратной связью и маломощного. Все предложенные ОУ имеют одинаковый блок смещения и почти идентичный выходной каскад, а входной дифференциальный каскад и второй каскад значительно различаются. Уровень шумов всех ОУ, за исключением маломощного, приблизительно одинаковый, полоса пропускания различается почти в два раза. Такой набор схемотехнических решений ОУ избыточен, а полученное сочетание параметров ОУ может не удовлетворить часть потребителей. Поэтому выработан следующий подход:

– разработка двух типов ОУ: быстродействующего OAmp9 с возможностью изменения *GBP* и запаса по фазе Δφ путем выбора емкости корректирующего конденсатора и прецизионного OAmp10 с большим K_V, малым уровнем шумов и V_{OFF}, увеличенным значением *GBP*;

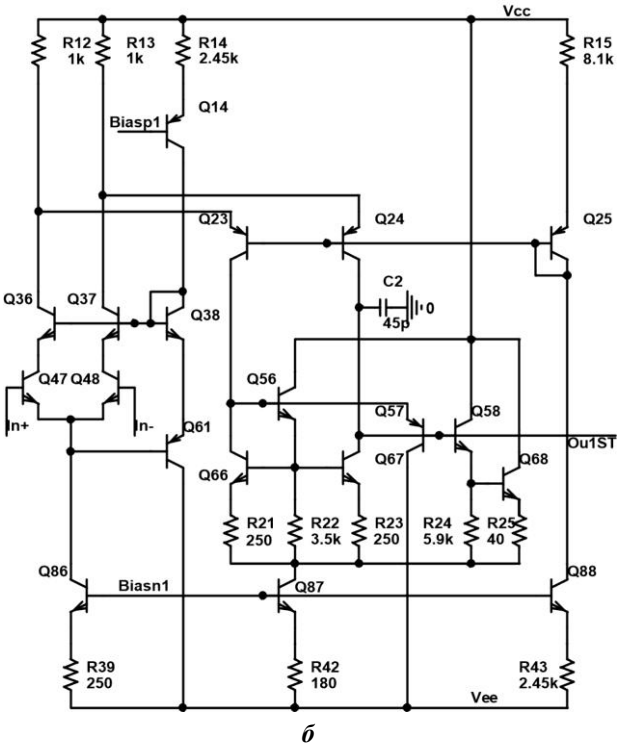
– обеспечение раздельной регулировки основных параметров и нагрузочной способности ОУ в результате изменения сопротивлений двух резистора, в том числе внешних.

Раздельная регулировка параметров и нагрузочной способности предусмотрены для минимизации тока потребления при обеспечении требуемого сочетания быстродействие / шум / максимальный выходной ток. Для обеспечения высокого быстродействия рассматриваемые ОУ выполнены с одним усилительным каскадом и выходным повторителем напряжения, что позволяет обеспечить простую коррекцию амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) и программирование основных параметров [12, 13]. Разработанные входные дифференциальные каскады (первый каскад) ОУ OAmp9 и OAmp10, выходной эмиттерный повторитель (второй каскад) и блок смещения показаны соответственно на рис. 2 и 3.

Каждый ОУ содержит одинаковые по схемотехнике блок смещения и выходной каскад и разные входные дифференциальные каскады. Узлы с одинаковым наименованием (V_{CC}, V_{EE}, Biasn1, Biasn2, Biasp1, Biasp2) внутри ОУ соединены. Выход первого каскада (узел Ou1ST) соединен с входом второго (In2ST). Сопротивление $R_{16} = R_{44} = 500$ Ом для выходного каскада ОУ OAmp9 и $R_{16} = R_{44} = 9{,}5$ кОм для ОУ OAmp10. Программирование параметров каждого входного дифференциального каскада осуществляется в блоке смещения отключением резистора R28, соединенного с узлом Cor1, изменение нагрузочной способности выходного каскада – резистором R32, соединенного с узлом Cor2. По умолчанию $R_{28} = 500$ Ом, $R_{32} = 1$ кОм, при отключении – $R_{28} = R_{32} = 1$ ГОм. Возможно более плавное изменение параметров каскадов при подключении внешних потенциометров к узлам Cor1, Cor2.



а



б

Рис. 2. Электрические схемы входного дифференциального каскада ОУ OAmp9 (*а*) и OAmp10 (*б*)
Fig. 2. Electrical circuits of the OAmp9 (*a*) and OAmp10 (*b*) input differential stage

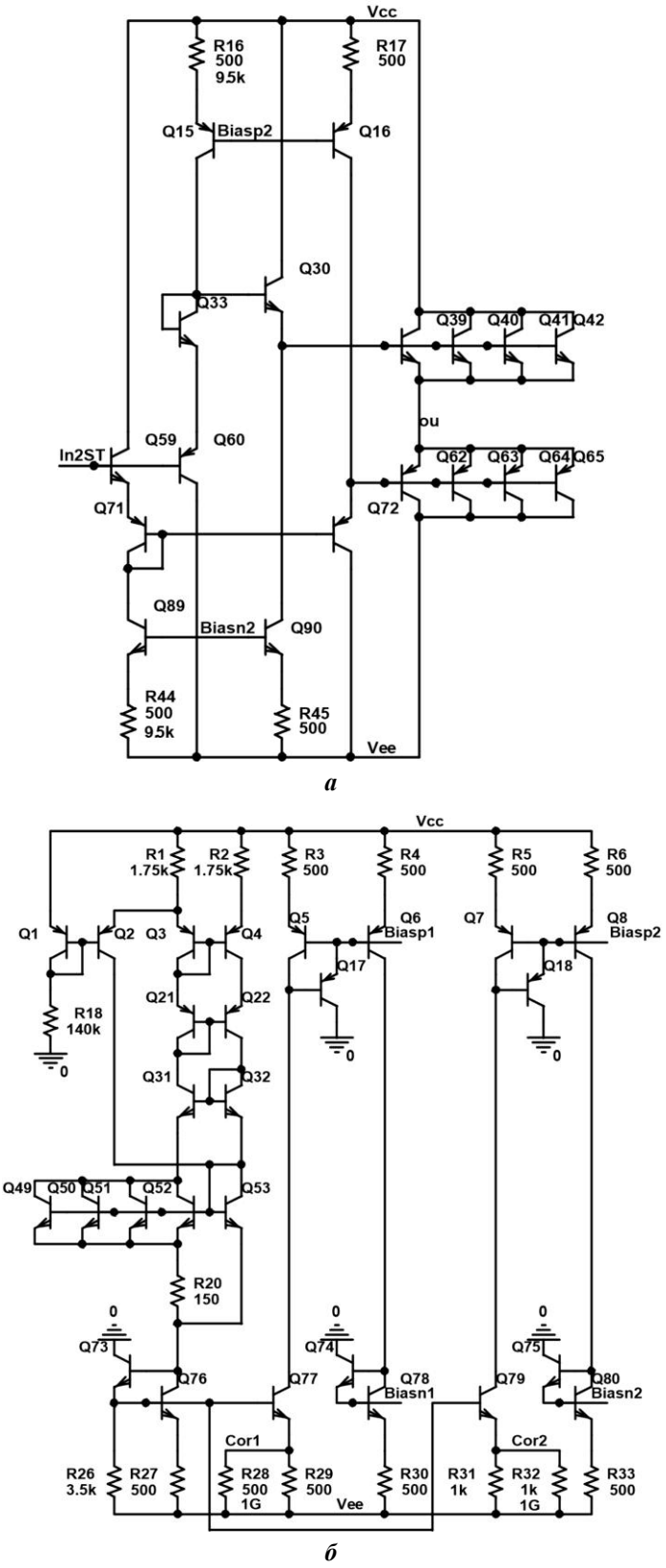


Рис. 3. Электрические схемы выходного каскада (*а*) и блока смещения (*б*)
Fig. 3. Electrical circuits of the output stage (*a*) and bias stage (*b*)

Блок смещения построен по типовой схеме PTAT-источника тока (Proportional To Absolute Temperature) [14] с цепью запуска на Q1, Q2, R18. Опорный ток блока смещения I_{REF} (эмиттерный ток Q76) определяется выражением

$$I_{REF} \approx \frac{2\varphi_T \ln 4}{R_{20}},$$

где $\varphi_T = kT/q$ – температурный потенциал; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; q – заряд электрона; R_{20} – сопротивление резистора R20.

При $T = 300$ К, $\varphi_T \approx 26$ мВ опорный ток $I_{REF} = 481$ мкА. При включенных резисторах R28 и R32 эмиттерный ток Q79 равен I_{REF}, эмиттерный ток Q77 равен удвоенному значению I_{REF}. При отключении резисторов R28 и R32 эмиттерные токи Q77, Q79 уменьшаются в два раза. Блок смещения можно значительно упростить, удалив транзисторы Q5–Q8 и Q77–Q80 с их эмиттерными резисторами и соединив базы транзисторов – источников тока в первом и втором каскадах – непосредственно с базами Q3, Q76. Однако в последнем случае для изменения рабочих токов транзисторов первого и второго каскадов необходимо изменить сопротивление нескольких эмиттерных резисторов, что потребует корректировки ряда межсоединений на кристалле и усложнит варьирование режимом работы транзисторов с помощью внешних резисторов.

Входной дифференциальный каскад ОУ OAmp9 (см. рис. 2, *а*) представляет собой упрощенный вариант схем, примененных в ОУ OAmp1, OAmp2 [8, 10]. В нем для повышения быстродействия значительно увеличены эмиттерные токи входных повторителей напряжения и сопротивление резистора RG, что одновременно привело к некоторому уменьшению K_V. В отличие от известного схемотехнического решения ОУ [13] во входном дифференциальном каскаде ОУ OAmp9 применена следящая обратная связь на транзисторах Q26, Q29, Q46, Q54, поддерживающая практически постоянным напряжение на коллекторах входных транзисторов Q43, Q44, Q34, Q35, что обеспечивает компенсацию эффекта Миллера и существенно уменьшает входную емкость [15]. Емкость корректирующего АЧХ конденсатора C1 выбрана для обеспечения требуемого запаса по фазе при единичном (4,5 пФ) и десятикратном (0,35 пФ) усилении ОУ.

Входной дифференциальный каскад ОУ OAmp10 (см. рис. 2, *б*) выполнен по схеме так называемого «перегнутого каскода» (Folded Cascode) с входными *n–p–n*-транзисторами Q47, Q48, *p–n–p*-транзисторами Q23, Q24, включенными по схеме с общей базой, и активной нагрузкой в виде «токового зеркала» на Q56, Q66, Q67 [2, 12]. Особенностью дифференциального каскада является применение двух цепей следящей обратной связи:

– цепь Q36–Q38, Q61 стабилизирует коллекторное напряжение входных транзисторов Q47, Q48 и таким образом уменьшает входные емкости прежде всего для входных синфазных сигналов;

– цепь Q57, Q58, Q68 стабилизирует коллекторное напряжение транзисторов Q66, Q67 активной нагрузки, что обеспечивает крайне высокое значение их выходного малосигнального сопротивления, увеличивает K_V и уменьшает V_{OFF}.

Для изменения численных значений некоторых параметров входного дифференциального каскада в эмиттеры каждого из его входных транзисторов Q47, Q48 (см. рис. 2) часто включаются дополнительные резисторы с сопротивлением R_0 [3], которое вместе

с сопротивлением полупроводниковой области эмиттера образует эквивалентное сопротивление R_E (на рис. 2 не показано). В этом случае основные параметры ОУ с «перегнутым каскодом» описываются следующими математическими выражениями [3]:

$$GBP \approx \frac{g_{MI}}{2\pi C_2},$$

$$K_V \approx g_{MI} r_\Sigma,$$

$$g_{MI} \approx \frac{I_{E86}}{2\varphi_T}\left(1+\frac{V_{\mathrm{RE}}}{\varphi_T}\right)^{-1},$$

$$\frac{SL}{GBP} \approx 4\pi\varphi_T\left(1+\frac{V_{\mathrm{RE}}}{\varphi_T}\right),$$

где g_{MI} – крутизна входного дифференциального каскада; r_Σ – суммарное малосигнальное сопротивление всех параллельных цепей, соединенных с высокоимпедансным узлом; I_{E86} – эмиттерный ток Q86; V_{RE} – падение напряжения на резисторе RE [3]; R_E – сопротивление, соединенное с эмиттером Q47, Q48, в частном случае оно может быть сопротивлением полупроводниковой области эмиттера или резистором, подключенным к эмиттеру.

При выборе режима работы транзисторов «перегнутого каскода» необходимо учитывать противоречивое влияние некоторых параметров (например, большое сопротивление R_E увеличивает SL, но уменьшает K_V, GBP), а также факторы, влияющие на уровень шумов [3]:

– отнесенный ко входу шум ОУ, обратно пропорциональный квадратному корню из I_{E86};

– шумовой вклад резисторов R12, R13, R21, R23, обратно пропорциональный квадратному корню из падения напряжения на них;

– шумовой вклад резисторов RE, прямо пропорциональный квадратному корню из их сопротивления;

– шумовой вклад транзисторов Q66, Q67, прямо пропорциональный квадратному корню из их коллекторного тока.

Так как ОУ OAmp10 прежде всего должен обеспечить малый уровень шумов, то выбрано следующее сочетание параметров и режимов работы элементов: $I_{E86} \approx 1{,}8$ мА; отсутствуют эмиттерные резисторы Q47, Q48, сопротивление полупроводниковой области эмиттера уменьшено путем применения многоэмиттерных конструкций Q47, Q48; для уменьшения шумов [3] эмиттерный ток Q23, Q24 значительно меньше (0,28 мА), чем входных транзисторов; для увеличения K_V входное сопротивление выходного каскада увеличено почти в 10 раз в результате увеличения сопротивлений $R_{16} = R_{44} = 9{,}5$ кОм. Отметим, что емкость корректирующего конденсатора C2 выбрана таким образом, чтобы обеспечить требуемый запас по фазе на частоте единичного усиления, т. е. чтобы исключить самовозбуждение при работе ОУ OAmp10 с любым коэффициентом усиления. Емкость C2 может быть значительно уменьшена для увеличения GBP, если планируется работа ОУ с коэффициентом усиления более единицы.

На рис. 4–7 и в таблице представлены результаты моделирования основных параметров ОУ.

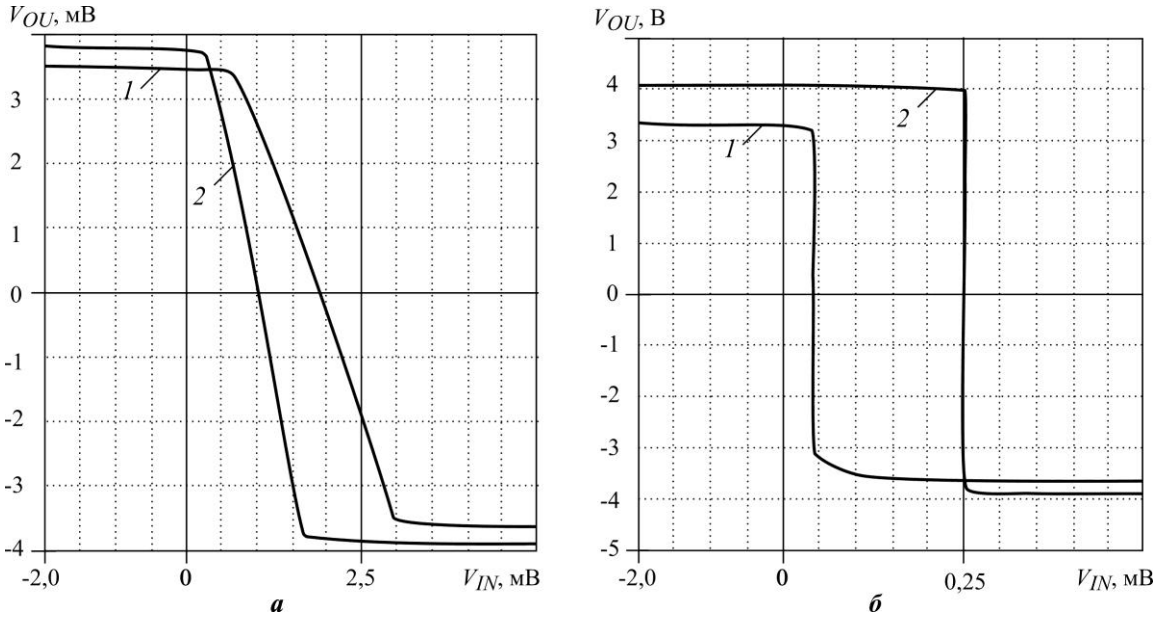


Рис. 4. Зависимости выходного напряжения V_{OU} от входного V_{IN} ОУ OAmp9 (*а*) и OAmp10 (*б*): *1* – R_{28} = 500 Ом; R_{32} = 1 кОм; *2* – R_{28} = R_{32} = 1 ГОм

Fig. 4. Dependences of the output voltage V_{OU} on the input V_{IN} of the operational amplifiers OAmp9 (*a*) and OAmp10 (*b*): *1* – R_{28} = 500 Ohm, R_{32} = 1 kOhm; *2* – R_{28} = R_{32} = 1 GOhm

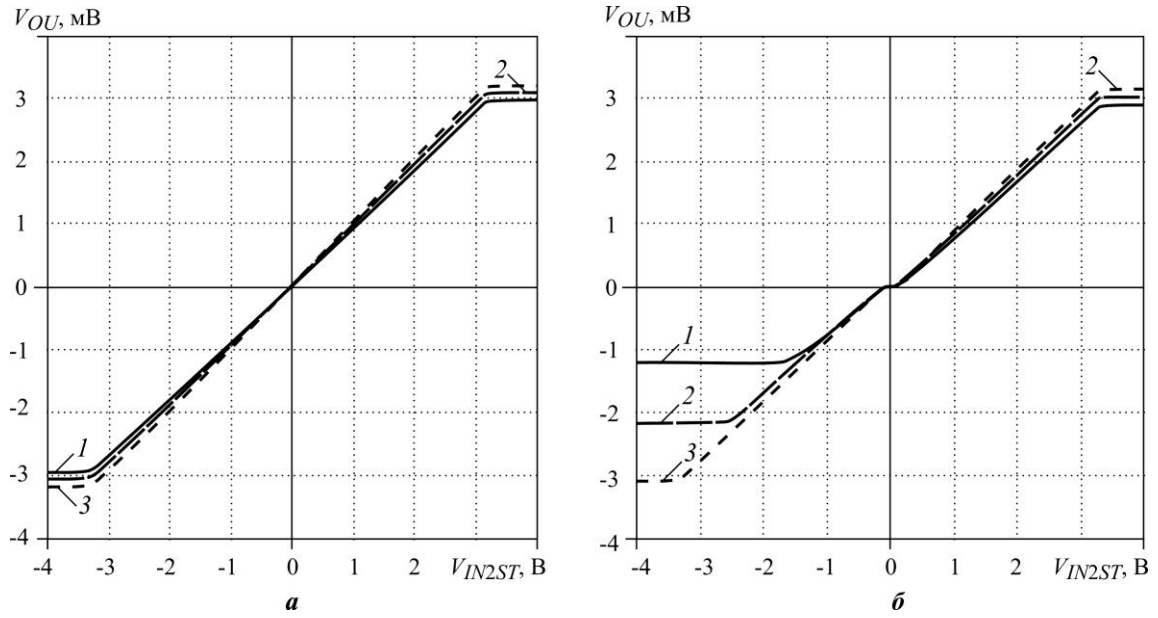


Рис. 5. Зависимости выходного напряжения V_{OU} от входного V_{IN2ST} выходного каскада (см. рис. 3, *а*) при R_{32} = 1 кОм, R_{16} = R_{44} = 500 Ом (*а*) и R_{32} = 1 кОм, R_{16} = R_{44} = 9,5 кОм (*б*): кривые *1*, *2*, *3* соответствуют сопротивлениям нагрузки 50, 100, 500 Ом

Fig. 5. Dependences of output voltage V_{OU} on input V_{IN2ST} of the output stage (shown in fig. 3, *a*) at R_{32} = 1 kOhm, R_{16} = R_{44} = 500 Ohm (*a*) and R_{32} = 1 kOhm, R_{16} = R_{44} = 9.5 kOhm (*b*): curves *1*, *2*, *3* – load resistance 50, 100, 500 Ohm respectively

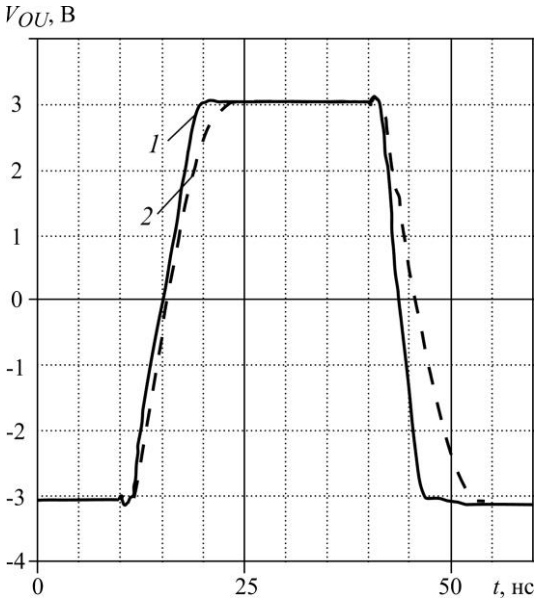


Рис. 6. Зависимость выходного напряжения V_{OU} от времени t при включении ОУ OAmp9 как повторителя напряжения и при R_{28} = 500 Ом, R_{32} = 1 кОм: кривые *1* и *2* соответствуют емкостям C_1 = 0,35 и 4,5 пФ

Fig. 6. Dependence of output voltage V_{OU} on time t when turning on OAmp9 as a voltage repeater and R_{28} = 500 Ohm, R_{32} = 1 kOhm: curves 1, 2 correspond to C_1 = 0.35, 4.5 pF

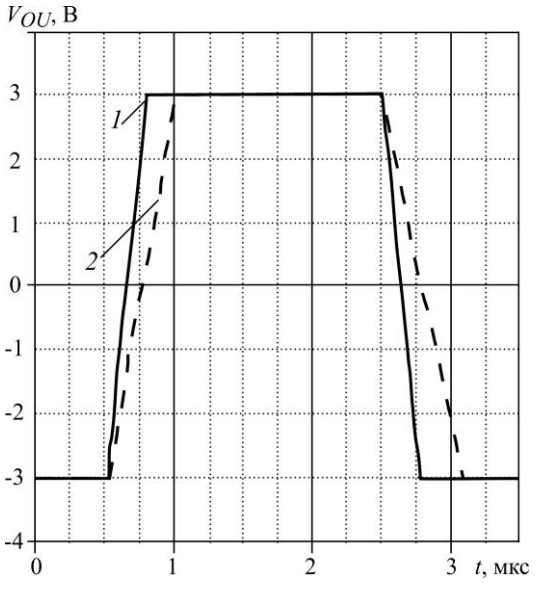


Рис. 7. Зависимость выходного напряжения V_{OU} от времени t при включении ОУ OAmp10 как повторителя напряжения: *1* – R_{28} = 500 Ом, R_{32} = 1 кОм; *2* – $R_{28} = R_{32}$ = 1 ГОм

Fig. 7. Dependence of output voltage V_{OU} on time t when switching OAmp10 as voltage repeater: *1* – R_{28} = 500 Ohm, R_{32} = 1 kOhm; *2* – $R_{28} = R_{32}$ = 1 GOhm

Результаты схемотехнического моделирования операционных усилителей
Results of circuit modeling of the OAmps

Параметр	OAmp9		OAmp10	
	R_{28} = 500 Ом, R_{32} = 1 кОм	R_{28} = = R_{32} = 1 ГОм	R_{28} = 500 Ом, R_{32} = 1 кОм	R_{28} = = R_{32} = 1 ГОм
Напряжение питания V_{CC}, В	–5/5	–5/5	–5/5	–5/5
Ток потребления в режиме холостого хода I_{CC}, мА	11,66	6,53	8,56	4,77
Напряжение смещения нуля V_{OFF}, мВ	1,91	1,41	0,042	0,253
Коэффициент усиления напряжения K_V	$2{,}5\cdot10^3$	$4{,}5\cdot10^3$	$1{,}9\cdot10^6$	$2{,}3\cdot10^6$
Входной ток I_{IN}, мкА	2,75	1,43	9,95	4, 95
Произведение коэффициента усиления напряжения на ширину полосы пропускания *GBP*, МГц	155*/781**	131*/678**	77*	54*
Минимальный запас по фазе в полосе пропускания Δφ, град	51*/69**	47*/67**	41*	47*
Скорость нарастания выходного напряжения *SL*, В/мкс	669*/892***	439*/469***	22,1	12,6
Спектральная плотность напряжения шума e_N, отнесенная ко входу, нВ/Гц^{0,5}	3,13	3,23	0,99	1,15

*K_V = 1, C_1 = 4,5 пФ для OAmp9; ** K_V = 10, C_1 = 0,35 пФ; ***K_V = 1, C_1 = 0,35 пФ.

Заключение. Анализ результатов моделирования позволяет сделать следующие выводы:

– разработанные ОУ OAmp9 и OAmp10 удовлетворяют основным предъявляемым к ним требованиям, а именно: OAmp9 является быстродействующим широкополосным ОУ с $GBP > 600$ МГц и $SL > 400$ В/мкс при статических параметрах соответствующих ОУ общего применения ($K_V > 2 \cdot 10^3$, $V_{OFF} < 2$ мВ). OAmp10 представляет собой прецизионный малошумящий ОУ ($K_V \approx 2 \cdot 10^6$, $V_{OFF} < 0{,}05$ мВ) с расширенной полосой пропускания ($GBP > 50$ МГц) и спектральной плотностью напряжения шума около 1 нВ/Гц$^{0{,}5}$, отнесенной ко входу;

– относительно большой входной ток ОУ OAmp10 можно уменьшить, применяя типовые схемы компенсации входного тока [16];

– при напряжении источников питания, равном ± 5 В, выходной каскад обеспечивает максимальный диапазон выходного напряжения около ± 3 В для 50-Ом сопротивления нагрузки ОУ OAmp9 и 500-Ом сопротивления нагрузки ОУ OAmp10;

– меняя сопротивление резистора, соединенного с узлом Cor1 в блоке смещения, и конденсатора, корректирующего АЧХ, можно изменять соотношение *GBP*/*SL*/ток потребления в широких пределах. Кроме того, изменение сопротивления резистора, соединенного с узлом Cor2 в блоке смещения, позволяет минимизировать ток потребления ОУ при работе в нагрузку с сопротивлением более 1 кОм.

В дальнейшем планируется выполнение ряда работ по модернизации созданных ОУ: конструктивно-технологическое уменьшение паразитной емкости коллектора комплементарных биполярных транзисторов; уточнение Spice-параметров, описывающих паразитные коллекторные емкости; изучение возможности повышения быстродействия ОУ при подаче на подложку и карманы *p*–*n*–*p*-транзисторов (узлы sub, wel) обратного напряжения, превышающего по абсолютной величине соответственно напряжение отрицательного и положительного источников питания; применение нелинейных корректирующих цепей, позволяющих приблизить быстродействие ОУ в режиме большого сигнала к малосигнальному при сохранении энергетических и статических параметров [17].

Литература

1. ***Smith D., Koen M., Witulski A. F.*** Evolution of high-speed operational amplifier architectures // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 1994. Vol. 29. Iss. 10. P. 1166–1179. https://doi.org/10.1109/4.315199

2. ***Bowers D. F., Wurcer S. A.*** Recent developments in bipolar operational amplifiers // Proceedings of the 1999 Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting (Cat. No. 99CH37024). Minneapolis, MN: IEEE, 1999. P. 38–45. https://doi.org/10.1109/BIPOL.1999.803521

3. ***Close J.*** High speed op amps: performance, process and topologies // 2012 IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting (BCTM). Portland, OR: IEEE, 2012. P. 1–8. https://doi.org/10.1109/BCTM.2012.6352648

4. ***Bowers D. F.*** A precision dual “current feedback” operational amplifier // Proceedings of the 1988 Bipolar Circuits and Technology Meeting. Minneapolis, MN: IEEE, 1988. P. 68–70. https://doi.org/10.1109/BIPOL.1988.51047

5. ***Bowers D. F.*** A 6.8 mA closed-loop monolithic buffer with 120 MHz bandwidth, 4000 V//spl mu/S slew rate and /spl plusmn/12 V signal compatibility // Proceedings of IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting. Minneapolis, MN: IEEE, 1994. P. 23–26. https://doi.org/10.1109/BIPOL.1994.587846

6. ***Bales J.*** A low-power, high-speed, current-feedback op-amp with a novel Class AB high current output stage // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 1997. Vol. 32. Iss. 9. P. 1470–1474. https://doi.org/10.1109/4.628768

7. ***Bowers D. F.*** A fast precision operational amplifier featuring two separate control loops // 2014 IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting (BCTM). Coronado, CA: IEEE, 2014. P. 72–75. https://doi.org/10.1109/BCTM.2014.6981288

8. ***Прокопенко Н. Н., Дворников О. В., Бугакова А. В.*** Проектирование низкотемпературных и радиационно-стойких аналоговых микросхем для обработки сигналов датчиков: монография. М.: СОЛОН-Пресс, 2021. 200 с.

9. Проектирование аналоговых микросхем для экстремальных условий эксплуатации на основе базового матричного кристалла МН2ХА031 / ***О. В. Дворников, В. А. Чеховский, Н. Н. Прокопенко и др.*** // Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем (МЭС). 2021. № 2. С. 37–46. https://doi.org/10.31114/2078-7707-2021-2-37-46

10. Радиационно стойкие компоненты полузаказных аналоговых микросхем / ***О. В. Дворников, В. А. Чеховский, Н. Н. Прокопенко и др.*** // Изв. вузов. Электроника. 2022. Т. 27. № 3. С. 308–321. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2022-27-3-308-321

11. ***Koen M., Smith D., Damitio P.*** A very high speed operational amplifier array // 1993 Proceedings of IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting. Minneapolis, MN: IEEE, 1993. P. 153–156. https://doi.org/10.1109/BIPOL.1993.617488

12. Analog devices: ultralow distortion, ultralow noise op amp AD797 // Datasheetspdf [Электронный ресурс]. URL: https://datasheetspdf.com/pdf-file/1186795/AnalogDevices/AD797/1 (дата обращения: 30.11.2022).

13. ***Moraveji F.*** A wide-band, low-power, high slew rate voltage-feedback operational amplifier // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 1996. Vol. 31. Iss. 1. P. 10–16. https://doi.org/10.1109/4.485839

14. ***Дворников О. В.*** Схемотехника биполярно-полевых аналоговых микросхем. Ч. 3: Источники тока, управляемые током с нерегулируемым коэффициентом передачи // Chip News: Инженерная микроэлектроника. 2005. № 1. С. 12–15.

15. Пат. 2168263 РФ. Повторитель напряжения / ***И. Е. Старченко***; заявл. 25.04.2000, опубл. 27.05.2001.

16. ***Дворников О. В.*** Схемотехника биполярно-полевых аналоговых микросхем. Ч. 7: Интегральные дифференциальные каскады // Chip News: Инженерная микроэлектроника. 2005. № 8. С. 38–47.

17. ***Прокопенко Н. Н.*** Нелинейная активная коррекция в прецизионных аналоговых микросхемах: монография. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2000. 223 с.

Статья поступила в редакцию 06.09.2022 г.; одобрена после рецензирования 26.09.2022 г.;
принята к публикации 29.11.2022 г.

Информация об авторах

Дворников Олег Владимирович – доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник ОАО «Минский научно-исследовательский приборостроительный институт» (Беларусь, 220113, г. Минск, ул. Якуба Коласа, 73), oleg_dvornikov@tut.by

Чеховский Владимир Алексеевич – заведующий лабораторией электронных методов и средств эксперимента Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (Беларусь, 220045, г. Минск, ул. Академика Курчатова, 7), vtchek@hep.by

Прокопенко Николай Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информационных систем и радиотехники Донского государственного технического университета (Россия, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), заведующий научно-исследовательской лабораторией проблем проектирования в экстремальной микроэлектронике Института проблем проектирования в микроэлектронике Российской академии наук (Россия, 124365, г. Москва, г. Зеленоград, ул. Советская, 3) и Донского государственного технического университета (Россия, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), prokopenko@sssu.ru

Галкин Ярослав Денисович – младший научный сотрудник лаборатории электронных методов и средств эксперимента Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (Беларусь, 220045, г. Минск, ул. Академика Курчато-

ва, 7), аспирант кафедры микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (Беларусь, 220013, г. Минск, ул. Петруся Бровки, 6), galkinyaroslav@gmail.com

Кунц Алексей Вадимович – младший научный сотрудник лаборатории электронных методов и средств эксперимента Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (Беларусь, 220045, г. Минск, ул. Академика Курчатова, 7), аспирант кафедры микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (Беларусь, 220013, г. Минск, ул. Петруся Бровки, 6), alexeykunts97@gmail.com

Чумаков Владислав Евгеньевич – аспирант кафедры информационных систем и радиотехники Донского государственного технического университета (Россия, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), chumakov.dssa@mail.ru

References

1. Smith D., Koen M., Witulski A. F. Evolution of high-speed operational amplifier architectures. *IEEE Journal of Solid-State Circuits,* 1994, vol. 29, iss. 10, pp. 1166–1179. https://doi.org/10.1109/4.315199

2. Bowers D. F., Wurcer S. A. Recent developments in bipolar operational amplifiers. *Proceedings of the 1999 Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting (Cat. No. 99CH37024).* Minneapolis, MN, IEEE, 1999, pp. 38–45. https://doi.org/10.1109/BIPOL.1999.803521

3. Close J. High speed op amps: performance, process and topologies. *2012 IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting (BCTM).* Portland, OR, IEEE, 2012, pp. 1–8. https://doi.org/10.1109/BCTM.2012.6352648

4. Bowers D. F. A precision dual “current feedback” operational amplifier. *Proceedings of the 1988 Bipolar Circuits and Technology Meeting.* Minneapolis, MN, IEEE, 1988, pp. 68–70. https://doi.org/10.1109/BIPOL.1988.51047

5. Bowers D. F. A 6.8 mA closed-loop monolithic buffer with 120 MHz bandwidth, 4000 V//spl mu/S slew rate and /spl plusmn/12 V signal compatibility. *Proceedings of IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting.* Minneapolis, MN, IEEE, 1994, pp. 23–26. https://doi.org/10.1109/BIPOL.1994.587846

6. Bales J. A low-power, high-speed, current-feedback op-amp with a novel Class AB high current output stage. *IEEE Journal of Solid-State Circuits,* 1997, vol. 32, iss. 9, pp. 1470–1474. https://doi.org/10.1109/4.628768

7. Bowers D. F. A fast precision operational amplifier featuring two separate control loops. *2014 IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting (BCTM).* Coronado, CA, IEEE, 2014, pp. 72–75. https://doi.org/10.1109/BCTM.2014.6981288

8. Prokopenko N. N., Dvornikov O. V., Bugakova A. V. *Designing low-temperature and radiation-resistant analog microcircuits for sensor signals processing,* monograph. Moscow, SOLON-Press Publ., 2021. 200 p. (In Russian).

9. Dvornikov O. V., Tchekhovsky V. A., Prokopenko N. N., Galkin Y. D., Kunts A. V., Chumakov V. E. Analog integrated circuits design for extreme environmental conditions on the base of master slice array MH2XA031. *Problemy razrabotki perspektivnykh mikro- i nanoelektronnykh system (MES) = Problems of Development of Advanced Micro- and Nanoelectronic Systems (MES),* 2021, no. 2, pp. 37–46. (In Russian). https://doi.org/10.31114/2078-7707-2021-2-37-46

10. Dvornikov O. V., Tchekhovsky V. A., Prokopenko N. N., Galkin Ya. D., Kunts A. V., Chumakov V. E. Radiation-hardened components of semi-custom analog microcircuits. *Izv. vuzov. Elektronika = Proc. Univ. Electronics,* 2022, vol. 27, no. 3, pp. 308–321. (In Russian). https://doi.org/10.24151/1561-5405-2022-27-3-308-321

11. Koen M., Smith D., Damitio P. A very high speed operational amplifier array. *1993 Proceedings of IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting.* Minneapolis, MA, IEEE, 1993, pp. 153–156. https://doi.org/10.1109/BIPOL.1993.617488

12. Analog devices: ultralow distortion, ultralow noise op amp AD797. *Datasheetspdf.* Available at: https://datasheetspdf.com/pdf-file/1186795/AnalogDevices/AD797/1 (accessed: 30.11.2022).

13. Moraveji F. A wide-band, low-power, high slew rate voltage-feedback operational amplifier. *IEEE Journal of Solid-State Circuits,* 1996, vol. 31, iss. 1, pp. 10–16. https://doi.org/10.1109/4.485839

14. Dvornikov O. V. Schematics of bipolar-field analog microcircuits. Part 3. Current-controlled current sources with unregulated transfer ratio. *Chip News,* 2005, no. 1, pp. 12–15. (In Russian).

15. Starchenko I. E. *Voltage follower.* Patent 2168263 RF, publ. 27.05.2001. (In Russian).

16. Dvornikov O. V. Schematics of bipolar-field analog microcircuits. Part 7. Integral differential cascades. *Chip News,* 2005, no. 8, pp. 38–47. (In Russian).

17. Prokopenko N. N. *Nonlinear active correction in precision analog microcircuits,* monograph. Rostov-on-Don, Izd-vo SKNTs VSh Publ., 2000. 223 p. (In Russian).

The article was submitted 06.09.2022; approved after reviewing 26.09.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Oleg V. Dvornikov – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., Chief Researcher, "Minsk Scientific Research Instrument-Making Institute" JSC (Belarus, 220113, Minsk, Yakub Kolas st., 73), oleg_dvornikov@tut.by

Vladimir A. Tchekhovski – Head of the Electronic Methods and Experimental Means Laboratory, Institute of Nuclear Problems, Belarusian State University (Belarus, 220045, Minsk, Akademik Kurchatov st., 7), vtchek@hep.by

Nikolay N. Prokopenko – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Information Systems and Radio Engineering Department, Don State Technical University (Russia, 344000, Rostov-on-Don, Gagarin sq., 1), Head of the Research Laboratory of Design Problems in Extreme Microelectronics, Institute for Design Problems in Microelectronics of the Russian Academy of Sciences (Russia, 124365, Moscow, Zelenograd, Sovetskaya st., 3) and Don State Technical University (Russia, 344000, Rostov-on-Don, Gagarin sq., 1), prokopenko@sssu.ru

Yaroslav D. Galkin – Junior Scientific Researcher of the Electronic Methods and Experimental Means Laboratory, Institute of Nuclear Problems, Belarusian State University (Belarus, 220045, Minsk, Akademik Kurchatov st., 7), PhD student of the Micro and Nanoelectronics Department, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Belarus, 220013, Minsk, Petrus Brovka st., 6), galkinyaroslav@gmail.com

Alexey V. Kunts – Junior Scientific Researcher of the Electronic Methods and Experimental Means Laboratory, Institute of Nuclear Problems, Belarusian State University (Belarus, 220045, Minsk, Akademik Kurchatov st., 7), PhD student of the Micro and Nanoelectronics Department, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Belarus, 220013, Minsk, Petrus Brovka st., 6), alexeykunts97@gmail.com

Vladislav E. Chumakov – PhD student of the Information Systems and Radio Engineering Department, Don State Technical University (Russia, 344000, Rostov-on-Don, Gagarin sq., 1), chumakov.dssa@mail.ru

ИНФОРМАЦИОННО-КОММУНИКАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
INFORMATION-COMMUNICATION TECHNOLOGIES

Научная статья
УДК 681.518.5:004.052.32
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-112-128

Коды с суммированием с сериями перестановок весов между информационными векторами для систем технического диагностирования

Д. В. Ефанов[1], М. В. Зуева[2]

[1]Российский университет транспорта, г. Москва, Россия
[2]ООО «ИБС Санкт-Петербург», г. Санкт-Петербург, Россия

TrES-4b@yandex.ru

Аннотация. При разработке и реализации устройств и систем критического применения используются разнообразные способы наделения блоков, узлов, подсистем и систем свойствами контролепригодности, самопроверяемости, отказоустойчивости и безопасного поведения при отказах. Синтез самопроверяемых и отказоустойчивых вычислительных устройств осуществляется с помощью методов теории информации и кодирования. В работе рассмотрены особенности обнаружения ошибок взвешенными кодами с суммированием, при построении которых весовые коэффициенты приписываются парам подряд идущих разрядов информационного вектора с пересечением. Весовые коэффициенты берутся из ряда возрастающих степеней числа 2. Затем проводятся серии специальных перестановок весовых коэффициентов по описанным принципам. Такие коды названы взвешенными кодами с суммированием с сериями перестановок и обозначены как P_m-коды (m – длина информационного вектора). Установлены ранее неизвестные свойства P_m-кодов, которые целесообразно учитывать при разработке и синтезе контролепригодных, самопроверяемых и отказоустойчивых вычислительных устройств и систем. Определены характеристики обнаружения монотонных, симметричных и асимметричных ошибок по видам и их кратностям, возникающих при искажениях разрядов и информационного и контрольного векторов. Показано, что, несмотря на свойство обнаружения любых двукратных ошибок в информационных векторах при малых значениях длин информационных векторов $m < 10$, P_m-коды не могут идентифицировать все двукратные ошибки, возникающие при искажении одного информационного и одного контрольного разрядов. Приведены результаты экспериментов по обнаружению ошибок P_m-кодами на выходах тестовых комбинационных схем. Установленные в работе характеристики обнаружения ошибок P_m-кодами целесообразно учитывать в задачах синтеза надежных и безопасных устройств автоматики и вычислительной техники.

© Д. В. Ефанов, М. В. Зуева, 2023

Ключевые слова: контролепригодные устройства, самопроверяемые устройства, отказоустойчивые устройства, диагностическое обеспечение, взвешенные коды с суммированием с сериями перестановок, обнаружение ошибок в кодовых словах, системы рабочего диагностирования цифровых устройств

Для цитирования: Ефанов Д. В., Зуева М. В. Коды с суммированием с сериями перестановок весов между информационными векторами для систем технического диагностирования // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 112–128. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-112-128

Original article

Sum codes with a series of weights permutations between data vectors for technical diagnostics systems

D. V. Efanov[1], M. V. Zueva[2]

[1]Russian University of Transport, Moscow, Russia
[2]"IBS St. Petersburg" LLC, Saint Petersburg, Russia

TrES-4b@yandex.ru

Abstract. During development and implementation of critical application devices and systems various ways are used to provide blocks, nodes, subsystems and systems with controllability, self-checking, fault-tolerance properties and fail-safe behavior. Different methods of information theory and coding are used during self-checking and fault-tolerant computing devices synthesis. In this work, the features of error detection by weight-based sum code, in which weight coefficients are assigned to pairs of successive bits of the data vector with intersection, are considered. The weight coefficients are taken from an increasing powers series of the number 2. Then a series of weight coefficients special permutations according to the described principles is done. Such codes called weight-based sum codes "with permutation" are referred to as P_m-codes (m – data vector length). The previously unknown properties of P_m-codes have been established, which should be considered in the development and synthesis of testable, self-checking and fault-tolerant computing devices and systems. The characteristics of detection by types and multiplicities of unidirectional, symmetrical, and asymmetrical errors arising from data and check vectors bits distortions are determined. It was demonstrated that despite the detecting property of any double errors in data vectors for small lengths of data vectors $m < 10$, P_m-codes cannot identify all double errors that occur when one data bit and one control bit are distorted. The experiment results on error detection by P_m-codes at the test combinational circuit outputs are presented. It is advisable to consider the established characteristics of error detection by P_m-codes in the accident-free fail-safe automation and computation devices synthesis tasks.

Keywords: controllable devices, self-checking devices, fault-tolerant devices, diagnostic support, weight-based sum codes with "permutations", error detection in code word, digital devices working diagnostic systems

For citation: Efanov D. V., Zueva M. V. Sum codes with a series of weights permutations between data vectors for technical diagnostics systems. *Proc. Univ. Electronics*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 112–128. https://doi.org/ 10.24151/1561-5405-2023-28-1-112-128

Введение. В процессе разработки и реализации устройств и систем критического применения используют различные методы обеспечения надежности и безопасности их функционирования [1, 2], а именно разнообразные способы наделения блоков, узлов, подсистем и систем свойствами контролепригодности, самопроверяемости, отказоустойчивости и безопасного поведения при отказах [3–7]. При синтезе самопроверяемых и отказоустойчивых вычислительных устройств и систем применяют методы теории информации и кодирования [8, 9]. Как правило, для внесения малой структурной избыточности (не превышающей избыточности, вносимой при использовании дублирования) в конечное цифровое устройство используют двоичные коды с низкой избыточностью [10, 11], в частности блочные равномерные неразделимые и разделимые коды. Из всего многообразия неразделимых кодов широко применяют равновесные коды, коды Бордена, коды Плоткина и др. [12], из разделимых – коды паритета, коды Хэмминга и их модификации [13–15] и разнообразные коды с суммированием [16–18].

В работе [19] предложен способ построения взвешенных кодов с суммированием, имеющих свойство обнаружения любых ошибок с кратностями $d < 3$ в информационных векторах длиной $m < 10$, – так называемых кодов с суммированием взвешенных переходов с сериями перестановок весов между информационными векторами (P_m-коды). Данное свойство может эффективно использоваться при синтезе цифровых устройств с организацией контроля вычислений с физическим разделением объекта диагностирования и его схемы встроенного контроля (СВК) при отсутствии влияния на результаты вычислений функций объектом диагностирования в последней. Особенности обнаружения ошибок P_m-кодами подробно изучены в работе [18]. В [20] предложено применять данные коды при синтезе СВК с помощью метода логического дополнения (логической коррекции) [21, 22], который подразумевает коррекцию значений подмножества или полного множества функций, вычисляемых объектом диагностирования в СВК для получения кодовых слов заданного кода на входах тестера. В этом случае ошибка, вызванная неисправностью объекта диагностирования либо электромагнитными, радиационными и другими помехами, может привести не только к возникновению искажений в информационных векторах, но и одновременно к искажению части информационных и части контрольных разрядов [23].

В настоящей работе рассматриваются особенности обнаружения ошибок P_m-кодами в СВК, синтезируемых по методу логической коррекции сигналов (логического дополнения).

Принципы построения P_m-кодов. Рассматриваемые коды являются разделимыми и формируются следующим образом [18, 19]. Информационные разряды разбиваются на пары. Причем в пары объединяются следующие разряды: (f_1, f_2), (f_2, f_3), …, (f_i, f_{i+1}), …, (f_{m-2}, f_{m-1}), (f_{m-1}, f_m), $i = \overline{1, m-1}$. Далее парам присваиваются последовательно весовые коэффициенты из ряда возрастающих степеней числа 2: $w_{i,i+1} \in \left\{2^0, 2^1, ..., 2^{m-3}, 2^{m-2}\right\}$. Для каждого информационного вектора определяется контрольный вектор, отражающий суммарное значение W числа пар с неравными значениями разрядов:

$$W = \sum_{i=1}^{m-1} w_{i,i+1} \left(f_i \oplus f_{i+1}\right) = \sum_{i=1}^{m-1} 2^{i-1} \left(f_i \oplus f_{i+1}\right).$$

Затем определяются число

$$W_M = W\left(\mathrm{mod}\, M\right) = W\left(\mathrm{mod}\, 2^{\lceil \log_2(m+1)\rceil - 1}\right)$$

и значение коэффициента

$$\alpha = f_{k+1} \oplus f_{k+2} \oplus \ldots \oplus f_{m-1} \oplus f_m,$$

где $k = \lceil \log_2(m+1) \rceil$ – количество контрольных разрядов в коде.

В результате формируется число $V = W_M + \alpha M$. После формирования всех чисел V осуществляется их перегруппировка (перестановка) между информационными векторами по правилам:

– информационные векторы разбиваются на группы с одинаковыми значениями старших разрядов – группы $G\left(f_m f_{m-1} \ldots f_{m-k}\right)$;

– рассматриваются последовательно значения старших разрядов от f_m до f_{m-k};

– если f_m=1, то внутри группы $G\left(f_m f_{m-1} \ldots f_{m-k}\right)$ переставляются два числа V для подряд идущих информационных векторов, если f_m = 0, то перестановку не делают;

– если f_{m-1} = 1, то внутри группы $G\left(f_m f_{m-1} \ldots f_{m-k}\right)$ переставляются значения чисел V для двух пар подряд идущих информационных векторов, если f_{m-1} = 0, то перестановку не делают;

– …

– если f_{m-k} = 1, то внутри группы $G\left(f_m f_{m-1} \ldots f_{m-k}\right)$ переставляются значения чисел V для 2^k пар подряд идущих информационных векторов, если f_{m-k} = 0, то перестановку не делают.

Итоговые распределения чисел V будут соответствовать двоичным числам, записываемым в контрольные векторы.

Избыточность P_m-кода равна $k = \lceil \log_2(m+1) \rceil$, такая же избыточность и у широко используемых классических кодов Бергера [10]. Однако контрольные функции P_m-кода будут описываться более простыми логическими выражениями. Из принципов взвешивания пар разрядов информационного вектора следует, что разряды контрольных векторов P_m-кода описываются линейными функциями, а сам код может быть задан в матричной форме, как и классический код Хэмминга (H_m-код) [24]. Можно сказать, что P_m-код является одной из модификаций кодов Хэмминга.

В табл. 1 приведены контрольные функции для получения значений разрядов контрольных векторов P_m-кодов при m < 10 и для сравнения – для H_m-кодов. Последние имеют более сложные функции вычисления контрольных разрядов, что показывает преимущества P_m-кода при синтезе аппаратных средств. Кодеры данных кодов будут более простыми, чем кодеры H_m-кодов, и будет гораздо проще обеспечить их полную самопроверяемость.

Таблица 1

Правила вычисления контрольных функций кодов Хэмминга

Table 1

Rules for calculating the check functions of Hamming codes

m	P_m-код	H_m-код
4	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_4$; $g_2 = f_2 \oplus f_3$; $g_3 = f_4$	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_4$; $g_2 = f_1 \oplus f_3 \oplus f_4$; $g_3 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_4$
5	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_4 \oplus f_5$; $g_2 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_4$; $g_3 = f_4 \oplus f_5$	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_4 \oplus f_5$; $g_2 = f_1 \oplus f_3 \oplus f_4$; $g_3 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_4$; $g_4 = f_5$
6	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_5 \oplus f_6$; $g_2 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_4 \oplus f_5$; $g_3 = f_4 \oplus f_5 \oplus f_6$	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_4 \oplus f_5$; $g_2 = f_1 \oplus f_3 \oplus f_4 \oplus f_6$; $g_3 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_4$; $g_4 = f_5 \oplus f_6$
7	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_5 \oplus f_6$; $g_2 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_4 \oplus f_5$; $g_3 = f_4 \oplus f_5 \oplus f_6 \oplus f_7$	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_4 \oplus f_5 \oplus f_7$; $g_2 = f_1 \oplus f_3 \oplus f_4 \oplus f_6 \oplus f_7$; $g_3 = f_2 \oplus f_3 \oplus f$; $g_4 = f_5 \oplus f_6 \oplus f_7$
8	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_7 \oplus f_8$; $g_2 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_6 \oplus f_7$; $g_3 = f_3 \oplus f_4 \oplus f_5 \oplus f_6$; $g_4 = f_5 \oplus f_6 \oplus f_7 \oplus f_8$	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_4 \oplus f_5 \oplus f_7$; $g_2 = f_1 \oplus f_3 \oplus f_4 \oplus f_6 \oplus f_7$; $g_3 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_4 \oplus f_8$; $g_4 = f_5 \oplus f_6 \oplus f_7 \oplus f_8$
9	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_7 \oplus f_8$; $g_2 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_6 \oplus f_7$; $g_3 = f_3 \oplus f_4 \oplus f_5 \oplus f_6$; $g_4 = f_5 \oplus f_6 \oplus f_7 \oplus f_8 \oplus f_9$	$g_1 = f_1 \oplus f_2 \oplus f_4 \oplus f_5 \oplus f_7 \oplus f_9$; $g_2 = f_1 \oplus f_3 \oplus f_4 \oplus f_6 \oplus f_7$; $g_3 = f_2 \oplus f_3 \oplus f_4 \oplus f_8 \oplus f_9$; $g_4 = f_5 \oplus f_6 \oplus f_7 \oplus f_8 \oplus f_9$

Особенности обнаружения ошибок P_m-кодами. Приведем результаты анализа характеристик обнаружения ошибок P_m-кодами, возникающих во всех разрядах кодовых слов. Ограничимся рассмотрением только кодов со значениями $m < 10$.

В табл. 2 приведены рассчитанные данные по обнаружению ошибок P_m-кодами с малыми длинами информационных векторов $m < 10$, возникающих только в информационных векторах (показатели с верхним индексом D – Data Vector) и одновременно в информационных и контрольных векторах кодовых слов (показатели с верхним индексом DC – Data and Check Vectors). В столбцах $N^D_{m,\upsilon}$, $N^D_{m,\sigma}$ и $N^D_{m,\alpha}$ приведено количество необнаруживаемых ошибок по их видам (монотонных, симметричных и асимметричных) [14, 17]. В столбце N^D_m дано общее количество необнаруживаемых ошибок в информационных векторах. Аналогично в столбцах $N^{DC}_{m+k,\upsilon}$, $N^{DC}_{m+k,\sigma}$, $N^{DC}_{m+k,\alpha}$ и N^{DC}_{m+k} представлены данные по обнаружению соответствующих видов ошибок во всем кодовом слове.

В столбце N_{m+k} указано количество возможных ошибок в кодовых словах при соответствующей их длине $m+k$.

Таблица 2

Абсолютные показатели обнаружения ошибок P_m-кодами

Table 2

Absolute error-detection rates by P_m-codes

m	k	N_{m+k}	N_m^D	$N_{m,\upsilon}^D$	$N_{m,\sigma}^D$	$N_{m,\alpha}^D$	N_{m+k}^{DC}	$N_{m+k,\upsilon}^{DC}$	$N_{m+k,\sigma}^{DC}$	$N_{m+k,\alpha}^{DC}$
4	3	16256	16	4	0	12	240	66	42	132
5	3	65280	96	20	12	64	992	166	188	638
6	3	261632	448	88	72	288	4032	526	742	2764
7	3	1047552	1920	338	336	1246	16256	1634	2764	11858
8	4	16773120	3840	450	1414	1976	65280	3798	10318	51164
9	4	67100672	15872	1700	2828	11344	261632	11778	39940	209914

В табл. 3 приведены относительные показатели обнаружения ошибок P_m-кодами. Они вычисляются по следующим формулам:

$$\gamma = \frac{N_m^D}{N_{m+k}} \cdot 100\ \%,\quad \gamma^* = \frac{N_{m+k}^{DC}}{N_{m+k}} \cdot 100\ \%,\quad \upsilon = \frac{N_{m,\upsilon}^D}{N_m^D} \cdot 100\ \%,$$

$$\sigma = \frac{N_{m,\sigma}^D}{N_m^D} \cdot 100\ \%,\ \alpha = \frac{N_{m,\alpha}^D}{N_m^D} \cdot 100\ \%,\quad \upsilon^* = \frac{N_{m+k,\upsilon}^{DC}}{N_{m+k}^{DC}} \cdot 100\ \%,$$

$$\sigma^* = \frac{N_{m+k,\sigma}^{DC}}{N_{m+k}^{DC}} \cdot 100\ \%,\ \alpha^* = \frac{N_{m+k,\alpha}^{DC}}{N_{m+k}^{DC}} \cdot 100\ \%.$$

Таблица 3

Относительные показатели обнаружения ошибок P_m-кодами

Table 3

Relative error-detection rates by P_m-codes

m	k	γ	υ	σ	α	γ*	υ*	σ*	α*
4	3	0,098	25	0	75	1,476	27,5	17,5	55
5	3	0,147	20,833	12,5	66,667	1,52	16,734	18,952	64,314
6	3	0,171	19,643	16,071	64,286	1,541	13,045	18,403	68,552
7	3	0,183	17,604	17,5	64,896	1,552	10,052	17,003	72,945
8	4	0,023	11,719	36,823	51,458	0,389	5,818	15,806	78,376
9	4	0,024	10,711	17,817	71,472	0,39	4,502	15,266	80,232

На рис. 1, 2 показаны зависимости показателей σ, υ, α и σ*, υ*, α* от значения длины информационного вектора m. Из рисунков следует, что P_m-кодами не обнаруживается больше всего асимметричных ошибок. К примеру, при $m = 4…7$ (при $k = 3$) значение α превышает 64 %. При $m = 8$, когда у кода появляется еще один контрольный разряд, значение α резко падает примерно до 51 %, тогда как резко растет значение σ (от 17,5 % при $m = 7$ до 36,823 % при $m = 8$).

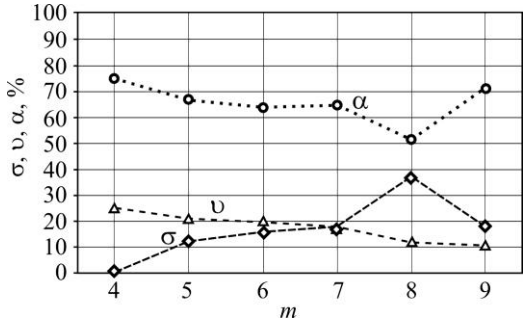


Рис. 1. Зависимости показателей σ, υ, α от значения *m*
Fig. 1. Dependences of the indicators σ, υ, α on the value of *m*

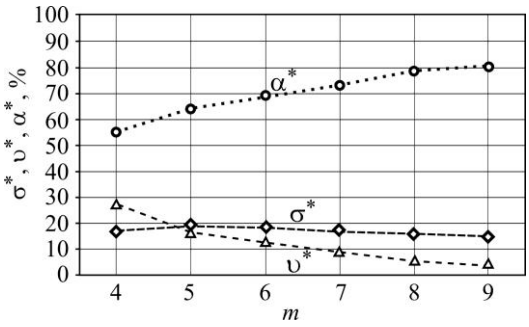


Рис. 2. Зависимости показателей σ*, υ*, α* от значения *m*
Fig. 2. Dependences of indicators σ*, υ*, α* on the value of *m*

Если сравнивать показатели обнаружения ошибок по видам во всех разрядах кодовых слов и только в информационных векторах, то можно отметить следующие тенденции. Значение α* постепенно с ростом *m* также увеличивается, для показателя α такая закономерность в монотонности изменения не наблюдается. Значения показателей обнаружения монотонных ошибок P_m-кодами υ и υ* с ростом значения *m* уменьшаются. Показатель σ* находится в диапазоне *m* = 15–20 %, тогда как значение σ сначала растет от 0 % при *m* = 4 до 36,823 % при *m* = 8, а затем падает.

В табл. 4, 5 представлены характеристики обнаружения P_m-кодами ошибок кратности *d*. Для каждого значения *m* и для каждой кратности *d* в табл. 4 приведено два числа: первое число – это число необнаруживаемых P_m-кодами ошибок в кодовых словах ($N^{DC}_{m+k,\,d}$), через косую черту записано число необнаруживаемых ошибок, возникающих только в информационных векторах ($N^{D}_{m,d}$). Знаком «–» отмечены те ячейки, для которых $d > m$. Другими словами, ошибка в информационном векторе данной кратности не может возникнуть. В табл. 5 даны значения $\varepsilon_d = \dfrac{N^{D}_{m,\,d}}{N^{DC}_{m+k,\,d}} \cdot 100\,\%$, показывающие, какую долю составляет число необнаруживаемых ошибок, возникающих только в информационных векторах, от числа необнаруживаемых ошибок, возникающих во всех разрядах кодовых слов. Из данных табл. 5 следует, что преимущественным видом ошибок кратности *d* являются ошибки, возникающие в разрядах и информационных, и контрольных векторов. При *d* = 3 и *d* = 4 число $N^{D}_{m,\,d}$ может достигать чуть менее 40 % от числа $N^{DC}_{m+k,\,d}$. При $d \geq 5$ показатели ε_d не достигают и 10 % для рассматриваемых значений *m*.

Исследования обнаружения ошибок P_m-кодами в области малой их кратности *d* показали, что при рассмотрении ошибок, возникающих во всех разрядах кодовых слов, а не только в информационных, P_m-кодами не обнаруживается даже небольшая доля двукратных ошибок (табл. 6). Это ошибки, связанные с искажением одного информационного и одного контрольного разрядов. В столбце $N_{m+k,\,2}$ приведены данные об общем числе ошибок кратности *d* = 2 в кодовых словах. Число необнаруживаемых P_m-кодами двукратных ошибок записано в столбце $N^{DC}_{m+k,\,2}$. Доля таких ошибок от общего возможного числа двукратных ошибок записана в последнем столбце. Значение показателя $\varphi^{DC}_{m+k,\,2}$ крайне мало и превышает 1 % только для случая *m* = 4.

Таблица 4

Число необнаруживаемых P_m-кодами ошибок кратности d

Table 4

Number of errors undetectable by P_m-codes with multiplicities d

m	k	Необнаруживаемые ошибки кратности d $N^{DC}_{m+k,\,d}$ / $N^{D}_{m,\,d}$									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4	3	32 / 0	96 / 16	48 / 0	32 / –	32 / –					
5	3	64 / 0	288 / 64	288 / 32	192 / 0	128 / –	32 / –				
6	3	128 / 0	896 / 256	1152 / 192	768 / 0	640 / 0	384 / –	64 / –			
7	3	384 / 0	2432 / 896	3712 / 896	3456 / 0	3200 / 0	2176 / 128	768 / –	128 / –		
8	4	512 / 0	3072 / 0	9728 / 3584	13312 / 0	12288 / 0	13312 / 0	8448 / 256	3072 / –	1536 / –	
9	4	1536 / 0	9216 / 2048	23552 / 7168	43008 / 4096	54272 / 0	53248 / 2048	41472 / 512	22528 / 0	9728 / –	3072 / –

Таблица 5

Значения показателя ε_d, %

Table 5

Values of indicator ε_d, %

m	k	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4	3	0	16,667	0	–	–					
5	3	0	22,222	11,111	0	–	–				
6	3	0	28,571	16,667	0	0	–	–			
7	3	0	36,842	24,138	0	0	5,882	–	–		
8	4	0	0	36,842	0	0	0	3,03	–	–	
9	4	0	22,222	30,435	9,524	0	3,846	1,235	0	–	–

Таблица 6

Характеристики обнаружения P_m-кодами ошибок кратности $d = 2$

Table 6

Characteristics of error-detection by P_m-codes with a multiplicity of $d = 2$

m	k	$N_{m+k,\,2}$	$N^{DC}_{m+k,\,2}$	$\varphi^{DC}_{m+k,\,2}$, %
4	3	2688	32	1,19
5	3	7168	64	0,893
6	3	18432	128	0,694
7	3	46080	384	0,833
8	4	270336	512	0,189
9	4	638976	1536	0,24

Исследования показывают, что P_m-коды по показателю обнаружения двукратных ошибок в кодовых словах похожи на модифицированные коды Хэмминга (W_m-коды), описанные в работах [18, 20, 25]. Более того, они сравнимы и по избыточности. В табл. 7 отражены данные о числе необнаруживаемых двукратных ошибок в кодовых словах P_m- и W_m- кодами, а также приведено значение отношения числа необнаруживаемых P_m- и W_m- кодами ошибок (показатель ζ_m, %). Рассматриваемые коды обнаруживают большее количество двукратных ошибок, чем сравниваемые с ними в табл. 7, за исключением случая $m = 7$, когда оба кода одинаково справляются с двукратными ошибками.

Таблица 7

Число необнаруживаемых P_m- и W_m- кодами двукратных ошибок

Table 7

Number of double errors undetectable by P_m- and W_m-codes

m	k	P_m-код	W_m-код	ζ_m, %
4	3	32	48	66,667
5	3	64	96	66,667
6	3	128	192	66,667
7	3	384	384	100
8	4	512	1024	50
9	4	1536	2048	75

В табл. 8, 9 внесены данные об обнаружении трех- и четырехкратных ошибок P_m-кодами. Данные об обнаружении ошибок в информационных векторах занесены в столбцы $N^D_{m,3}$ и $N^D_{m,4}$, о числе ошибок, которые возникают только в информационных и в контрольных разрядах кодовых слов, – в столбцы $N^{DC\backslash D}_{m+k,3}$ и $N^{DC\backslash D}_{m+k,4}$. Относительные показатели рассчитаны по аналогии с тем, как это сделано для двукратных ошибок. Отметим, что показатели обнаружения P_m-кодами трех- и четырехкратных ошибок составляют менее 2,2 %. При этом $\varphi^D_{m,3} < 1$ %, а $\varphi^D_{m,4} < 0{,}5$ %. P_m-коды достаточно эффективно идентифицируют ошибки в информационных векторах и в кодовых словах в целом: обнаруживается свыше 97 % ошибок.

Таблица 8

Характеристики обнаружения P_m-кодами ошибок кратности $d = 3$

Table 8

Characteristics of error-detection by P_m-codes with a multiplicity of $d = 3$

m	k	$N_{m+k,3}$	$N^{DC}_{m+k,3}$	$N^{D}_{m,3}$	$N^{DC\backslash D}_{m+k,3}$	$\varphi^{DC}_{m+k,3}$, %	$\varphi^{D}_{m,3}$, %	$\varphi^{DC\backslash D}_{m+k,3}$, %
4	3	4480	96	16	80	2,143	0,357	1,786
5	3	14336	288	64	224	2,009	0,446	1,563
6	3	43008	896	256	640	2,083	0,595	1,488
7	3	122880	2432	896	1536	1,979	0,729	1,25
8	4	901120	3072	0	3072	0,341	0	0,341
9	4	2342912	9216	2048	7168	0,393	0,087	0,306

Таблица 9

Характеристики обнаружения P_m-кодами ошибок кратности $d = 4$

Table 9

Characteristics of error-detection by P_m-codes with a multiplicity of $d = 4$

m	k	$N_{m+k,4}$	$N^{DC}_{m+k,4}$	$N^{D}_{m,4}$	$N^{DC\backslash D}_{m+k,4}$	$\varphi^{DC}_{m+k,4}$, %	$\varphi^{D}_{m,4}$, %	$\varphi^{DC\backslash D}_{m+k,4}$, %
4	3	4480	48	0	48	1,071	0	1,071
5	3	17920	288	32	256	1,607	0,179	1,429
6	3	64512	1152	192	960	1,786	0,298	1,488
7	3	215040	3712	896	2816	1,726	0,417	1,31
8	4	2027520	9728	3584	6144	0,48	0,177	0,303
9	4	5857280	23552	7168	16384	0,402	0,122	0,28

***P_m*-коды в эксперименте с тестовыми комбинационными схемами.** В эксперименте использованы системы рабочего диагностирования, схемы структур которых изображены на рис. 3. Это структуры организации СВК, реализуемые по методу логической коррекции сигналов.

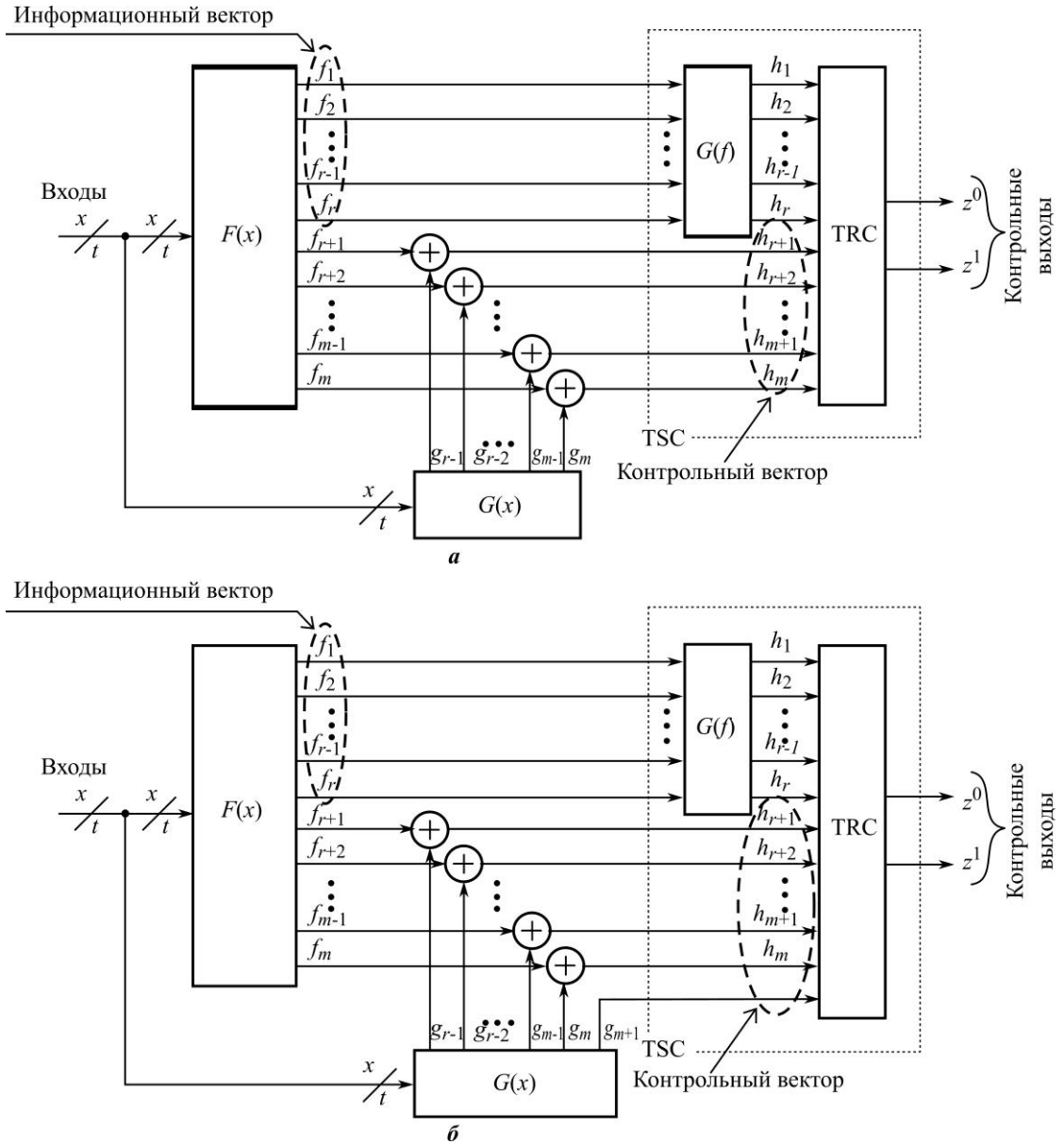


Рис. 3. Структурные схемы системы диагностирования методом логической коррекции с вычислением: *а* – всех контрольных разрядов с применением логической коррекции; *б* – младшего контрольного разряда без логической коррекции

Fig. 3. Structural schemes of the diagnostic system by the method of Boolean correction: *a* – a structure with the calculation of all check bits using Boolean correction; *b* – structure with lower check bit calculation without Boolean correction

В структуре на рис. 3, *а* объектом диагностирования является блок $F(x)$ с t входами и m выходами. Блок содержит СВК с тремя функциональными блоками: блок контрольной логики $G(x)$; каскад элементов коррекции – сумматоров по модулю $M = 2$ (элементов XOR); самопроверяемый тестер TSC (Totally Self-Checking Checker). Значения с рабочих функций $f_1, f_2, \ldots, f_r$ не преобразуются и поступают напрямую на входы TSC.

Данные функции вычисляют в СВК значения информационных разрядов. Значения с остальных рабочих функций $f_{r+1}, f_{r+2}, \ldots, f_m$ преобразуются с использованием элементов XOR в функции h_{r+1}, h_{r+2}, …, h_m, которые формируют значения контрольных разрядов P_m-кода. Преобразования осуществляются по формуле $h_i = f_i \oplus g_i$, $i = \overline{r+1, m}$, где g_i – контрольные функции, вычисляемые блоком $G(x)$. В TSC выделены два блока: кодер P_m-кода $G(f)$ и компаратор TRC (Two-Rail Checker). При исправной работе объекта диагностирования и СВК устанавливается равенство: $h_1 = h_{r+1}$, $h_2 = h_{r+2}$, …, $h_r = h_m$. Компаратор это равенство проверяет, формируя контрольный сигнал. Компаратор синтезируется с применением модулей сжатия парафазных сигналов [26]. Такие модули сжимают два парафазных сигнала в один. Поэтому значения функций h_{r+1}, h_{r+2}, …, h_m либо функций h_1, h_2, …, h_r должны предварительно инвертироваться. На выходах z^0 и z^1 при исправной работе всех элементов структуры присутствует сигнал <01> либо <10>. Нарушение его парафазности является сигналом ошибки. СВК для устройств и систем критического применения синтезируется полностью самопроверяемой относительно заданной модели неисправностей. Поэтому ошибки на выходах элементов и блоков структуры СВК должны быть обнаружены в процессе функционирования системы диагностирования. Ошибки на выходах объекта диагностирования $F(x)$ могут быть не обнаружены в СВК. В ходе исследований был поставлен эксперимент с тестовыми комбинационными схемами [27–29] и проанализированы характеристики обнаружения ошибок с применением P_m-кодов при действии одиночных константных неисправностей выходов внутренних логических элементов [30].

Отметим, что P_m-коды не могут быть построены для числа $m = 2^i + i$, $i \in \{2, 3, \ldots\}$ [20]. Это числа m = 6, 11, 20 и т. д. Для данных значений m может быть использован вариант структуры, показанный на рис. 3, *б*. Один контрольный разряд вычисляется напрямую блоком $G(x)$ без преобразований. Структуры, приведенные на рис. 3, являются модификациями структур, описанных в работах [21, 22] для использования равновесных кодов «1 из 3» и «1 из 4» и метода логической коррекции сигналов.

В ходе экспериментов рассматривали схемы из пакета LGSynth’89, которые заданы в базисе И-НЕ с логическими элементами от одного до четырех входов (формат *.netblif) [29]. В табл. 10, 11, а также на рис. 4 приведены экспериментальные результаты для четырех комбинационных схем. В таблицах для конкретной схемы в каждой ячейке представлены два числа: верхнее число – количество необнаруживаемых ошибок, нижнее – общее количество ошибок соответствующего вида и кратности. Знаком «–» отмечены ячейки, соответствующие неформируемым кратностям ошибок на выходах схем. В качестве относительных показателей на рис. 4 приведены только показатели обнаружения ошибок по их видам.

Таблица 10

Показатели обнаружения ошибок на выходах тестовых схем

Table 10

Error-detection rates at benchmarks outputs

Схема	Число выходов	Ошибки кратности d					Ошибки			Всего
		1	2	3	4	5	моно-тонные	симметрич-ные	асимметрич-ные	
x2	7	0	244	16	0	0	260	0	0	260
		16624	2428	544	96	16	19354	194	160	19708
f51m	8	0	4	12	0	–	8	0	8	16
		12169	781	56	2		12759	204	45	13008
cm42a	10	0	0	–	–	–	0	0	0	0
		270	8				271	7	0	278
pm1	13	0	4096	224	0	–	2104	2048	168	4320
		698112	37632	15872	6144		716384	26720	14656	757760

Таблица 11

Показатели обнаружения ошибок на выходах тестовых схем по видам и кратности *d*

Table 11

Error-detection rates at benchmarks outputs by types and multiplicity *d*

Схема	Число выхо-дов	Ошибки								
		монотонные					симметричные		асимметричные	
		1	2	3	4	5	2	4	3	4
x2	7	0	244	16	0	0	0	–	0	0
		16624	2234	392	88	16	194		152	8
f51m	8	0	4	4	0	–	0	–	8	0
		12169	577	12	1		204		44	1
cm42a	10	0	0	–	–	–	0	–	–	–
		270	1				7			
pm1	13	0	2048	56	0	–	2048	0	168	0
		698112	13312	4288	672		24320	2400	11584	3072

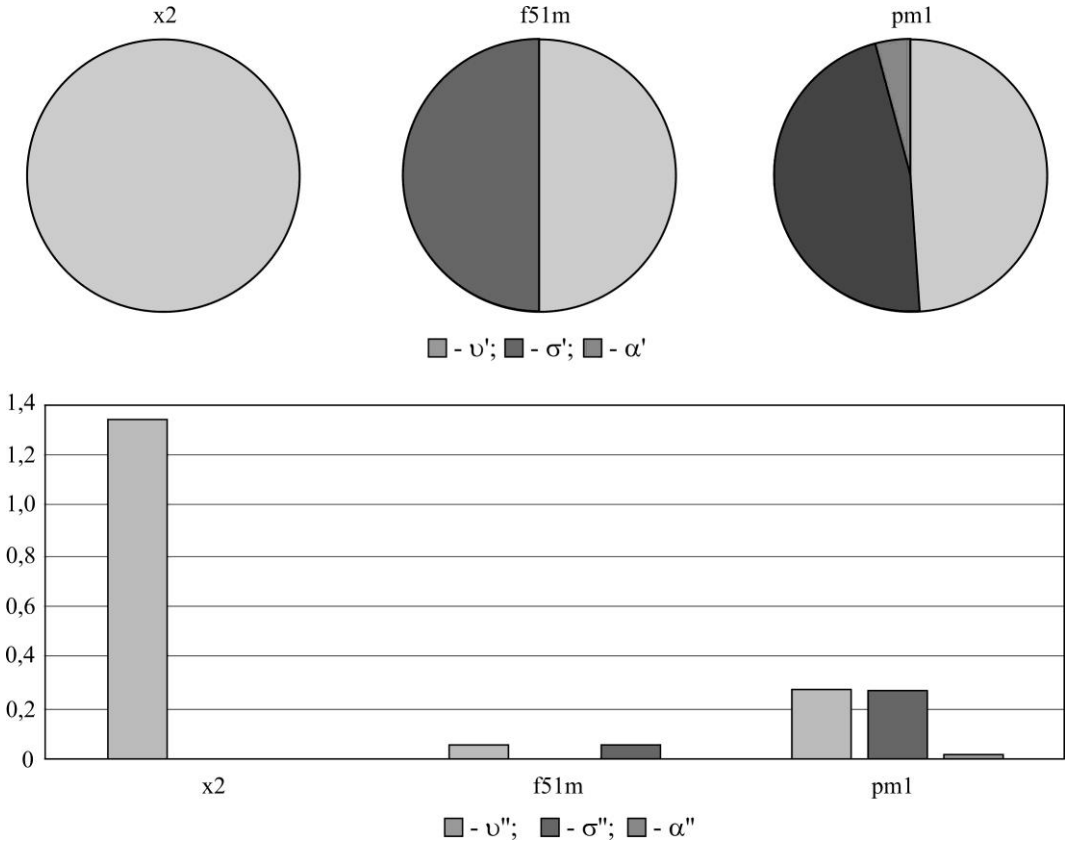


Рис. 4. Относительные показатели обнаружения ошибок на выходах тестовых схем по видам: круговые диаграммы – распределение необнаруживаемых ошибок по их видам; гистограмма – показатели обнаружения различных видов ошибок от общего числа ошибок на выходах схем

Fig. 4. Relative indicators of error detection at the outputs of benchmarks by types: pie charts – distribution of undetectable errors by their types; histogram – indicators of detection of various types of errors from the total number of errors at the outputs of the circuits

Анализ данных табл. 10, 11 и рис. 4 показал, что P_m-кодами обнаруживается существенная доля ошибок на выходах тестовых комбинационных схем. При этом максимальной является доля необнаруживаемых ошибок у схемы x2 – немногим более 1,3 %. Для других схем этот показатель значительно ниже: для pm1 – немногим менее 0,6 %, для f51m – немногим более 0,12 %. Из табл. 10, 11 следует, что P_m-кодами обнаруживается 100 % однократных ошибок и значительное количество двукратных ошибок (для схем x2 и pm1 – до 90 % от общего числа двукратных ошибок, для остальных схем – свыше 99 % двукратных ошибок). Применение специальных схемотехнических приемов по выделению подмножеств выходов объекта диагностирования для формирования значений информационных и контрольных разрядов [31, 32] позволит повысить данные показатели, однако даже при таких значениях они слишком высоки.

Заключение. Установленные в работе характеристики обнаружения ошибок P_m-кодами целесообразно учитывать при их использовании в задачах синтеза надежных и безопасных устройств автоматики и вычислительной техники. При этом наиболее эффективными в практических приложениях являются P_m-коды со значением $m < 10$. Ими обнаруживаются все двукратные ошибки в информационных векторах, но не обнаруживается около 1 % двукратных ошибок, связанных с искажениями одного информационного и одного контрольного разрядов. В практических приложениях следует физически разделять подсхемы формирования информационных и контрольных разрядов, что позволит значительно сократить число потенциально возможных необнаруживаемых ошибок.

Для устройств с $m \geq 10$ эффективным способом может быть организация контроля вычислений по группам выходов с применением P_m-кодов со значением $m = 4–9$. Пример подобного приложения для организации СВК логических устройств по традиционному методу без коррекции сигналов в СВК можно найти в работе [19]. Аналогичный подход может быть использован и при реализации СВК с логической коррекцией сигналов. При кодировании состояний синтезируемых устройств с памятью P_m-коды целесообразно использовать в том случае, когда число состояний не превышает $2^9 = 512$.

Представленная работа завершает цикл исследований характеристик обнаружения P_m-кодами ошибок в кодовых словах и расширяет теорию синтеза надежных и безопасных цифровых устройств на основе равномерных избыточных кодов.

Литература

1. ***Гаврилов М. А., Остиану В. М., Потехин А. И.*** Надежность дискретных систем // Итоги науки и техники. Сер.: Теория вероятностей. Математическая статистика. Теоретическая кибернетика. 1970. С. 7–104.

2. ***Гавзов Д. В., Сапожников В. В., Сапожников Вл. В.*** Методы обеспечения безопасности дискретных систем // Автомат. и телемех. 1994. № 8. С. 3–50.

3. ***Бочков К. А., Харлап С. Н., Сивко Б. В.*** Разработка отказоустойчивых систем на основе диверситетных аксиоматических базисов // Автоматика на транспорте. 2016. Т. 2. № 1. С. 47–64.

4. ***Гаврилов С. В., Гуров С. И., Жукова Т. Д., Рыжова Д. И.*** Применение теории кодирования для повышения помехозащищенности комбинационных схем // Информационные технологии. 2016. Т. 22. № 12. С. 931–937.

5. Using natural version redundancy of FPGA projects in area of critical applications / ***O. Drozd, V. Romankevich, M. Kuznietsov et al.*** // 2020 IEEE 11th International Conference on Dependable Systems, Services and Technologies (DESSERT). Kyiv: IEEE, 2020. P. 58–64. https://doi.org/10.1109/DESSERT50317.2020.9125050

6. ***Бестемьянов П. Ф.*** Методы обеспечения безопасности аппаратных средств микропроцессорных систем управления движением поездов // Электротехника. 2020. № 9. С. 2–8.

7. ***Сапожников Вл. В.*** Синтез систем управления движением поездов на железнодорожных станциях с исключением опасных отказов. М.: Наука, 2021. 229 с.

8. ***Lala P. K.*** Self-checking and fault-tolerant digital design. San Francisco, CA: Morgan Kaufmann, 2001. 216 p.

9. ***Fujiwara E.*** Code design for dependable systems: Theory and practical applications. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006. 720 p.

10. ***Согомонян Е. С., Слабаков Е. В.*** Самопроверяемые устройства и отказоустойчивые системы. М.: Радио и связь, 1989. 208 с.

11. ***Сапожников В. В., Сапожников Вл. В.*** Самопроверяемые дискретные устройства. СПб.: Энергоатомиздат, 1992. 224 с.

12. ***Piestrak S. J.*** Design of self-testing checkers for unidirectional error detecting codes. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995. 111 p.

13. ***Tshagharyan G., Harutyunyan G., Shoukourian S., Zorian Y.*** Experimental study on Hamming and Hsiao codes in the context of embedded applications // 2017 IEEE East-West Design & Test Symposium (EWDTS). Novi Sad: IEEE, 2017. P. 25–28. https://doi.org/10.1109/EWDTS.2017.8110065

14. ***Сапожников В. В., Сапожников Вл. В., Ефанов Д. В.*** Коды Хэмминга в системах функционального контроля логических устройств. СПб.: Наука, 2018. 151 с.

15. ***Stempkovsky A. L., Zhukova T. D., Telpukhov D. V., Gurov S. I.*** CICADA: a new tool to design circuits with correction and detection abilities // 2021 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). Kazan: IEEE, 2021. P. 1–5. https://doi.org/10.1109/SIBCON50419.2021.9438900

16. ***Göessel M., Ocheretny V., Sogomonyan E., Marienfeld D.*** New methods of concurrent checking. 1st ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008. 184 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8420-1

17. ***Сапожников В. В., Сапожников Вл. В., Ефанов Д. В.*** Коды с суммированием для систем технического диагностирования. Т. 1: Классические коды Бергера и их модификации. М.: Наука, 2020. 382 с.

18. ***Сапожников В. В., Сапожников Вл. В., Ефанов Д. В.*** Коды с суммированием для систем технического диагностирования. Т. 2: Взвешенные коды с суммированием. М.: Наука, 2021. 453 с.

19. ***Дмитриев В. В., Ефанов Д. В., Сапожников В. В., Сапожников Вл. В.*** Коды с суммированием с эффективным обнаружением двукратных ошибок для организации систем функционального контроля логических устройств // Автомат. и телемех. 2018. № 4. С. 105–122.

20. ***Ефанов Д. В., Пивоваров Д. В., Осадчий Г. В., Зуева М. В.*** Применение кодов с эффективным обнаружением ошибок в области малой кратности при синтезе схем встроенного контроля по методу логического дополнения // Информационные технологии. 2022. Т. 28. № 6. С. 283–293. https://doi.org/10.17587/it.28.283-293

21. ***Гессель М., Морозов А. В., Сапожников В. В., Сапожников Вл. В.*** Логическое дополнение – новый метод контроля комбинационных схем // Автомат. и телемех. 2003. № 1. С. 167–176.

22. ***Гессель М., Морозов А. В., Сапожников В. В., Сапожников Вл. В.*** Контроль комбинационных схем методом логического дополнения // Автомат. и телемех. 2005. № 8. С. 161–172.

23. ***Efanov D., Osadchy G., Zueva M.*** Special aspects of errors definition via sum codes within embedded control schemas being realized by means of Boolean complement method // 2021 11th IEEE International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications (IDAACS). Cracow: IEEE, 2021. Vol. 1. P. 424–431. https://doi.org/10.1109/IDAACS53288.2021.9660837

24. ***Hamming R. W.*** Error detecting and error correcting codes // The Bell System Technical Journal. 1950. Vol. 29. No. 2. P. 147–160. https://doi.org/10.1002/J.1538-7305.1950.TB00463.X

25. ***Сапожников В. В., Сапожников Вл. В., Ефанов Д. В.*** Взвешенный код с суммированием без операций переноса для задач технической диагностики дискретных систем // Изв. вузов. Приборостроение. 2018. Т. 61. № 4. С. 323–335. https://doi.org/10.17586/0021-3454-2018-61-4-323-335

26. Patent 3559167A US. Self-checking error checker for two-rail coded data / ***W. C. Carter, K. A. Duke, P. R. Schneider***; filed: 25.07.1968; publ. 26.01.1971. 10 p.

27. Sequential circuit design using synthesis and optimization / ***E. M. Sentovich, K. J. Singh, C. Moon et al.*** // Proceedings [of] 1992 IEEE International Conference on Computer Design: VLSI in Computers & Processors. Cambridge, MA: IEEE, 1992. P. 328–333. doi: https://doi.org/10.1109/ICCD.1992.276282

28. SIS: a system for sequential circuit synthesis: Tech. rep. No. UCB/ERL M92/41 / ***E. M. Sentovich, K. J. Singh, L. Lavagno et al.*** // EECS Department, University of California, Berkeley [Электронный ресурс]. 04.05.1992. URL: http://www2.eecs.berkeley.edu/Pubs/TechRpts/1992/2010.html (дата обращения: 02.12.2022).

29. Collection of digital design benchmarks // Digital Design & Dependability Research Group [Электронный ресурс]. URL: https://ddd.fit.cvut.cz/www/prj/Benchmarks/ (дата обращения: 02.12.2022).

30. ***Багхдади А. А. А., Хаханов В. И., Литвинова Е. И.*** Методы анализа и диагностирования цифровых устройств (аналитический обзор) // АСУ и приборы автоматики. 2014. Вып. 166. С. 59–74.

31. ***Ефанов Д. В., Зуева М. В.*** Логическое дополнение до модульных кодов с суммированием для синтеза схем встроенного контроля комбинационных устройств автоматики и вычислительной техники // Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем (МЭС). 2021. № 1. С. 52–60. https://doi.org/10.31114/2078-7707-2021-1-52-60

32. ***Efanov D., Osadchy G., Zueva M.*** Specifics of error detection with modular sum codes in concurrent error-detection circuits based on Boolean complement method // 2021 IEEE East-West Design & Test Symposium (EWDTS). Batumi: IEEE, 2021. P. 59–69. https://doi.org/10.1109/EWDTS52692.2021.9581036

Статья поступила в редакцию 06.09.2022 г.; одобрена после рецензирования 17.10.2022 г.; принята к публикации 29.11.2022 г.

Информация об авторах

Ефанов Дмитрий Викторович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры автоматики, телемеханики и связи на железнодорожном транспорте Института транспортной техники и систем управления Российского университета транспорта (Россия, 127994, г. Москва, ул. Образцова, 9, стр. 9), TrES-4b@yandex.ru

Зуева Марина Владимировна – программист-аналитик ООО «ИБС Санкт-Петербург» (Россия, 190000, г. Санкт-Петербург, ул. Английская набережная, 70), marina-seo-media@yandex.ru

References

1. Gavrilov M. A., Ostianu V. M., Potekhin A. I. Reliability of discrete systems. *Itogi nauki i tekhniki. Ser. Teoriya veroyatnostey. Matematicheskaya statistika. Teoreticheskaya kibernetika,* 1970, pp. 7–104. (In Russian).

2. Gavzov D. V., Sapozhnikov V. V., Sapozhnikov Vl. V. Security methods in discrete systems. *Avtomat. i telemekh. = Autom. Remote Control,* 1994, no. 8, pp 3–50. (In Russian).

3. Bochkov K. A., Kharlap S. N., Sivko B. V. Design of axiomatic based fault-tolerant systems. *Avtomatika na transporte = Transport Automation Research,* 2016, vol. 2, no. 1, pp. 47–64. (In Russian).

4. Gavrilov S. V., Gurov S. I., Zhukova T. D., Ryzhova D. I. Application of coding theory to improve the noise immunity of combinational circuits. *Informatsionnyye tekhnologii = Information Technologies,* 2016, vol. 22, no. 12, pp. 931–937. (In Russian).

5. Drozd O., Romankevich V., Kuznietsov M., Drozd M., Martynyuk O. Using natural version redundancy of FPGA projects in area of critical applications. *2020 IEEE 11th International Conference on Dependable Systems, Services and Technologies (DESSERT).* Kyiv, IEEE, 2020, pp. 58–64. https://doi.org/10.1109/DESSERT50317.2020.9125050

6. Bestemyanov P. F. Methods for ensuring the safety of hardware of microprocessor-based train control systems. *Elektrotekhnika,* 2020, no. 9, pp. 2–8. (In Russian).

7. Sapozhnikov Vl. V. *Synthesis of train control systems at railway stations with exclusion of dangerous failures.* Moscow, Nauka Publ., 2021. 229 p. (In Russian).

8. Lala P. K. *Self-checking and fault-tolerant digital design.* San Francisco, CA, Morgan Kaufmann, 2001. 216 p.

9. Fujiwara E. *Code design for dependable systems: Theory and practical applications*. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, 2006. 720 p.

10. Sogomonyan E. S., Slabakov E. V. *Self-checking devices and fault-tolerant systems.* Moscow, Radio i Svyaz' Publ., 1989. 208 p. (In Russian).

11. Sapozhnikov V. V., Sapozhnikov Vl. V. *Self-checking discrete devices.* St. Petersburg, Energoatomizdat Publ., 1992. 224 p. (In Russian).

12. Piestrak S. J. *Design of self-testing checkers for unidirectional error detecting codes.* Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995. 111 p.

13. Tshagharyan G., Harutyunyan G., Shoukourian S., Zorian Y. Experimental study on Hamming and Hsiao codes in the context of embedded applications. *2017 IEEE East-West Design & Test Symposium (EWDTS).* Novi Sad, IEEE, 2017, pp. 25–28. https://doi.org/10.1109/EWDTS.2017.8110065

14. Sapozhnikov V. V., Sapozhnikov Vl. V., Efanov D. V. *Hamming codes in concurrent error detection systems of logic devices.* St. Petersburg, Nauka Publ., 2018. 151 p. (In Russian).

15. Stempkovsky A. L., Zhukova T. D., Telpukhov D. V., Gurov S. I. CICADA: a new tool to design circuits with correction and detection abilities. *2021 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON).* Kazan, IEEE, 2021, pp. 1–5. https://doi.org/10.1109/SIBCON50419.2021.9438900

16. Göessel M., Ocheretny V., Sogomonyan E., Marienfeld D. *New methods of concurrent checking.* 1st ed. Dordrecht, Springer Netherlands, 2008. 184 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8420-1

17. Sapozhnikov V. V., Sapozhnikov Vl. V., Efanov D. V. *Sum codes for technical diagnostics systems, vol. 1: Classical Berger codes and their modifications.* Moscow, Nauka Publ., 2020. 382 p. (In Russian).

18. Sapozhnikov V. V., Sapozhnikov Vl. V., Efanov D. V. *Sum codes for technical diagnostics systems, vol. 2: Weight-based sum codes.* Moscow, Nauka Publ., 2021. 453 p. (In Russian).

19. Dmitriev V. V., Efanov D. V., Sapozhnikov V. V., Sapozhnikov Vl. V. Sum codes with efficient detection of twofold errors for organization of concurrent error detection systems of logical devices. *Autom. Remote Control,* 2018, vol. 79, iss. 4, pp. 665–678. https://doi.org/10.1134/S0005117918040082

20. Efanov D. V., Pivovarov D. V., Osadchiy G. V., Zueva M. V. Application of codes with low multiplicity errors efficient detection for the concurrent error-detection circuit synthesis by the Boolean complement method. *Informatsionnyye tekhnologii = Information Technologies,* 2022, vol. 28, no. 6, pp. 283–293. (In Russian). https://doi.org/10.17587/it.28.283-293

21. Gessel M., Morozov A. V., Sapozhnikov V. V., Sapozhnikov Vl. V. Logic complement, a new method of checking the combinational circuits. *Autom. Remote Control,* 2003, vol. 64, iss. 1, pp. 153–161. https://doi.org/10.1023/A:1021884727370

22. Goessel M., Morozov A. V., Sapozhnikov V. V., Sapozhnikov Vl. V. Checking combinational circuits by the method of logic complement. *Autom. Remote Control,* 2005, vol. 66, iss. 8, pp. 1336–1346. https://doi.org/10.1007/s10513-005-0174-2

23. Efanov D., Osadchy G., Zueva M. Special aspects of errors definition via sum codes within embedded control schemas being realized by means of Boolean complement method. *2011 11th IEEE International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications (IDAACS).* Cracow, IEEE, 2021, vol. 1, pp. 424–431. https://doi.org/10.1109/IDAACS53288.2021.9660837

24. Hamming R. W. Error detecting and error correcting codes. *The Bell System Technical Journal,* 1950, vol. 29, no. 2, pp. 147–160. https://doi.org/10.1002/J.1538-7305.1950.TB00463.X

25. Sapozhnikov V. V., Sapozhnikov Vl. V., Efanov D. V. Weighted code with summation without carries for solving the problems of technical diagnostics of discrete systems. *Izv. vuzov. Priborostroyeniye = Journal of Instrument Engineering,* 2018, vol. 61, iss. 4, pp. 323–335. (In Russian). https://doi.org/10.17586/0021-3454-2018-61-4-323-335

26. Carter W. C., Duke K. A., Schneider P. R. *Self-checking error checker for two-rail coded data.* Patent US 3559167A United States, filed 25.07.1968, publ. 26.01.1971. 10 p.

27. Sentovich E. M., Singh K. J., Moon C., Savoj H., Brayton R. K., Sangiovanni-Vincentelli A. Sequential circuit design using synthesis and optimization. *Proceedings [of] 1992 IEEE International Conference on Computer Design: VLSI in Computers & Processors.* Cambridge, MA, IEEE, 1992, pp. 328–333. https://doi.org/10.1109/ICCD.1992.276282

28. Sentovich E. M., Singh K. J., Lavagno L., Moon C., Murgai R., Saldanha A., Savoj H., Stephan P. R., Brayton R. K., Sangiovanni-Vincentelli A. SIS: a system for sequential circuit synthesis, tech. rep. no. M92/41. *EECS Department, University of California, Berkeley.* 4 May 1992. Available at: http://www2.eecs.berkeley.edu/Pubs/TechRpts/1992/2010.html (accessed: 02.12.2022).

29. Collection of digital design benchmarks. *Digital Design & Dependability Research Group.* Available at: https://ddd.fit.cvut.cz/www/prj/Benchmarks/ (accessed: 02.12.2022).

30. Baghdadi A. A. A., Hahanov V. I., Litvinova E. I. Methods of analysis and diagnostics of digital devices (analytical review). *ASU i pribory avtomatiki = Management Information Systems and Devices,* 2014, iss. 166, pp. 59–74. (In Russian).

31. Efanov D. V., Zueva M. V. Boolean complement to modular sum codes for the concurrent error-detection systems synthesis for combinational devices of automation and computer technology. *Problemy razrabotki perspektivnykh mikro- i nanoelektronnykh sistem (MES) = Problems of Advanced Micro- and Nanoelectronic Systems Development (MES),* 2021, no. 1, pp. 52–60. (In Russian). https://doi.org/10.31114/2078-7707-2021-1-52-60

32. Efanov D., Osadchy G., Zueva M. Specifics of error detection with modular sum codes in concurrent error-detection circuits based on Boolean complement method. *2021 IEEE East-West Design & Test Symposium (EWDTS).* Batumi, IEEE, 2021, pp. 59–69. https://doi.org/10.1109/EWDTS52692.2021.9581036

The article was submitted 06.09.2022; approved after reviewing 17.10.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Dmitry V. Efanov – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., Prof. of the Automation, Remote Control and Communications on Railway Transport Department, Institute of Transport Technology and Control Systems, Russian University of Transport (Russia, 127994, Moscow, Obraztsov st., 9, bld.9), TrES-4b@yandex.ru

Marina V. Zueva – Programmer-Analyst, "IBS Saint Petersburg" LLC (Russia, 190000, Saint Petersburg, Angliiskaya naberezhnaya st., 70), marina-seo-media@yandex.ru

Вниманию читателей журнала
«Известия высших учебных заведений. Электроника»

Подписку на печатную версию журнала можно оформить:

- **по каталогу** «Периодические издания. Газеты и журналы» ООО «Урал-Пресс Округ». Подписной индекс 47570
- **по объединенному каталогу** «Пресса России» ООО «Агентство «Книга-Сервис». Подписной индекс 38934
- **через Агентство** «ПРЕССИНФОРМ»: http://presskiosk.ru/categories
- **через редакцию** – с любого номера и до конца года

Подписку на электронную версию журнала можно оформить на сайтах:

- **Научной электронной библиотеки:** www.elibrary.ru
- **ООО «Агентство «Книга-Сервис»:** www.rucont.ru; www.akc.ru; www.pressa-rf.ru
- **ООО «Урал-Пресс Округ»:** www.delpress.ru
- **ООО «ИВИС»:** www.ivis.ru

Научная статья
УДК 004.932.2:519.688
doi:10.24151/1561-5405-2023-28-1-129-139

Алгоритм выделения объектов на изображениях на основе слияния суперпикселей

А. В. Сотников[1,2], Е. А. Шипатов[1], А. В. Шипатов[1,2]

[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия
[2]АО «Зеленоградский инновационно-технологический центр», г. Москва, Россия

100av@olvs.miee.ru

Аннотация. В большинстве существующих систем сопровождения объектов на видеоизображениях применяется автоматическое выделение областей интереса с помощью детектора, который работает с предварительно построенной моделью искомого объекта, принадлежащего некоторому заранее известному множеству классов. Такой подход существенно ограничивает область применения системы автоматического сопровождения. В работе решена задача полуавтоматического выделения объектов на изображениях. Показана возможность реализации безмодельного подхода к выделению объекта с помощью методов низкоуровневой сегментации изображений. Проанализированы недостатки основных методов сегментации, ограничивающие их применение в алгоритме автоматического сопровождения объектов в системе обработки потокового видео для беспилотных летательных аппаратов. Предложен алгоритм выделения объекта на изображении методом слияния суперпикселей. Приведены результаты тестирования рассмотренного алгоритма на реальных и синтезированных изображениях. Экспериментальные исследования показали возможность применения предложенного алгоритма в составе программного обеспечения системы автоматического сопровождения объектов на видеоизображениях.

Ключевые слова: автоматическое сопровождение, выделение объекта, сегментация изображений

Для цитирования: Сотников А. В., Шипатов Е. А., Шипатов А. В. Алгоритм выделения объектов на изображениях на основе слияния суперпикселей // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 129–139. https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-1-129-139

© А. В. Сотников, Е. А. Шипатов, А. В. Шипатов, 2023

Original article

An algorithm for object extraction in images based on superpixel fusion

***A. V. Sotnikov*[1,2], *E. A. Shipatov*[1], *A. V. Shipatov*[1,2]**

[1]*National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia*
[2]*"Zelenograd Innovation and Technology Center" JSC, Moscow, Russia*

100av@olvs.miee.ru

Abstract. In most existing video tracking systems, automatic region of interest extraction is used, utilizing a detector that works with a prebuilt model of the desired object belonging to some pre-known set of classes. This approach significantly limits applicability of the automatic tracking system. In this work, the problem of semi-automatic object extraction for visual scene images has been solved. The possibility of implementation of a model-free approach to object extraction using low-level image segmentation methods was demonstrated. The analysis of drawbacks of the basic methods for image segmentation limiting their application in the developed automatic tracking algorithm of the video stream processing system for unmanned aerial vehicles was conducted. The algorithm for extracting an object in the image by superpixel fusion is proposed. The testing results with real and synthetic images for the proposed algorithm are presented. Experimental studies have shown the possibility to apply the proposed algorithm as part of automatic video tracking system software.

Keywords: automatic tracking, object extraction, image segmentation

For citation: Sotnikov A. V., Shipatov E. A., Shipatov A. V. An algorithm for object extraction in images based on superpixel fusion. *Proc. Univ. Electronics*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 129–139. https://doi.org/ 10.24151/1561-5405-2023-28-1-129-139

Введение. Алгоритмы автоматического сопровождения объектов на видеоизображениях широко применяются в бортовых системах управления различных беспилотных летательных аппаратов (БПЛА). В работе алгоритма сопровождения можно выделить два основных этапа: захват объекта – фиксация начального образа объекта путем его локализации (выделения) в пределах некоторого окна (рамки захвата); автоматическое сопровождение выделенного объекта по команде оператора. Объект в широком смысле определяется как любая область изображения, представляющая интерес для наблюдателя. При таком определении необходимо различать локализованный объект и участок местности. В настоящей работе при использовании понятия объекта имеется в виду локализованный объект, т. е. область изображения, в которой распределение визуальных характеристик (яркости, цвета, текстуры) отличается от распределения тех же признаков в остальной части кадра (фоне). Благодаря этому свойству множество пикселей, составляющих объект, воспринимается наблюдателем как целое и позволяет отделить его от фона.

Реализация захвата объекта сопровождения может быть выполнена одним из трех способов.

Автоматический захват. Оператор принимает решение по выбору на автосопровождение одного из множества отмеченных маркерами потенциальных объектов, выделенных системой, выполняющей непрерывный поиск с обнаружением областей интереса. В данном случае алгоритм детектора использует предварительно построенную модель искомого объекта, который либо принадлежит конкретному классу или множеству классов, известному заранее, либо имеет свойства, благодаря которым детектор сможет локализовать их на видеоизображении (контрастные объекты, объекты, имеющие определенную форму, цвет, текстуру, подвижные объекты и т. д.). При таком подходе область применения системы автоматического сопровождения существенно ограничена. Также довольно часто объекты на изображениях сильно зашумлены, имеют слабый контраст, частичное перекрытие фоном, что актуально при обработке реальных видеоизображений с камер, установленных на БПЛА. Нередки случаи, когда невозможно идентифицировать объекты, принадлежащие одной из известных алгоритму категорий, поскольку не всегда удается выявить набор устойчивых признаков, необходимых для распознавания объектов, образы которых могут существенно изменяться от кадра к кадру.

Полуавтоматический захват. Оператор наводит курсор, центр которого является центром рамки захвата, в любую точку объекта интереса. Параметры объекта (положение на изображении и размеры), находящегося под курсором, определяются алгоритмом детектора. Далее система переходит к автосопровождению указанного объекта.

Полуавтоматический способ захвата объекта наиболее удобен для оператора ввиду гибкости и универсальности. Данный подход позволяет расширить область применения алгоритмов сопровождения вследствие увеличения количества классов сопровождаемых объектов, предоставляя оператору больше свободы при работе с системой управления по видеоизображению. Система с полуавтоматическим захватом позволяет при решении задачи выделения областей интереса в кадре видеопоследовательности реализовать так называемый безмодельный подход, в котором объект сопровождения заранее неизвестен либо имеется минимальное количество априорной информации об объекте.

Ручной захват. Оператор выбирает область изображения для сопровождения, задавая размер рамки захвата, после чего алгоритм начинает сопровождение выделенной области по его команде. При ручном захвате скорость работы оператора с системой автоматического сопровождения значительно снижается. Кроме того, повышается уровень его утомляемости и вероятность ошибки при выборе объекта сопровождения.

В настоящей работе предлагается алгоритм выделения объекта на изображении методом слияния суперпикселей. Представленный алгоритм может быть использован для решения задачи полуавтоматического захвата объектов сопровождения в программном комплексе обработки потокового видео для БПЛА мониторинга экологической ситуации.

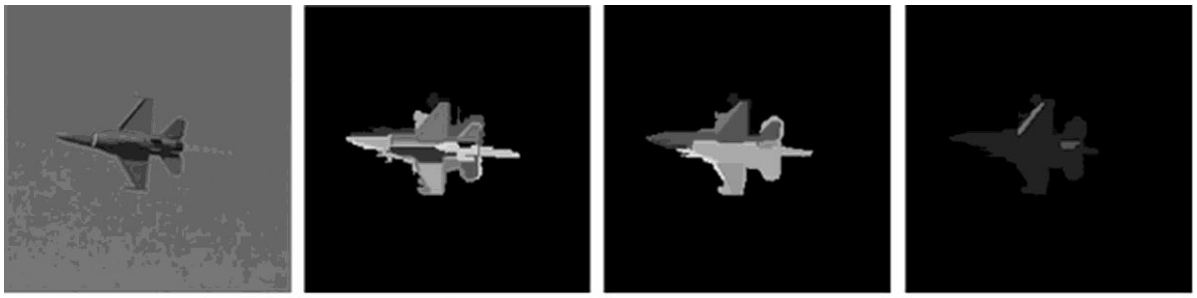
Безмодельные методы выделения объектов на изображениях. В результате работы алгоритма выделения объекта кадр видеопоследовательности разбивается на две непересекающиеся области: участок изображения, занимаемый объектом, и область фона. Поскольку суть сегментации состоит в разбиении изображения на несколько областей (сегментов) по какому-либо критерию, задача выделения объекта может быть сведена к частному случаю проблемы сегментации изображения. Классические алгоритмы сегментации относятся к низкоуровневым методам обработки изображений, поскольку выполняют разбиение на сегменты только на основе анализа распределения локальных атрибутов изображения, таких как яркость и цвет. Методы низкоуровневой сегментации не требуют предварительных знаний об объекте, представленных в виде

его модели, поэтому могут быть использованы при реализации безмодельного подхода к выделению объекта.

Для описания области, занимаемой объектом, можно рассматривать как все множество пикселей, составляющих объект, так и его границу (контур). Поэтому задача сегментации изображения сопряжена с двойственной ей задачей выделения границ, так как границы объектов и сегментов, полученных в результате разбиения, как правило, совпадают. Эффективным методом выделения объектов на изображении является метод активных контуров. Алгоритм на основе вариационного геометрического метода активных контуров, предложенного в работе [1], успешно применен для инициализации алгоритма слежения в разработанной системе автоматического сопровождения объектов на видеоизображениях. Однако в ходе испытаний данного алгоритма выявлен ряд недостатков. Во-первых, эволюция неявно заданного контура требует расчета характеристической функции во всей области объекта на каждой итерации, что даже при исключении вычислительно дорогой процедуры реинициализации существенно снижает производительность алгоритма захвата по мере увеличения размеров выделяемого объекта. При этом быстрый захват объекта (десятые доли секунды) – одно из принципиальных требований, предъявляемых к современным системам автоматического сопровождения. Во-вторых, результат работы данного алгоритма в значительной степени зависит от выбора одного из его параметров (коэффициента v в энергетическом функционале), который определяет направление и скорость движения контура, представленного линией нулевого уровня характеристической функции. В работе [1] значение указанного параметра определялось экспериментально, а критерием останова являлось условие малости изменения активного контура, который мог либо перейти границу объекта, либо не дойти до нее, в зависимости от величины коэффициента v и начального положения контура. Настройка параметра v для достижения наилучших результатов сегментации оказалась достаточно нетривиальной задачей.

Сегментация также может осуществляться в результате объединения пикселей изображения в связные области. В процессе сегментации отдельные пиксели изображения, имеющие сходство по заданному критерию, группируются в относительно однородные сегменты. К наиболее известным методам сегментации, в которых реализован данный подход, относятся следующие: методы, основанные на кластеризации (кластеризация методом сдвига среднего [2], метод k-средних и его усовершенствованная версия – k-средних++ [3]); методы разрастания областей [4]; метод водораздела [5]; методы теории графов (методы поиска минимального разреза графа: нормализованные разрезы графов [6], сегментация на основе минимального остовного дерева [7]). Общая проблема перечисленных методов – необходимость настройки параметров алгоритма, от которых зависит результат сегментации. Так, в эффективном и широко применяемом на практике методе сегментации на основе минимального остовного дерева изменение параметра масштаба наблюдения в предикате сравнения областей приводит к различным вариантам разбиения одного и того же изображения. Полученные сегменты часто не соответствуют границам объектов, захватывая участки фона либо, наоборот, выделяя только часть объекта (рис. 1).

Для решения описанной проблемы могут применяться иерархические методы сегментации. Одно и то же изображение может быть разбито на сегменты с разной степенью детализации. Это позволяет рассматривать иерархию разбиений, в которой сегменты на более высоком уровне, соответствующем «грубому» разбиению, получены в результате слияния областей, сформированных на более низком уровне сегментации, представляющем собой «точное» разбиение. В работе [8] для исходного изображения с

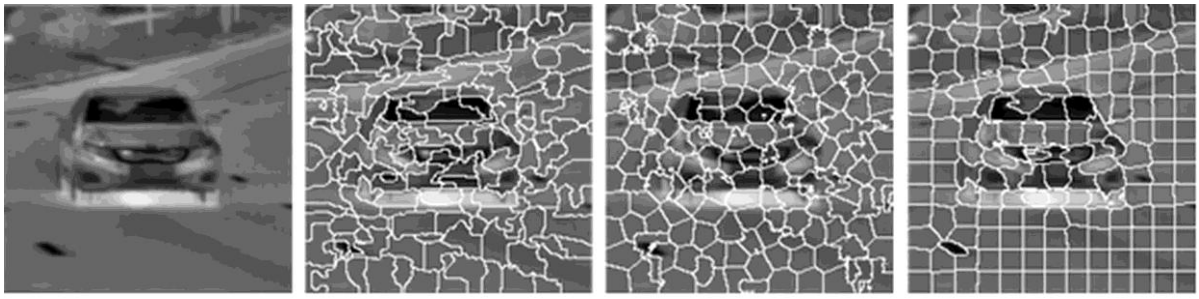


а *б* *в* *г*

Рис. 1. Результаты сегментации на основе минимального остовного дерева [7] исходного изображения (*а*) при различных значениях масштаба наблюдения *K*: *б* – 100; *в* – 300; *г* – 500
Fig. 1. Segmentation results of the original image (*a*) with different values of the observation scale *K* in the segmentation method based on the minimum spanning tree [7]: *b* – 100; *c* – 300; *d* – 500

применением сегментации на основе минимального остовного дерева строится множество разбиений, выполненных с разными масштабами наблюдения. В результате образуется набор вложенных сегментаций, в котором области, полученные при меньшем масштабе, включены в области, соответствующие большему масштабу наблюдения. Из-за нарушения принципа вложенности сегментов при изменении масштаба метод сегментации на основе минимального остовного дерева [7] в исходном виде неприменим для построения иерархии разбиений. Поэтому в работе [8] используются более сложный критерий слияния областей и анализ в пространстве масштабов разбиений для выбора оптимального масштаба, вследствие чего быстродействие алгоритма значительно снижается. На среднем по производительности персональном компьютере время выполнения алгоритма составляет 2,7 с для изображения с разрешением 480 × 320 пикселей, что исключает возможность его применения для реализации функции захвата объектов в реальных системах автоматического сопровождения. Также может выполняться подробное начальное разбиение с последующим анализом полученных областей и объединение похожих сегментов для выделения объектов.

Алгоритм выделения объекта. В предложенном алгоритме выделения объекта используется метод, основанный на анализе областей, полученных в результате пересегментации, т. е. разбиения исходного изображения на множество мелких фрагментов – суперпикселей – с практически равномерным распределением визуальных признаков внутри них. Суперпиксели достаточно малы, поэтому реальные сегменты изображения, т. е. относительно однородные области, воспринимаемые как один объект, как правило, состоят из нескольких суперпикселей. Для разбиения изображения на суперпиксели может быть использован один из перечисленных методов низкоуровневой сегментации с параметрами, настроенными на получение максимальной степени детализации. Для иерархических методов это нижний уровень иерархии разбиений. Существует специальный класс алгоритмов сегментации, позволяющих получить суперпиксели, которые имеют три значимых свойства: компактность, однородность и соответствие их границ границам объектов на изображении. К известным методам данной категории относятся алгоритмы SLIC (Simple Linear Iterative Clustering), SEEDS (Superpixels Extracted via Energy-Driven Sampling) и LSC (Linear Spectral Clustering). Пример разбиения изображения на суперпиксели различными методами приведен на рис. 2.



а *б* *в* *г*

Рис. 2. Пример сегментации исходного изображения (*а*) различными методами выделения суперпикселей: *б* – SEEDS; *в* – SLIC; *г* – LSC

Fig. 2. Example of the original image (*a*) partitioning using different methods for superpixel segmentation: *b* – SEEDS; *c* – SLIC; *d* – LSC

В последнее время широкое распространение получили нейросетевые алгоритмы обработки изображений. В частности, для решения многих задач в области компьютерного зрения успешно применяют сверточные нейронные сети. Однако работ по использованию нейронных сетей для поиска суперпикселей не так много. Это объясняется тем, что стандартная операция свертки определена на регулярной сетке и становится неэффективной при работе с суперпикселями. Несмотря на некоторые попытки адаптации архитектур нейросетей для выделения суперпикселей [9], выполнение свертки на нерегулярной структуре остается сложной задачей. В работе [10] обученная глубокая нейронная сеть применяется для извлечения локальных признаков пикселей изображения, которые затем кластеризуются методом *k*-средних. В методе, предложенном в [11], данный подход получил развитие: принадлежность пикселя к определенному суперпикселю предсказывается нейронной сетью напрямую по входному изображению, минуя этап кластеризации. Такой алгоритм позволяет ускорить процесс построения ассоциативной карты пиксель / суперпиксель. Современные нейросетевые методы разбиения изображений на суперпиксели характеризуются большими затратами вычислительных ресурсов и не применяются в системах автоматического сопровождения, работающих в реальном масштабе времени.

В настоящей работе используется алгоритм LSC [12], так как он характеризуется высоким качеством сегментации, вычислительной эффективностью и использованием глобальной информации. Алгоритм позволяет корректно выделять области с множеством локальных изменений интенсивности, что присуще зашумленным изображениям и областям с ярко выраженной текстурой.

Для выделения объекта необходимо найти все принадлежащие ему суперпиксели и объединить их в один сегмент. Объединяемые сегменты должны иметь определенное сходство и отличаться от фоновых областей. В предложенном алгоритме степень близости суперпикселей определяли на основе расстояния между гистограммами распределения яркости или цвета внутри сегментов. Гистограмма – глобальная характеристика участка изображения, устойчивая к шумам и небольшим колебаниям яркости и цвета. Для сравнения гистограмм можно применять различные статистические метрики, например евклидово расстояние и коэффициент Бхаттачария. В настоящей работе применена следующая метрика [13]:

$$d(H_1, H_2) = \sqrt{1 - \rho(H_1, H_2)}\,. \qquad (1)$$

Здесь коэффициент Бхаттачария, позволяющий определить степень близости двух распределений, представленных нормализованными гистограммами H_1 и H_2 с частотами h_1^i и h_2^i соответственно для *i*-го интервала, имеет вид

$$\rho(H_1, H_2) = \sum_{i=1}^{N} \sqrt{h_1^i h_2^i}\ . \qquad (2)$$

Выражение (2) имеет простую геометрическую интерпретацию: это скалярное произведение векторов $\left(\sqrt{h_1^1}, \ldots, \sqrt{h_1^N}\right)$ и $\left(\sqrt{h_2^1}, \ldots, \sqrt{h_2^N}\right)$, которое с учетом того, что $\sum_{i=1}^{N} h_j^i = 1$, j = 1, 2, равно косинусу угла между ними. Таким образом, для близких распределений угол между векторами частот близок к 0, а его косинус – к 1, что соответствует минимальному расстоянию (1) между гистограммами ($d(H_1, H_2) = 0$).

Наиболее простым способом получения условия для объединения суперпикселей на основе сравнения гистограмм является использование глобального порога расстояния между гистограммами. Порог может быть как фиксированным, что требует его ручной настройки, так и адаптивным.

Экспериментально установлено, что применение порогового критерия слияния суперпикселей не позволяет провести качественное выделение объекта, так как приводит к большим ошибкам сегментации. В связи с этим разработан метод наращивания областей последовательным включением наиболее похожих суперпикселей. При определении критерия слияния суперпикселей условие малости расстояния между нормализованными гистограммами дополнено проверкой наличия границы между двумя областями по правилу, предложенному в [7]:

$$D(C_1, C_2) = \begin{cases} 1, & \text{если } \mathrm{Dif}(C_1, C_2) > \min(\mathrm{Int}(C_1), \mathrm{Int}(C_2)), \\ 0, & \text{если иначе,} \end{cases} \qquad (3)$$

где $D(C_1, C_2)$ – решение о наличии границы между областями C_1 и C_2; $\mathrm{Dif}(C_1, C_2)$ – внешнее расстояние, т. е. минимальное расстояние между пикселями, принадлежащими C_1 и C_2; $\mathrm{Int}(C_1)$, $\mathrm{Int}(C_2)$ – внутренние расстояния, определяемые как максимальные расстояния между пикселями внутри областей C_1 и C_2 соответственно.

Под расстоянием между пикселями понимается евклидово расстояние в цветовом пространстве для цветных изображений либо абсолютная разность интенсивностей для изображений в градациях серого. Проверка условия (3) означает, что если внешнее расстояние между областями C_1 и C_2 больше внутреннего расстояния хотя бы для одной из этих областей, то это свидетельствует о наличии границы между ними. Если условие (3) не выполняется, принимается решение о слиянии областей C_1 и C_2. Предикат наличия границы (3) имеет ряд преимуществ: простота вычисления, адаптивность к локальным особенностям изображения, возможность корректного сравнения областей с неравномерным распределением яркости и цвета.

Приведем алгоритм выделения объекта на основе предложенного подхода.

Шаг 1. Выделить начальный сегмент, совпадающий с центральным суперпикселем, который соответствует указанной оператором точке на изображении.

Шаг 2. Для начального сегмента рассмотреть соседние с ним суперпиксели, среди которых выбрать ближайшего соседа на основе расстояния между гистограммами.

Шаг 3. Для выбранного ближайшего соседа и начального сегмента вычислить условие (3). При невыполнении условия $D(C_1, C_2) = 0$ происходит слияние областей, т. е. начальный сегмент расширяется за счет ближайшего соседа. В этом случае выполнить переход к шагу 4, иначе – завершить работу.

Шаг 4. Если размер сегмента превысил максимальный размер объекта, завершить работу, иначе – перейти к шагу 2.

Необходимо отметить, что постепенное разрастание области объекта за счет слияния соседних суперпикселей позволяет неявно использовать критерий пространственной близости при поиске похожих сегментов.

Результаты и их обсуждение. Для оценки предложенного алгоритма выделения объекта проведено экспериментальное исследование его работы на реальных и синтезированных изображениях. Результаты тестирования алгоритма представлены на рис. 3. Для сегментации взяты три изображения: синтезированное зашумленное слабоконтрастное изображение (рис. 3, *а*), съемка местности с квадрокоптера (рис. 3, *д*) и тепловизионное изображение человека (рис. 3, *и*). Выделенные объекты обозначены соответствующими рамками захвата, полученными для каждого объекта. Как показано на рисунке, предложенный алгоритм позволяет выделить области интереса с неравномерным распределением визуальных характеристик, а также слабоконтрастные объекты на сильно зашумленных изображениях.

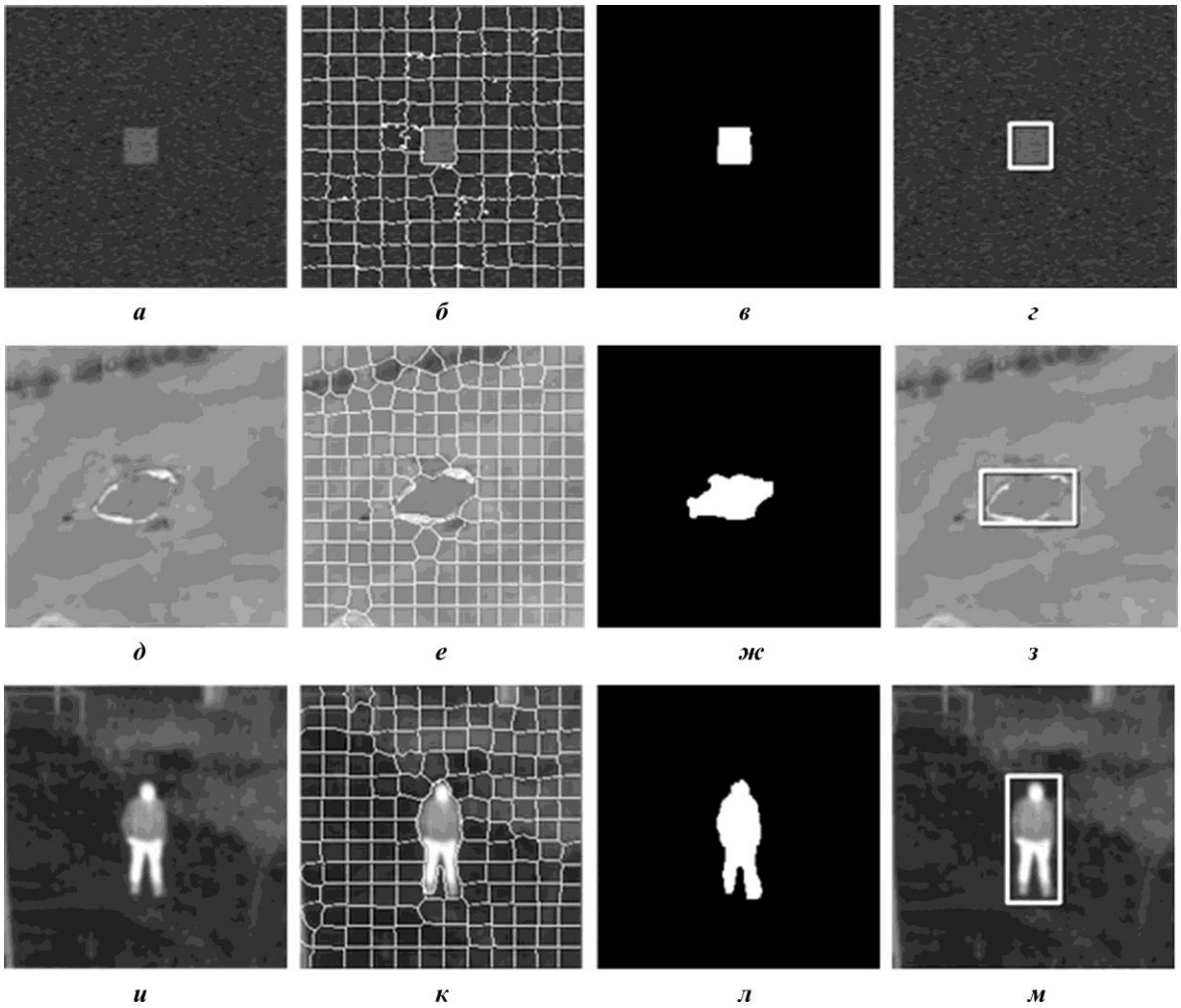


Рис. 3. Результаты работы предложенного алгоритма выделения объектов: *а*, *д*, *и* – исходные изображения; *б*, *е*, *к* – разбиения изображений на суперпиксели с объединением сегментов объектов; *в*, *ж*, *л* – маски объектов; *г*, *з*, *м* – выделенные объекты

Fig. 3. The results of object extraction using the proposed algorithm: *a*, *e*, *i* – original images; *b*, *f*, *j* – superpixel image segmentations with merged object segments; *c*, *g*, *k* – objects' masks; *d*, *h*, *l* – extracted objects

Все тесты проводили на компьютере с процессором Intel Core 2 Duo с тактовой частотой 2,2 ГГц и 4 ГБ ОЗУ. Среднее время выполнения алгоритма захвата объекта на изображении с разрешением 320 × 240 составило 120 мс.

Заключение. В результате проведенного анализа существующих алгоритмов сегментации выявлен ряд недостатков, не позволяющих использовать их для захвата объектов в современных системах автоматического сопровождения. В предложенном алгоритме для выделения объекта используется подробное начальное разбиение изображения (пересегментация), после которого осуществляется слияние полученных суперпикселей. Проведенное экспериментальное исследование для подтверждения работоспособности алгоритма позволяет сделать вывод о возможности его применения в составе программного обеспечения разработанной системы автоматического сопровождения объектов на видеоизображениях. Программная реализация алгоритма выполняет в данной системе функцию полуавтоматического захвата объектов.

В дальнейшем планируется внедрение рассмотренного алгоритма в программный комплекс универсальной открытой программно-аппаратной платформы для проектирования устройств обработки потокового видео для БПЛА экологического мониторинга [14].

Литература

1. ***Li C., Xu C., Gui C., Fox M. D.*** Level set evolution without re-initialization: a new variational formulation // 2005 IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR'05). San Diego, CA: IEEE, 2005. Vol. 1. P. 430–436. https://doi.org/10.1109/CVPR.2005.213

2. ***Comaniciu D., Meer P.*** Mean shift: a robust approach toward feature space analysis // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. 2002. Vol. 24. No. 5. P. 603–619. https://doi.org/10.1109/34.1000236

3. ***Arthur D., Vassilvitskii S.*** k-means++: the advantages of careful seeding // Proceedings of the Eighteenth Annual ACM-SIAM Symposium on Discrete Algorithms (SODA'07). New Orleans, LA: SIAM, 2007. P. 1027–1035.

4. ***Haralick R. M., Shapiro L. G.*** Image segmentation techniques // Computer Vision, Graphics, and Image Processing. 1985. Vol. 29. Iss. 1. P. 100–132. https://doi.org/10.1016/S0734-189X(85)90153-7

5. ***Beucher S., Lantuejoul C.*** Use of watersheds in contour detection // International Workshop on Image Processing: Real-time Edge and Motion Detection/Estimation. Rennes, 1979. P. 2.1–2.12.

6. ***Shi J., Malik J.*** Normalized cuts and image segmentation // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. 2000. Vol. 22. No. 8. P. 888–905. https://doi.org/10.1109/34.868688

7. ***Felzenszwalb P. F., Huttenlocher D. P.*** Efficient graph-based image segmentation // International Journal of Computer Vision. 2004. Vol. 59. Iss. 2. P. 167–181. https://doi.org/10.1023/B:VISI.0000022288.19776.77

8. ***Guimarães S. J. F., Cousty J., Kenmochi Y., Najman L.*** A hierarchical image segmentation algorithm based on an observation scale // Structural, Syntactic, and Statistical Pattern Recognition: Joint IAPR International Workshop (Hiroshima, Japan, Nov. 7–9, 2012). Berlin; Heidelberg: Springer, 2012. P. 116–125. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34166-3_13

9. ***Suzuki T., Akizuki S., Kato N., Aoki Y.*** Superpixel convolution for segmentation // 2018 25th IEEE International Conference on Image Processing (ICIP). Athens: IEEE, 2018. P. 3249–3253. https://doi.org/10.1109/ICIP.2018.8451721

10. Superpixel sampling networks / ***V. Jampani, D. Sun, M.-Y. Liu et al.*** // Computer Vision – ECCV 2018 / eds V. Ferrari, M. Hebert, C. Sminchisescu, Y. Weiss. Cham: Springer, 2018. P. 363–380. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01234-2_22

11. ***Yang F., Sun Q., Jin H., Zhou Z.*** Superpixel segmentation with fully convolutional networks // 2020 IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR). Seattle, WA: IEEE, 2020. P. 13961–13970. https://doi.org/10.1109/CVPR42600.2020.01398

12. ***Li Z., Chen J.*** Superpixel segmentation using Linear Spectral Clustering // 2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR). Boston, MA: IEEE, 2015. P. 1356–1363. https://doi.org/10.1109/CVPR.2015.7298741

13. ***Comaniciu D., Ramesh V., Meer P.*** Kernel-based object tracking // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. 2003. Vol. 25. Iss. 5. P. 564–577. https://doi.org/10.1109/TPAMI.2003.1195991

14. Разработка и создание универсальной открытой программно-аппаратной платформы для проектирования устройств обработки потокового видео для беспилотных летающих аппаратов мониторинга экологической ситуации и состояния природных объектов: Резюме проекта // ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2021 годы» [Электронный ресурс] / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. URL: https://fcpir.ru/upload/iblock/900/stageSummary_corebofs000080000mt8b4nl 5jopa7nc.pdf (дата обращения: 05.09.2022).

Статья поступила в редакцию 09.09.2022 г.; одобрена после рецензирования 26.09.2022 г.; принята к публикации 29.11.2022 г.

Информация об авторах

Сотников Александр Васильевич – инженер Научно-исследовательского института вычислительных средств и систем управления Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), инженер АО «Зеленоградский инновационно-технологический центр» (Россия, 124527, г. Москва, г. Зеленоград, Солнечная аллея, 8), 100av@olvs.miee.ru

Шипатов Евгений Андреевич – студент Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), eashipatov@gmail.com

Шипатов Андрей Владимирович – кандидат технических наук, доцент Института микроприборов и систем управления имени Л. Н. Преснухина, начальник отдела Научно-исследовательского института вычислительных средств и систем управления Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), начальник отдела АО «Зеленоградский инновационно-технологический центр» (Россия, 124527, г. Москва, г. Зеленоград, Солнечная аллея, 8), avsh@mail.ru

References

1. Li C., Xu C., Gui C., Fox M. D. Level set evolution without re-initialization: a new variational formulation. *2005 IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR'05).* San Diego, CA, IEEE, 2005, vol. 1, pp. 430–436. https://doi.org/10.1109/CVPR.2005.213

2. Comaniciu D., Meer P. Mean shift: a robust approach toward feature space analysis. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence,* 2002, vol. 24, no. 5, pp. 603–619. https://doi.org/10.1109/34.1000236

3. Arthur D., Vassilvitskii S. k-means++: the advantages of careful seeding. *Proceedings of the Eighteenth Annual ACM-SIAM Symposium on Discrete Algorithms (SODA'07).* New Orleans, LA, SIAM, 2007, pp. 1027–1035.

4. Haralick R. M., Shapiro L. G. Image segmentation techniques. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing,* 1985, vol. 29, iss. 1, pp. 100–132. https://doi.org/10.1016/S0734-189X(85)90153-7

5. Beucher S., Lantuejoul C. Use of watersheds in contour detection. *International Workshop on Image Processing: Real-time Edge and Motion Detection/Estimation.* Rennes, 1979, pp. 2.1–2.12.

6. Shi J., Malik J. Normalized cuts and image segmentation. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence,* 2000, vol. 22, no. 8, pp. 888–905. https://doi.org/10.1109/34.868688

7. Felzenszwalb P. F., Huttenlocher D. P. Efficient graph-based image segmentation. *International Journal of Computer Vision,* 2004, vol. 59, iss. 2, pp. 167–181. https://doi.org/10.1023/B:VISI.0000022288.19776.77

8. Guimarães S. J. F., Cousty J., Kenmochi Y., Najman L. A hierarchical image segmentation algorithm based on an observation scale. *Structural, Syntactic, and Statistical Pattern Recognition, Joint IAPR International Workshop,* Hiroshima, Japan, Nov. 7–9, 2012. Berlin, Heidelberg, Springer, 2012, pp. 116–125. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34166-3_13

9. Suzuki T., Akizuki S., Kato N., Aoki Y. Superpixel convolution for segmentation. *2018 25th IEEE International Conference on Image Processing (ICIP).* Athens, IEEE, 2018, pp. 3249–3253. https://doi.org/10.1109/ICIP.2018.8451721

10. Jampani V., Sun D., Liu M.-Y., Yang M.-H., Kautz J. Superpixel sampling networks. *Computer Vision – ECCV 2018,* eds V. Ferrari, M. Hebert, C. Sminchisescu, Y. Weiss. Cham, Springer, 2018, pp. 363–380. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01234-2_22

11. Yang F., Sun Q., Jin H., Zhou Z. Superpixel segmentation with fully convolutional networks. *2020 IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR).* Seattle, WA, IEEE, 2020, pp. 13961–13970. https://doi.org/10.1109/CVPR42600.2020.01398

12. Li Z., Chen J. Superpixel segmentation using Linear Spectral Clustering. *2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR).* Boston, MA, IEEE, 2015, pp. 1356–1363. https://doi.org/10.1109/CVPR.2015.7298741

13. Comaniciu D., Ramesh V., Meer P. Kernel-based object tracking. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence,* 2003, vol. 25, iss. 5, pp. 564–577. https://doi.org/10.1109/TPAMI.2003.1195991

14. Development and establishment of a universal open hardware and software platform for designing streaming video processing devices for unmanned aerial vehicles monitoring ecological situation and natural objects condition, project summary. *Ministry of Education and Science of the Russian Federation. FTsP "Issledovaniya i razrabotki po prioritetnym napravleniyam razvitiya nauchno-tekhnologicheskogo kompleksa Rossii na 2014–2021 gody".* Available at: https://fcpir.ru/upload/iblock/900/stageSummary_corebofs000080000mt8b4nl 5jopa7nc.pdf (accessed: 05.09.2022).

The article was submitted 09.09.2022; approved after reviewing 26.09.2022;
accepted for publication 29.11.2022.

Information about the authors

Alexander V. Sotnikov – Engineer of the Research Institute of Computing Facilities and Control Systems, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), Engineer, "Zelenograd Innovation and Technology Center" JSC (Russia, 124527, Moscow, Zelenograd, Solnechnaya ave., 8), 100av@olvs.miee.ru

Evgeny A. Shipatov – Student of the Institute of Biomedical Systems, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), eashipatov@gmail.com

Andrey V. Shipatov – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Institute of Microdevices and Control Systems named after L. N. Presnukhin, Head of the Department of the Research Institute of Computing Facilities and Control Systems, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), Head of the Department, "Zelenograd Innovation and Technology Center" JSC (Russia, 124527, Moscow, Zelenograd, Solnechnaya ave., 8), avsh@mail.ru

КОНФЕРЕНЦИИ
CONFERENCES

Об итогах III Научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы информатизации в цифровой экономике и научных исследованиях – 2022»

С 24 по 25 ноября 2022 г. в Национальном исследовательском университете «МИЭТ» состоялась III Научно-практическая конференция с международным участием «Актуальные проблемы информатизации в цифровой экономике и научных исследованиях – 2022». В программу конференции включены 160 докладов из МИЭТ, РГГУ, ВШЭ, НПК «Технологический центр» (г. Москва), СмолГУ (г. Смоленск).

К началу работы конференции изданы программа и сборник тезисов докладов.

На конференции работали четыре секции: *Информационные технологии в научных исследованиях и цифровой экономике; Микроэлектронные информационно-управляющие системы и комплексы; Информационная безопасность; Подготовка кадров в области информационных технологий для цифровой экономики и информационная безопасность.*

Участники представили результаты теоретических и практических исследований в сфере информатизации в науке и образовании, создания микроэлектронных информационно-управляющих систем и комплексов, информационной безопасности и подготовки кадров в области информатики, информационных технологий и систем.

Работу конференции открыла директор Института системной и программной инженерии и информационных технологий МИЭТ д. т. н., проф. Л. Г. Гагарина. Она выступила с докладом «Фантастические миры российского хайтека, или Как вузам России выйти на мировой уровень в НИОКР?».



На пленарном заседании с докладами выступили: к. ф.-м. н., доц. *В. И. Мунерман* (СмолГУ) «Массовая обработка данных. Алгебраические модели и методы»; к. ф. н., доц. *А. С. Боброва* (РГГУ, ВШЭ) «Логика будущего»: диаграмматический синтаксис для представления рассуждений»; доктор Honoris causa по основным процессам и технике промышленных технологий *В. Ф. Веселов* (НПК «Технологический центр») «Закон исключительного третьего»; к. т. н., доц. *Ю. С. Шевнина* (МИЭТ) «Фрактальное представление мозга как метод исследования сознания»; к. и. н., доц. *Т. В. Попова* (МИЭТ) «Содержание обучения в условиях неопределенности: чему учить и зачем учиться?».

Активная дискуссия велась с В. Ф. Веселовым, так как изложенный материал касался ноу-хау отечественного компьютера, архитектура которого отлична от всех ранее известных и основана на древнем великом счете. Значительный интерес был проявлен к докладу Ю. С. Шевниной, поскольку нелинейные процессы в открытых системах вообще и детерминированный хаос в биоло-

гических системах в частности являются наиболее перспективными для реализации с помощью НБИК-технологий. Доклад Т. В. Поповой вызвал множество вопросов, так как имел непосредственное отношение к проблемам текущего учебного года.

На секциях выступили 78 докладчиков, в том числе 8 аспирантов и 70 студентов.

По мнению экспертов, для решения теоретических и практических задач большой потенциал имеют следующие работы: *Йе Ко Ко Аунг* «Исследование конструкции чувствительного элемента емкостного акселерометра, функционирующего на основе изменения площади перекрытия обкладок под действием ускорения» (МИЭТ); *А. А. Дюдькин* (СмолГУ) «Разработка рекомендательной системы для мобильных приложений»; *Е. А. Даниленко* (МИЭТ) «Разработка программного модуля для испытания системы энергопитания аппарата дистанционного зондирования Земли»; *М. Р. Белоусов, А. М. Ледецкий* (МИЭТ) «Обучающее интерактивное приложение по естественным наукам для детей школьного возраста»; *В. С. Волкова, А. Н. Фокша* (МИЭТ) «Об опасности увлечения soft skills при подготовке будущих специалистов в области IT»; *Д. Р. Мусин* (МИЭТ) «Разработка виртуального стенда для проведения киберучений с применением технологий VDS».

По результатам выступлений проведен конкурс работ среди студентов и аспирантов. Лучшие доклады отмечены дипломами лауреатов и рекомендованы к публикации в сборнике статей конференции и журнале «Известия высших учебных заведений. Электроника» (входит в Перечень ВАК), которые размещаются в системе РИНЦ.

В рамках конференции под руководством ректора МИЭТ чл.-корр. РАН, д. т. н., проф. В. А. Беспалова работала Школа для молодых исследователей «Использование синхротронного излучения для разработки и исследования перспективных материалов и наноструктур для технологии рентгеновской литографии». В работе Школы приняли участие инженеры и молодые специалисты профильных предприятий. С докладами выступили: д. ф.-м. н. *В. Л. Носик* (НИЦ «Курчатовский институт») «Использование синхротронного излучения в рентгеновской



литографии»; д. ф.-м. н. *С. А. Лычев* (Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН) «Особенности механических свойств сверхтонких мембран, используемых при рентгеновской литографии»; д. ф.-м. н. *Д. В. Карпинский* (ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, МИЭТ) «Использование синхротронного излучения для анализа структуры оксидных материалов»; *Глаголев П. Ю.* (ЦКП «МСТ и ЭКБ») «Особенности дифракционных явлений при использовании ЭУФ и рентгеновского излучения»; к. ф.-м. н. *Н. А. Дюжев* (директор ЦКП «МСТ и ЭКБ») «Безмасочный рентгенолитограф».

Проведение IV Научно-практической конференции «Актуальные проблемы информатизации в цифровой экономике и научных исследованиях» запланировано на 2023 г.

Л. Г. Гагарина,
д.т.н., проф.,
директор Института СПИНТех МИЭТ

Запись видеотрансляции
доступна по QR-коду

XXX Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Микроэлектроника и информатика – 2023» с международным участием

Национальный исследовательский университет «МИЭТ» проводит 20–21 апреля 2023 г. юбилейную *XXX Всероссийскую межвузовскую научно-техническую конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых «Микроэлектроника и информатика – 2023» с международным участием*.

Научные направления работы конференции (секции):

1. Материалы микро- и наноэлектроники.
2. Проектирование ИС и электронных компонентов.
3. Оборудование и технология полупроводниковых приборов и ИС.
4. Сенсоры и микромеханика.
5. Информационно-управляющие и вычислительные системы и устройства.
6. Радиотехника, системы и устройства связи и телекоммуникаций.
7. Информационные системы и технологии в цифровой экономике.
8. Информационная безопасность.
9. Биомедицинская электроника.
10. Экологические проблемы электроники и окружающей среды.
11. Менеджмент, маркетинг в электронике и информатике.

Форма участия в работе конференции – выступление на секции с докладом продолжительностью до 10 минут.

По итогам конференции проводится конкурс работ студентов и аспирантов, авторами которых являются только студенты или аспиранты. Лучшие работы будут отмечены дипломами лауреатов. Участники конференции получат сертификат.

По материалам конференции предполагается издание сборника статей с размещением в РИНЦ. Отбор работ для публикации в сборнике проводит Оргкомитет.

Ознакомиться с требованиями к представлению и оформлению тезисов и докладов можно на сайте МИЭТ в разделе «Наука и инновации», «Конференции и семинары»: htpp://www.miet/ru/page/149658

В рамках конференции 20 апреля 2023 г. для молодых ученых будет работать *Школа «Синхротронное излучение в технологии наноэлектроники. Актуальное состояние и перспективы развития».*

Ответственный секретарь Оргкомитета конференции – Харач Валентина Павловна.

Адрес Оргкомитета: 124498, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1. Национальный исследовательский университет «МИЭТ». ОНТИ, конференция «МэИнфо-2023».

Тел.: +7-499-720-85-30

E-mail: onti@miee.ru (для справок)

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

(Правила оформления рукописей действуют с 1 октября 2022 г.)

ВАЖНАЯ ИНФОРМАЦИЯ! Статьи принимаются в редакцию только при наличии лицензионного договора о передаче авторского права. Статьи, рекомендованные для публикации в журналах Semiconductors и Russian Microelectronics, необходимо также сопровождать договорами о передаче авторского права.

Научно-технический журнал **«Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА»** публикует **на русском и английском языках** оригинальные и обзорные (заказные) статьи. В центре внимания журнала – актуальные проблемы электроники. Термин «электроника» включает в себя микро-, нано-, опто- и акустоэлектронику, фотонику, вакуумную и СВЧ-электронику и др. Освещаются физические, технологические и схемотехнические аспекты этих направлений электроники.

Основные рубрики:

- **фундаментальные исследования;**
- **материалы электроники;**
- **технологические процессы и маршруты;**
- **элементы интегральной электроники;**
- **схемотехника и проектирование;**
- **микро- и наносистемная техника;**
- **интегральные радиоэлектронные устройства;**
- **биомедицинская электроника;**
- **информационно-коммуникационные технологии;**
- **проблемы высшего образования.**

В редакцию представляются:

1. Текст статьи, включая аннотации, рисунки, таблицы, библиографический список, список авторов и сведения о них, подготовленный на компьютере и распечатанный на лазерном принтере на белой бумаге формата А4 с четким и ясным шрифтом ***в двух экземплярах***.
2. Электронный вариант статьи для верстки, подготовленный на IBM PC в формате MS Word for Windows.
3. Экспертное заключение, рекомендация кафедры или института, сопроводительное письмо на официальном бланке (для сторонних организаций).
4. Лицензионный договор о передаче авторского права в двух экземплярах. Форму лицензионного договора можно найти по ссылке: http://ivuz-e.ru/authors/

Статья должна быть подписана всеми авторами.

Ориентировочный объем публикаций: для статьи 12 страниц текста и 5 рисунков, для краткого сообщения не более 4 страниц текста и 2 рисунка.

Статья должна содержать введение, основную часть, заключение.

Первая страница статьи оформляется следующим образом: индекс УДК; название статьи; инициалы, фамилия автора; название учреждения, где выполнена работа; e-mail; аннотация на русском языке, ключевые слова. Далее следует текст статьи. Статья должна быть пронумерована насквозь.

Аннотация:

Аннотация должна быть структурирована и содержать: обоснование проблемы (введение); методы исследования; результаты; заключение. Рекомендуемый объем: 150–200 слов.

Аннотации должны быть распечатаны на отдельных страницах:

– на английском языке с названием статьи, инициалами и фамилией автора и местом работы;

– на русском языке с названием статьи, инициалами и фамилией автора и местом работы.

После аннотаций необходимо дать ***ключевые слова*** на русском и английском языках.

В электронном варианте аннотации на английском и русском языках оформляются в виде отдельных текстовых файлов.

Текст:

– печатается ***через два интервала*** с размером шрифта не меньше стандартного машинописного (13 кегль, Times New Roman);

– абзацы отделяются друг от друга одним маркером конца абзаца, ширина отступа (0,75 см) устанавливается в меню Word Формат/Абзац; набор текста начинается с левого края; по правому краю текст не выравнивается; текст набирается без переносов.

Формулы:

Для набора формул в MS Word используется MathType 6.0. Установки редактора формул Styles/Sizes (Стили/Размеры) только ***по умолчанию.*** Пронумерованные формулы (нумеруются только те, на которые ссылаются в тексте) выносятся отдельной строкой и располагаются по центру.

Иллюстрации:

1. Штриховые и полутоновые рисунки (фотографии) могут быть представлены в графических форматах JPEG/JPG, PNG, SVG, PDF, TIFF (без компрессии). Представление рисунков в других форматах возможно по согласованию с редакцией журнала и при наличии технических возможностей. Текст и графические элементы изображения (в электронном виде и при печати на бумаге) должны быть качественными и различимыми.

2. Фотографии могут быть представлены в градациях серого на матовой бумаге (предпочтительно формата 9×12 см).

Каждый рисунок необходимо сохранить в отдельном файле. Рисунки должны быть упомянуты в тексте, пронумерованы и надписаны (на обороте каждого рисунка разборчиво написать порядковый номер, ФИО автора).

Подрисуночные подписи (на русском и английском языках) прилагаются на отдельном листе.

Таблицы должны быть обязательно упомянуты в тексте и иметь заголовки (на русском и английском языках).

Библиографический список:

– оформляется согласно ГОСТ Р 7.0.5–2008 «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления»; должен содержать не менее 10 названий (в обзорных (заказных) статьях – не более 50 названий); ссылки в тексте даются в квадратных скобках: [1];

– нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок в тексте;

– русскоязычные источники должны быть переведены на английский язык.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Список авторов и сведения о них:

– оформляется отдельным файлом;

– необходимо указать: фамилию, имя, отчество полностью; ученую степень, ученое звание, должность, место работы, служебный адрес (на русском и английском языках), служебный телефон, e-mail;

– указать автора, ответственного за прохождение статьи, для аспирантов – научного руководителя.

Плата за публикацию статей не взимается.

Статьи направлять по адресу: 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1, МИЭТ, редакция журнала «Известия вузов. Электроника», комн. 7231.

Тел.: 8-499-734-62-05

E-mail: magazine@miee.ru

http://ivuz-e.ru

ПОДПИСКА 2023

Научно-технический журнал «Известия высших учебных заведений. ЭЛЕКТРОНИКА»

Периодичность журнала – 6 номеров в год

В центре внимания журнала – актуальные проблемы электроники. На его страницах освещаются результаты научно-исследовательских работ, выполненных в вузах и НИИ, на промышленных предприятиях страны, методические аспекты преподавания с учетом современных требований и форм обучения, дается информация о научных конференциях. Формируются специальные выпуски по тематическому признаку.

Подписаться на печатную версию журнала можно:

- **по каталогу** «Периодические издания. Газеты и журналы» ООО «Урал-Пресс Округ». Подписной индекс 47570
- **по объединенному каталогу** «Пресса России» ООО «Агентство «Книга-Сервис». Подписной индекс 38934
- **через Агентство** «ПРЕССИНФОРМ»: http://presskiosk.ru/categories
- **через редакцию** – с любого номера и до конца года

Подписку на электронную версию журнала можно оформить на сайтах:

- Научной электронной библиотеки: www.elibrary.ru
- ООО «Агентство «Книга-Сервис»: www.rucont.ru; www.akc.ru; www.pressa-rf.ru
- ООО «Урал-Пресс Округ»: www.delpress.ru
- ООО «ИВИС»: www.ivis.ru



Адрес редакции: 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, дом 1, МИЭТ, комн. 7231

Тел.: 8-499-734-62-05

E-mail: magazine@miee.ru

http://ivuz-e.ru

К статье: Gromov D. G., Dubkov S. V., Savitskiy A. I., Gavrilov S. A. Features of the formation of nanoparticles and binary nanoalloys during thermal evaporation and condensation on an inert surface in vacuum, p. 49
(Громов Д. Г., Дубков С. В., Савицкий А. И., Гаврилов С. А. Особенности формирования наночастиц и бинарных наносплавов при термическом испарении и конденсации на инертной поверхности в вакууме, с. 49)

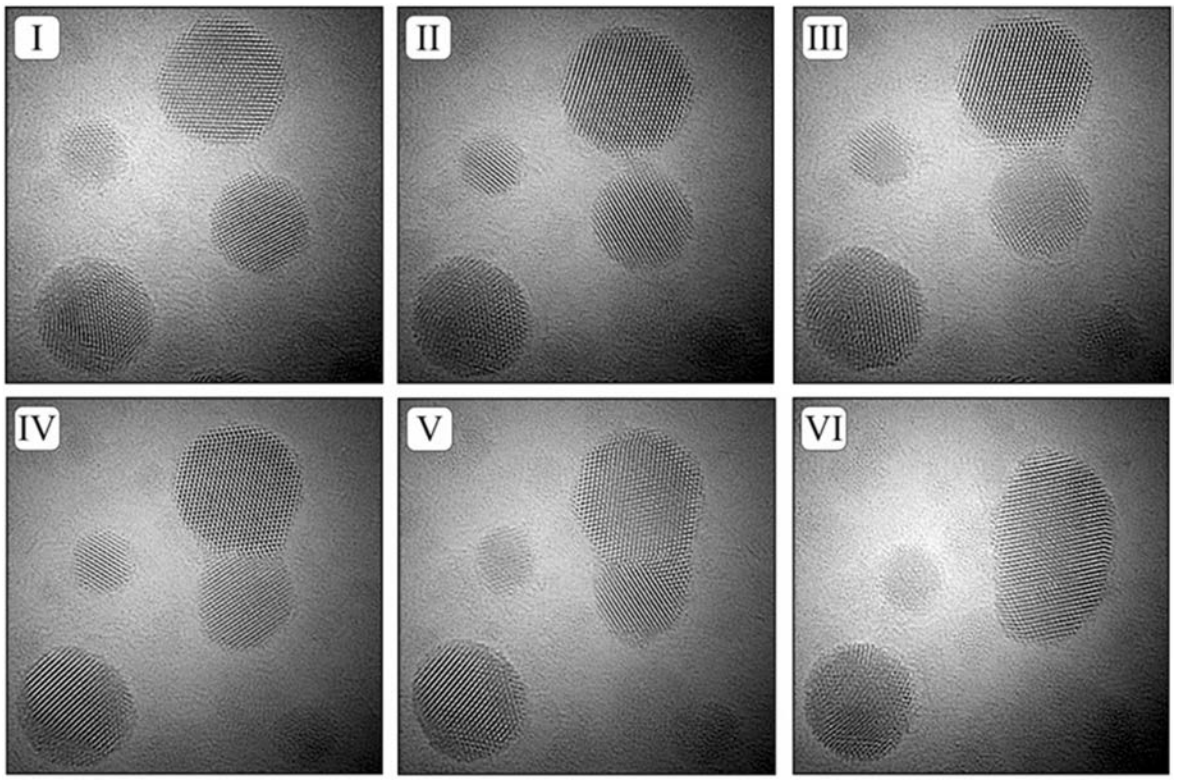
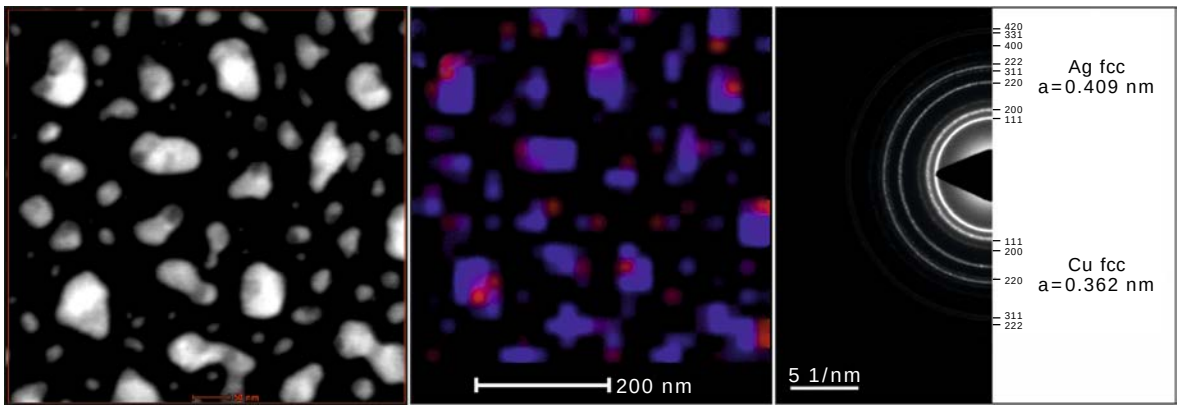


Fig. 4. High-resolution storyboard of the process of combining gold nanoparticles under the action of FEI Titan electron microscope beam. I–VI – sequential time fragments of the particle unification process

Рис. 4. Раскадровка высокого разрешения процесса объединения наночастиц золота под воздействием луча электронного микроскопа FEI Titan. I–VI – последовательные временны́е фрагменты процесса объединения частиц



a ***b*** ***c***

Fig. 7. TEM study of array of Ag-Cu nanoparticles: *a* – fragmented STEM image; *b* – EDX elemental maps of this fragment (where copper is shown in red and silver in blue); *c* – selected area diffraction patterns of Ag-Cu nanoparticles arrays

Рис. 7. ПЭМ-исследование массива наночастиц Ag-Cu: *a* – фрагментированное изображение сканирующего просвечивающего электронного микроскопа; *b* – элементная карта этого фрагмента, полученная с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа (красный цвет – медь, синий – серебро); *c* – дифрактограммы выбранной области массивов наночастиц Ag-Cu