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

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Электроника

PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES. ELECTRONICS

Том 24
№ 4
июль - август

Vol. 24
No. 4
July - August

2019

ПОДПИСКА 2020

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 «Газеты, журналы»
АО Агентство «Роспечать»
в любом почтовом отделении

Подписной индекс 47570

по прямой подписке в АО Агентство «Роспечать»:
www.press.rosp.ru

по объединенному каталогу «Пресса России» ООО «Агентство «Книга-Сервис»
в любом почтовом отделении. Подписной индекс 38934

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 «УП Урал-Пресс»: www.delpress.ru
- ООО «ИВИС»: www.dlib.eastview.com



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

Известия высших учебных заведений.

ЭЛЕКТРОНИКА

Том 24, № 4, 2019
июль – август

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)

Редакционная коллегия:

Гаврилов Сергей Александрович – заместитель главного редактора, д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия)
Бахтин Александр Александрович – канд.т.н., доц., МИЭТ (Москва, Россия)
Беневоленский Сергей Борисович – д.т.н., проф., ФГБНУ «Научно-исследовательский институт – Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы» (Москва, Россия)
Быков Дмитрий Васильевич – д.т.н., проф., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (Москва, Россия)
Гаврилов Сергей Витальевич – д.т.н., проф., Институт проблем проектирования в микроэлектронике РАН (Москва, Россия)
Гапоненко Сергей Васильевич – акад. НАН Беларуси, д.физ.-мат.н., проф., Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований (Минск, Беларусь)
Горбацевич Александр Алексеевич – чл.-корр. РАН, д.физ.-мат.н., проф., Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (Москва, Россия)
Грибов Борис Георгиевич – чл.-корр. РАН, д.хим.н., проф., АО «НИИМЭ» (Москва, Россия)
Коноплев Борис Георгиевич – д.т.н., проф., Южный федеральный университет (Таганрог, Россия)
Коркишко Юрий Николаевич – д.физ.-мат.н., проф., НПК «Оптолинк» (Москва, Россия)
Королёв Михаил Александрович – д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия)
Красников Геннадий Яковлевич – акад. РАН, д.т.н., проф., АО «НИИМЭ» (Москва, Россия)
Кубарев Юрий Васильевич – д.физ.-мат.н., проф., Фонд «Сколково», ООО «Центр плазменных и вакуумных технологий» (Москва, Россия)
Лабунов Владимир Архипович – акад. НАН Беларуси, иностранный член РАН, д.т.н., проф., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Беларусь)
Максимов Иван Александрович – PhD, проф., Университет города Лунд (Швеция)
Меликян Вазген Шаваршович – чл.-корр. НАН Армении, д.т.н., проф., ЗАО «Синопсис Армения» (Ереван, Армения)
Неволин Владимир Кириллович – д.физ.-мат.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия)
Неволин Владимир Николаевич – д.физ.-мат.н., проф., Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (Москва, Россия)
Переверзев Алексей Леонидович – д.т.н., доц., МИЭТ (Москва, Россия)
Петросянц Константин Орестович – д.т.н., проф., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (Москва, Россия)

© “Известия вузов. Электроника”, 2019
© МИЭТ, 2019

Сазонов Андрей Юрьевич – PhD, проф., Университет Ватерлоо (Канада)
Сауров Александр Николаевич – акад. РАН, д.т.н., проф., Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (Москва, Россия)
Селищев Сергей Васильевич – д.физ.-мат.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия)
Сигов Александр Сергеевич – акад. РАН, д.физ.-мат.н., проф., МИРЭА – Российский технологический университет (Москва, Россия)
Сидоренко Анатолий Сергеевич – акад. АН Молдовы, д.физ.-мат.н., проф., Институт электронной инженерии и нанотехнологий АНМ (Кишинев, Молдова)
Таиров Юрий Михайлович – д.т.н., проф., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия)
Телец Виталий Арсеньевич – д.т.н., проф., Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (Москва, Россия)
Тимошенков Сергей Петрович – д.т.н., проф., МИЭТ (Москва, Россия)
Юриш Сергей Юрьевич – канд.т.н., IFSA Publishing, S.L. (Барселона, Испания)

Заведующая редакцией *С.Г. Зверева*
Редактор *А.В. Тихонова*
Научный редактор *С.Г. Зверева*
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 12.08.2019. Формат бумаги 60×84 1/8. Цифровая печать.
Объем 12,555 усл.печ.л., 11,136 уч.-изд.л. Тираж 180 экз. Заказ № 18. 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.

Включен в Российский индекс научного цитирования и в Рейтинг Science Index.

Включен в Russian Science Citation Index на платформе Web of Science.

Является членом Cross Ref.

Плата за публикацию статей не взимается.

Подписной индекс в каталоге Агентства «Роспечать» – 47570

СОДЕРЖАНИЕ

Фундаментальные исследования

Сибатов Р.Т., Морозова Е.В., Костишко Б.М., Светухин В.В., Кицюк Е.П., Павлов А.А. Модель аномальной диффузии для описания импеданса литий-ионного аккумулятора 331

Материалы электроники

Неустроев С.А., Неустроев Н.С. Образование ковалентных связей между центральными атомами базовых плоскостей сопряженных призм кубического углерода под воздействием внешнего давления..... 342

Технологические процессы и маршруты

Рудаков Г.А., Парамонов В.В. Применение метода комплексного планирования эксперимента для оптимизации процесса глубокого анизотропного плазменного травления кремния 350

Печерская Е.А., Голубков П.Е., Карпанин О.В., Артамонов Д.В., Сафронов М.И., Печерский А.В. Исследование влияния технологических параметров процесса микродугового оксидирования на свойства оксидных покрытий 363

Полунина А.А., Петров В.С., Ханбеков И.Ф., Ли И.П., Гайдар А.И., Локтев Д.Н. Термическое активирование геттеров в технологии производства магнетронов 370

Элементы интегральной электроники

Королёв М.А., Мордкович В.Н., Леонов А.В., Девликанова С.С. Исследование КНИ полевых датчиков Холла в режиме неполного обеднения..... 383

Асаёнок М.А., Зеневич А.О., Новиков Е.В. Кинетика и амплитуда фотоотклика кремниевых фотоэлектронных умножителей..... 391

Павлова М.Д., Дегтерев А.Э., Ламкин И.А., Тарасов С.А. Влияние параметров процесса формирования нанокомпозитного слоя «фталоцианин:фуллерен» на фотоэлектрические характеристики структур ZnPc:C_{60}/C_{60}..... 398

Микро- и наносистемная техника

Губанова О.В., Кузнецов Е.В., Рыбачек Е.Н., Сауров А.Н. Биосенсор на основе химически чувствительного нанопроволочного полевого транзистора с минимальным контактом к плавающему затвору..... 407

Информационно-коммуникационные технологии

Петров Е.Н., Гагарина Л.Г. Разработка программного модуля динамического управления вводом-выводом библиографических данных..... 415

Краткие сообщения

Лупин С.С. Имитационная модель для оценки эффективности процессов сбора и переработки промышленных отходов 423

Гончаров И.Н., Козырев Е.Н., Урумов В.В. Оптимизация усилительной способности двухкамерных электронно-оптических преобразователей 428

Proceedings of Universities.
ELECTRONICS
Volume 24, No. 4, 2019
July – August
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)

Editorial Board:

Sergey A. Gavrilov – Deputy Editor-in-Chief, Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia)
Aleksandr A. Bakhtin – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., MIET (Moscow, Russia)
Sergey B. Benevolensky – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Scientific Research Institute – Federal Research Centre for Projects Evaluation and Consulting Services (Moscow, Russia)
Dmitri V. Bykov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., National Research University Higher School of Economics (Moscow, Russia)
Sergey V. Gavrilov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Institute for Design Problems in Microelectronics of RAS (Moscow, Russian)
Sergey V. Gaponenko – Acad. NAS of Belarus, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Minsk, Belarus)
Aleksandr A. Gorbatsevich – Cor. Mem. RAS, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS (Moscow, Russia)
Boris G. Gribov – Cor. Mem. RAS, Dr. Sci. (Chem.), Prof., JSC «NIIME» (Moscow, Russia)
Boris G. Konoplev – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Southern Federal University (Taganrog, Russia)
Yury N. Korkishko – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., SMS «Optolink» (Moscow, Russia)
Mikhail A. Korolev – Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia)
Gennady Y. Krasnikov – Acad. RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC «NIIME» (Moscow, Russia)
Yuri V. Kubarev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., The Skolkovo Foundation, LLC «Center for Plasma and Vacuum Technologies» (Moscow, Russia)
Vladimir A. Labunov – Acad. NAS of Belarus, Foreign member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Belarus)
Ivan A. Maksimov - PhD, Prof., Lund University (Sweden)
Vazgen S. Melikyan – Cor. Mem. NAS of Armenia, Dr. Sci. (Eng.), Prof., CJS Company «Sinopsis, Armenia» (Yerevan, Armenia)
Vladimir K. Nevolin – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., MIET (Moscow, Russia)
Vladimir N. Nevolin – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS (Moscow, Russia)
Aleksey L. Pereverzev – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., MIET (Moscow, Russia)
Konstantin O. Petrosyantz – Dr. Sci. (Eng.), Prof., National Research University Higher School of Economics (Moscow, Russia)
Aleksandr N. Saurov – Acad. RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the RAS (Moscow, Russia)
Andrey Y. Sazonov - PhD, Prof., University of Waterloo (Canada)
Sergey V. Selishchev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., MIET (Moscow, Russia)

© "Proceedings of Universities. Electronics", 2019
© MIET, 2019

Anatolie S. Sidorenko – Acad. AS of Moldova, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Institute of the Electronic Engineering and Nanotechnologies ASM (Chisinau, Moldova)
Aleksandr S. Sigov – Acad. RAS, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., MIREA – Russian Technological University (Moscow, Russia)
Yury M. Tairov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Saint-Petersburg Electrotechnical University (LETI) (St. Petersburg, Russia)
Vitaly A. Telets – Dr. Sci. (Eng.), Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow, Russia)
Sergey P. Timoshenkov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., MIET (Moscow, Russia)
Sergey Yu. Yurish – Cand. Sci. (Eng.), IFSA Publishing, S.L. (Barcelona, Spain)

Head of editorial staff ***Zvereva S.G.***
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 address: 124498, Russia, Moscow, Zelenograd, Bld. 1, Shokin Square, MIET

Printery address: 124498, Russia, Moscow, Zelenograd, Bld. 1, Shokin Square, MIET

Signed to print 12.08.2019. Sheet size 60×84 1/8. Digital printing. Conventional printed sheets 12,555. Number of copies 180. Order no. 18. 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.

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

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

Is the member of Cross Ref.

The fee for the publication of articles is not charged.

The subscription index in catalogue of Agency Rospechat – 47570

CONTENTS

Fundamental researches

Sibatov R.T., Morozova E.V., Kostishko B.M., Svetukhin V.V., Kitsyuk E.P., Pavlov A.A. Anomalous Diffusion Model for Description of Lithium-Ion Cell Impedance 331

Electronics materials

Neoustroev S.A., Neoustroev N.S. Interaction of Elliptic Orbitals in Formation of Covalent Bonds in Base Planes of Cubic Carbon Conjugated Prisms 342

Technological processes and routes

Rudakov G.A., Paramonov V.V. Application of Complex Planning of Experiment Method to Optimize Process of Deep Anisotropic Silicon Plasma Etching 350

Pecherskaya E.A., Golubkov P.E., Karpanin O.V., Artamonov D.V., Safronov M.I., Pecherskiy A.V. Study on Effects of Technological Parameters of Micro-Arc Oxidation on Properties of Oxide Coatings 363

Polunina A.A., Petrov V.S., Khanbekov I.F., Li I.P., Gaidar A.I., Loktev D.N. Thermal Activation of Getters in Magnetrons Production Technology 370

Integrated electronics elements

Korolyov M.A., Mordkovich V.N., Leonov A.V., Devlikanova S.S. Study on SOI Field-Effect Hall Sensor in Partial Depletion Mode 383

Asayonok M.A., Zenevich A.O., Novikov E.V. Kinetics and Amplitude of Photo Response of Silicon of Photo-Electronic Multipliers 391

Pavlova M.D., Degterev A.E., Lamkin I.A., Tarasov S.A. Influence of Parameters of Nanocomposite Layer «Phthalociane:Fullerene» Formation Process on Photoelectric Characteristics of ZnPc:C_{60}/C_{60} Structures 398

Micro- and nanosystem technology

Gubanova O.V., Kuznetsov E.V., Rybachek E.N., Saurov A.N. Biosensor Based on Ion-Sensitive Field-Effect Transistor Using Minimum Contact to Floating Gate 407

Information-communication technologies

Petrov E.N., Gagarina L.G. Development of Software Module of Dynamic Control for Input/Output of Bibliographic Data 415

Brief reports

Lupin S.S. Imitation Model for Estimating Efficiency of Industrial Wastes Collection and Recycling. 423

Goncharov I.N., Kozyrev E.N., Urumov V.V. Increase of Conversion Factor Level in Multi-Camera Electronic Optical Converters 428

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
FUNDAMENTAL RESEARCHES

УДК 537.9 **DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-331-341**

Модель аномальной диффузии для описания импеданса литий-ионного аккумулятора

Р.Т. Сибатов[1], Е.В. Морозова[1], Б.М. Костишко[1], В.В. Светухин[2], Е.П. Кицюк[2], А.А. Павлов[3]

[1]Ульяновский государственный университет, г.Ульяновск, Россия
[2]НПК «Технологический центр», г. Москва, Россия
[3]Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, г. Москва, Россия

ren_sib@bk.ru

В последние годы в компонентах литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) обнаружен аномально-диффузионный характер ионного транспорта. Несмотря на это, отсутствуют микроскопические модели ЛИА, последовательно учитывающие суб- или супердиффузию и перколяцию ионов лития в ЛИА. Все большее распространение получают полуэмпирические модели ЛИА на основе импедансов дробного порядка, что обусловлено аномальной диффузией ионов в неупорядоченной среде перколяционного типа. В работе проведена оценка влияния аномальной диффузии на спектры импеданса в рамках субдиффузионного обобщения электрохимической модели. С помощью субдиффузионных уравнений для электродных частиц и электролита с производными по времени дробного порядка модифицирована электрохимическая модель ЛИА. С применением свойств преобразования Фурье дробно-дифференциальных операторов обоснована эквивалентная схема, обобщающая известные схемы ЛИА. Показано, что наклон прямолинейного участка диаграммы Найквиста на низких частотах не всегда однозначно определяет показатель субдиффузии α и может быть как больше, так и меньше наклона, соответствующего нормальной диффузии. Установлена связь деградации свойств аккумулятора с изменением типа диффузии в компонентах ЛИА.

Ключевые слова: субдиффузия; литий-ионный аккумулятор; импеданс; эквивалентная схема

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 18-51-53018, 18-42-732002) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2111.2017/4.6).

© Р.Т. Сибатов, Е.В. Морозова, Б.М. Костишко, В.В. Светухин, Е.П. Кицюк, А.А. Павлов, 2019

Для цитирования: Модель аномальной диффузии для описания импеданса литий-ионного аккумулятора / Р.Т. Сибатов, Е.В. Морозова, Б.М. Костишко и др. // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 331–341. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-331-341

Anomalous Diffusion Model for Description of Lithium-Ion Cell Impedance

R.T. Sibatov[1], E.V. Morozova[1], B.M. Kostishko[1], V.V. Svetukhin[2], E.P. Kitsyuk[2], A.A. Pavlov[3]

[1]Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, Russia
[2]SMC «Technological Center», Moscow, Russia
[3]Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

ren_sib@bk.ru

Abstract: Recently, in the components of the lithium-ion accumulators (LIA) an anomalously diffusion behavior of ion transport has been discovered. Currently, the microscopic models LIA, consecutively taking into account sub- or superdiffusion and percolation of lithium ions into LIA, are unavailable. The semi-empirical LIA models, using the fractional-order impedances, based on the impedances of fractional order, which are substantiated by the anomalous diffusion of ions in a percolative disordered medium are becoming popular. In the work an assessment of the influence of anomalous diffusion on the impedance spectra within the framework of sub-diffusion generalization of the electrochemical model has been carried out. Using the subdivision equations with the time derivatives of fractional order, the LIA electrochemical model has been modified. Within the framework of this model, using the Fourier transform of fractional differential operators, an equivalent circuit, generalizing popular LIA circuit models has been derived. It has been shown that the slope of a rectilinear low-frequency part of the Nyquist diagram does not always unambiguously determine the subdivision coefficient α and can be both larger and smaller than the slope corresponding to normal diffusion. It has been stipulated that the degradations of the battery properties is associated with a change of the diffusion type in the LIA components.

Keywords: subdiffusion; lithium-ion battery; impedance; equivalent circuit

For citation: Sibatov R.T., Morozova E.V., Kostishko B.M., Svetukhin V.V., Kitsyuk E.P., Pavlov A.A. Anomalous diffusion model for description of lithium-ion cell impedance. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 331–341. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-331-341

Funding: the work has been supported by Russian Foundation for Basic Research (project № 18-51-53018, 18-42-732002) and the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project № 3.2111.2017/4.6).

Введение. Моделирование литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) осуществляется для оптимизации конструкции и режимов эксплуатации ЛИА, а также для тестирования состояния работающих устройств, т.е. оценки надежности батареи, состояния заряда и

прогноза работоспособности. В настоящее время широко применяются модели ЛИА на основе импедансов дробного порядка [1], что обосновано аномальной диффузией ионов в неупорядоченной среде перколяционного типа. В работе [2] с использованием феноменологической модели учтена аномальная диффузия ионов в катоде на основе $LiCoO_2$ для описания низкочастотной части спектра импеданса, имеющей более крутой наклон, чем предсказывается нормальной диффузией. С помощью субдиффузионного обобщения [3] электрохимического импеданса в [2] показано, что аномально-диффузионная модель хорошо описывает импеданс литий-ионных ячеек $LiCoO_2$ – графит при нормальных рабочих потенциалах и температурах. При этом вклад аномальной диффузии уменьшается с ростом температуры. Экспериментальные исследования с помощью ядерного магнитного резонанса показали, что диффузия ионов и молекулярных комплексов в некоторых средах характеризуется особенностями, описываемыми в рамках теории аномальной диффузии [4–6].

Несмотря на аномально-диффузионный характер транспорта лития в компонентах ЛИА, в настоящее время отсутствуют электрохимические модели ЛИА, последовательно учитывающие суб- или супердиффузию и перколяцию ионов лития в пористых электродах, оксидных пленках, частицах электрода. Цель настоящей работы – оценка влияния аномальной диффузии на спектры импеданса в рамках субдиффузионного обобщения электрохимической модели.

Дробно-дифференциальное уравнение диффузии. Аномальную диффузию часто связывают с наблюдением дробно-степенного закона роста среднего квадрата смещения частиц $\left\langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \right\rangle \propto t^{\gamma}$. В основе классической диффузии ($\gamma = 1$) лежат гауссова статистика и второй закон Фика. В случае $0 < \gamma < 1$ ширина диффузионного пакета увеличивается со временем медленнее (субдиффузия), при $\gamma > 1$ – быстрее (супердиффузия), чем в нормальном случае. В [7] показано, что математическую основу аномальной автомодельной (самоподобной) диффузии образуют уравнения с производными дробного порядка.

Для описания нелокальной по времени диффузии частиц, т.е. с задержкой, связанной с временами локализации, часто применяется интегро-дифференциальное уравнение вида [7, 8]

$$\frac{\partial c(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \int_0^t Q(t-\tau)\nabla^2 c(\mathbf{r},t)d\tau, \qquad (1)$$

где $Q(t)$ – ядро памяти; $c(r,t)$ – концентрация частиц.

Требование автомодельности (самоподобия) функций Грина уравнения (1) приводит к дробно-дифференциальному уравнению диффузии [7]:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = K\Delta\ {}_0D_t^{1-\alpha} c(x,t). \qquad (2)$$

Здесь дробная производная Римана – Лиувилля [9] имеет вид

$${}_0D_t^{\nu} c(x,t) = \frac{1}{\Gamma(1-\nu)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{c(x,\tau)}{(t-\tau)^{\nu}} d\tau, \quad 0 < \nu \le 1.$$

Фундаментальные решения уравнения (2) можно найти в [7]. Дробно-дифференциальное уравнение (2) может быть получено как асимптотика уравнения скачкообразных случайных блужданий с непрерывным временем в случае степенного распределения случайных времен локализации τ: $P\{\tau > t\} \propto t^{-\alpha}$ $(\alpha > 0)$. Средний квадрат смещения в данном случае $\left\langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \right\rangle \propto t^{\alpha}$.

Степенное распределение времен локализации может быть получено в рамках модели случайной энергии активации. Пусть частота перескока ионов определяется квазиклассическим выражением $W = Ae^{-\Delta E/kT}$, а условное распределение времени ожидания, соответствующее заданной энергии активации $\Delta E = \varepsilon$, является экспоненциальным: $P\{T > t \mid \varepsilon\} = e^{-W(\varepsilon)t}$. Если энергия активации есть случайная величина с плотностью распределения $p(\varepsilon) = \varepsilon_0^{-1} e^{-\varepsilon/\varepsilon_0}$, то после усреднения приходим к распределению степенного типа:

$$P\{T > t\} = \int_0^\infty P\{T > t \mid \varepsilon\} p(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \exp[-(Ae^{-\varepsilon/kT})t] d(e^{-\varepsilon/\varepsilon_0}) = \alpha\, \Gamma(\alpha)(At)^{-\alpha},$$

где $\alpha = kT / \varepsilon_0$; ε_0 – параметр, характеризующий флуктуации энергии активации.

С увеличением степени беспорядка (ε_0 растет) при выполнении условия $kT < \varepsilon_0$ транспорт ионов носит субдиффузионный характер.

Уравнение (2) может быть обосновано и в рамках других моделей переноса [10]. В электродах на основе нанопористых и наноструктурированных материалов существует много альтернативных путей «протекания», транспорт ионов часто носит перколяционный характер. Для изучения диффузии в перколяционных кластерах используется гребешковая модель [11]. В простейшей из таких моделей [11] порядок дробной производной в уравнении (2) равен $\alpha = 1/2$. В более сложных версиях, например в иерархической гребешковой модели [12], могут быть получены отличные от 1/2 значения параметра субдиффузии.

Субдиффузионная модель аккумулятора. В одночастичной модели ЛИА предполагается, что электроды состоят из сферических частиц радиусом r_p и r_n для катода и анода соответственно. В работе [13] показано, что распределение тока в пористом электроде из-за электрохимической реакции достаточно однородное. В [14] получено аналитическое выражение для импеданса с учетом диффузии внутри твердой фазы, переноса заряда, зарядки двойного слоя, образования анодной пленки, градиентов концентрации внутри электролита и его омического сопротивления. В [15] учтен энергетический баланс в рамках одночастичной модели и описано тепловое поведение ЛИА в процессе гальваностатических режимов заряда-разряда. Отметим, что существующие модификации обсуждаемой модели не учитывают аномально-диффузионного характера транспорта ионов лития в аморфных анодных пленках, в пористых электродах и др.

Коэффициент диффузии – ключевой параметр, характеризующий ионный перенос в электроактивных материалах и электролитических растворах. Электрохимическая импедансная спектроскопия позволяет отделить вклад диффузии от других физико-химических процессов. Часто встречаются ситуации с «неидеальным» диффузионным поведением, когда прямые участки на диаграммах Найквиста имеют наклон, отличающийся от 45° [16]. Такое поведение объясняется в рамках теории импеданса аномальной диффузии [3].

Будем считать, что диффузия лития в сферических частицах описывается субдиффузионным уравнением

$$\frac{\partial c_{s,j}(r,t)}{\partial t} = K_{s,j}\ {}_0D_t^{1-\alpha_j}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c_{s,j}(r,t)}{\partial r}\right), \quad 0<\alpha_j\le 1, \tag{3}$$

где индекс j определяет электрод ($j=p$ для катода и $j=n$ для анода); $c_{s,j}$ – концентрация лития внутри частицы; $r\in\left[0,R_j\right]$ – радиальная координата; $K_{s,j}$ – коэффициент субдиффузии; ${}_0D_t^{1-\alpha_j}$ – оператор дробной производной порядка $1-\alpha_j$.

Начальное условие следующее: $c_{s,j}(t=0)=c_{s,j}^0$, граничные условия имеют вид

$${}_0D_t^{1-\alpha_j}\left(K_{s,j}\frac{\partial c_{s,j}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=0}=0; \qquad {}_0D_t^{1-\alpha_j}\left(K_{s,j}\frac{\partial c_{s,j}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=R_j}=-J_j^{\mathrm{Li}}.$$

Первое граничное условие означает отсутствие тока в центре частицы, второе – ток равнораспределен между частицами электрода и молярная плотность тока определяется выражением $J_j^{\mathrm{Li}}=I/FA_j$, где I – ток, протекающий через ЛИА; F – постоянная Фарадея; A_j – площадь активной поверхности электрода.

Плотность тока ионов J_j^{Li} связана с перенапряжением соотношением Батлера – Волмера:

$$J_j^{\mathrm{Li}}=J_{0,j}\left(1-x_j^{surf}\right)^{0,5}\left(x_j^{surf}\right)^{0,5}\left\{\exp\left[\frac{0,5F}{RT}\eta_j(t)\right]-\exp\left[-\frac{0,5F}{RT}\eta_j(t)\right]\right\},$$

где $J_{0,j}=k_jc_{s,j}^{\max}c_e^{0,5}$; k_j – константа скорости реакции; 0,5 – значение коэффициентов переноса катодного и анодного зарядов; R и T – соответственно газовая постоянная и температура; x_j – доли, определяющие состояние заряда:

$$x_j=\frac{c_{s,j}}{c_{s,j}^{\max}}, \quad x_j^{ini}=\frac{c_{s,j}^{ini}}{c_{s,j}^{\max}}, \quad x_j^{surf}=\frac{c_{s,j}^{surf}}{c_{s,j}^{\max}}.$$

Здесь $c_{s,j}^{surf}=c_{s,j}\left(R_j,t\right)$ – концентрация лития вблизи поверхности электродной частицы. Связь фундаментальных решений уравнения субдиффузии с решением уравнения нормальной диффузии может быть получена после представления процесса в виде подчиненного броуновского движения [8] с помощью интеграла

$$c_\alpha(x,t)=\int_0^\infty c_{nd}\left(x,K_\alpha t^\alpha\tau^{-\alpha}\right)g^{(\alpha)}(t)\,d\tau,$$

где c_{nd} – решение стандартного уравнения диффузии с единичным коэффициентом; K_α – коэффициент субдиффузии; $g^\alpha(t)$ – односторонняя устойчивая плотность Леви [8].

Преобразование Фурье приводит уравнения (2) к выражению

$$(i\omega)^\alpha\tilde{c}(x,\omega)=K\Delta\tilde{c}(x,\omega).$$

При этом модификация имеданса в случае субдиффузии не сводится к простой замене $(i\omega)$ на $(i\omega)^{\alpha}$. Связано это с тем, что стандартный закон Фика в случае аномальной диффузии не выполняется. Для переноса, описываемого уравнением (2), справедливо выражение

$$J(x,t) = K_0 D_t^{1-\alpha} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}. \tag{4}$$

В частности, субдиффузионное обобщение импеданса Варбурга для полубесконечной среды имеет вид [3]

$$Z(j\omega) \propto (i\omega)^{-(1-\alpha/2)}.$$

Для сферических частиц преобразование Фурье уравнения субдиффузии (3) приводит к дифференциальному уравнению

$$(i\omega)^{\alpha_j} \tilde{c}_{s,j}(r,\omega) = K_{s,j} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \tilde{c}_{s,j}(r,\omega)}{\partial r} \right), \quad 0 < \alpha_j \le 1, \quad 0 < r < r_j. \tag{5}$$

С помощью стандартной процедуры [17], соответствующих граничных условий и с учетом обобщенного закона Фика для тока (4) из уравнения (5) получаем обобщенное выражение для импеданса, иногда называемого фарадеевским:

$$Z_{s,j} = R_{ct,j} + \frac{R_{s,j}}{r_j K_{s,j}^{-1/2} (i\omega)^{1-\alpha_j/2} \coth\left\{ r_j K_{s,j}^{-1/2} (i\omega)^{\alpha_j/2} \right\} - 1}.$$

Импеданс $Z_{s,j}$ представляет собой последовательно соединенные сопротивление переноса заряда $R_{ct,j}$ и импеданс, связанный с субдиффузией в твердой фазе:

$$R_{ct,j} = \frac{RT}{FJ_{0,j}}, \quad R_{s,j} = \frac{r_j RT}{F^2 K_{s,j}\, c_{s,j}^{surf} \left(1 - k_j c_{s,j}^{surf}\right)}.$$

Далее предполагается, что перенос ионов в электролите осуществляется за счет субдиффузии порядка β_j. Импеданс двойного электрического слоя на поверхности сферической частицы находится путем линеаризации уравнения переноса с применением преобразования Фурье:

$$(i\omega)^{\beta_j} \tilde{c}_{e,j}(r,\omega) = K_{e,j} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \tilde{c}_{e,j}(r,\omega)}{\partial r} \right), \quad r > r_j. \tag{6}$$

Решая уравнение (6) [18], приходим к субдиффузионному импедансу двойного слоя (*DL*) на сферической частице:

$$Z_{DL} = \frac{r_j RTF^{-2} K_{e,j}^{-1}}{1 + r_j K_{e,j}^{-1/2} (i\omega)^{1-\beta_j/2}}. \tag{7}$$

Выражение (7) можно рассматривать как импеданс системы, состоящей из параллельно соединенных элемента постоянной фазы (*CPE*) и резистора:

$$Z_{DL}^{CPE} = \frac{RT}{F^2 K_{e,j}^{1/2}} (i\omega)^{-(1-\beta_j/2)}, \quad R_{DL} = \frac{r_j RT}{F^2 K_{e,j}}.$$

Импеданс изоляционной пленки на электродных частицах находим согласно процедуре, приведенной в [18], с учетом обобщения закона Фика на случай субдиффузии. Результат представляет собой параллельное соединение сопротивления пленки R_f и субдиффузионного обобщения «открытого» импеданса Варбурга:

$$Z_f'(\omega) = C_\gamma K_f^{-1/2} (j\omega)^{-(1-\gamma/2)} \tanh\left[\delta_f K_f^{-1/2} (j\omega)^{\gamma/2}\right], \tag{8}$$

где γ и K_f – соответственно показатель и коэффициент субдиффузии в анодной пленке.

Отметим, что толщина анодной пленки составляет обычно несколько нанометров и диффузионный предел может не выполняться на таких масштабах. Поэтому справедливость выражения (8) остается под вопросом.

Модификация схемы замещения. В предположении о независимом параллельном протекании тока заряда двойного электрического слоя и тока интеркаляции на поверхности активного материала [17], после компоновки импедансов электродов, сепаратора и токосъемника приходим к эквивалентной схеме, показанной на рис.1. Схема обобщает основные схемы ЛИА [1, 17] и в целом согласуется с предложенной в работе [17], где введены три элемента постоянной фазы, что обосновывается шероховатостью электродных частиц и фрагментированной структурой анодной пленки. В рассматриваемом случае схема получена в рамках методологически последовательной модели в предположении о субдиффузии в электролите, заполняющем пористую среду, и активных электродных частицах.

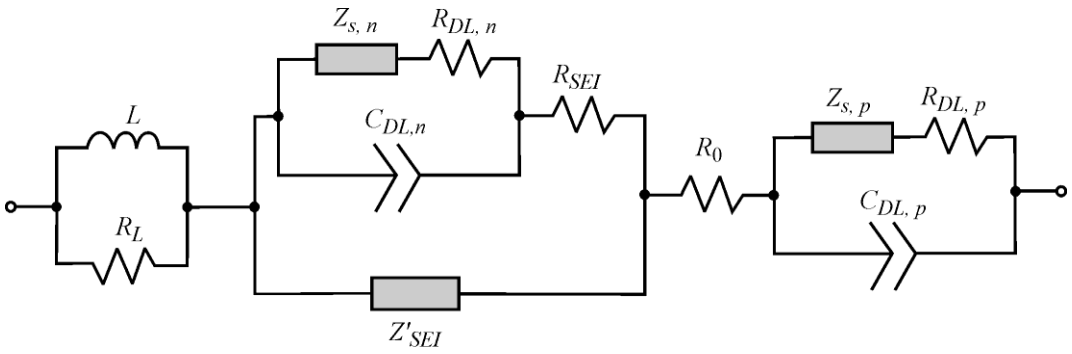


Рис.1. Модель эквивалентной схемы ЛИА на основе субдиффузионного уравнения для электрохимической одночастичной модели

Fig.1. The LIA equivalent circuit model obtained on the basis of the subdiffusion equation for the electrochemical single particle model

Рассмотрим влияние аномальной диффузии в электродах ЛИА и возможность оценки субдифузионных показателей с помощью импедансной спектроскопии. На рис.2 приведены диаграммы Найквиста для четырех пар значений субдиффузионных показателей (α_n, α_p): $(1;1)$, $(1;0,5)$, $(0,5;0,5)$ и $(0,5;1)$ и упрощенная схема. Используемые параметры имеют следующие значения: $L = 0,12$ мкГн; $R_I = 0,31$ Ом; $C_{DL,p} = 0,026$ Ф; $C_{DL,n} = 0,0066$ Ф; $R_0 = 0,12$ Ом; $R_{DL,p} + R_{ct,p} = 0,11$ Ом; $R_{DL,n} + R_{ct,n} = 0,26$ Ом.

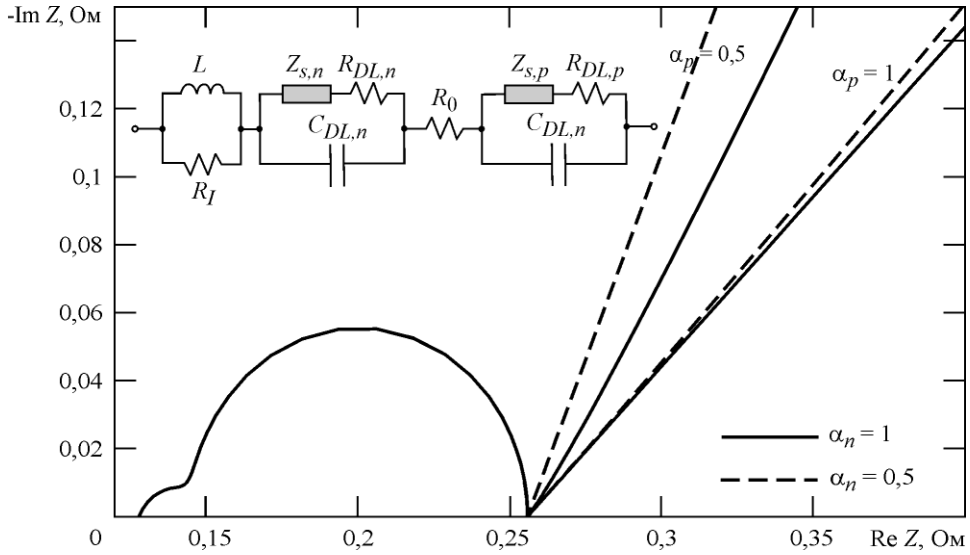


Рис.2. Изменение наклона прямолинейного участка диаграммы Найквиста при вариации показателей субдиффузии в аноде и катоде
Fig.2. The change in slope of the rectilinear portion of the Nyquist diagram with variations in the subdiffusion indices in the anode and cathode

Из диаграмм видно, что субдиффузия ионов в катоде и аноде оказывает совместный эффект на наклон годографа импеданса на низких частотах. Таким образом, по наклону этого участка нельзя однозначно определить показатели субдиффузии α_n и α_p отдельно друг от друга.

Побочные реакции и процессы деградации могут приводить к ряду нежелательных эффектов, связанных с потерей емкости ЛИА. Обычно деградация свойств ЛИА происходит из-за множества процессов и реакций, одновременно протекающих в различных областях ЛИА. Уменьшение емкости ЛИА при деградации часто связывают с процессами, происходящими на отрицательном графитовом электроде в ЛИА. Реакция образования аморфной анодной пленки (*SEI*) приводит к необратимой потере циклируемого лития, увеличению внутреннего сопротивления ЛИА и уменьшению объема пор, доступного для электролита.

Однако существует еще один фактор, связанный при циклировании ЛИА с увеличением доли активных частиц, в которых преимущественной является аномальная диффузия ионов. Оценить повышение роли аномальной диффузии вследствие разупорядочения кристаллической решетки или образования аморфной пленки можно путем введения параллельно соединенных элементов (рис.3, схема). Предположим, что в процессе циклирования увеличивается доля ε частиц, характеризующихся аномальной диффузией лития в твердой фазе. Выберем в качестве примера катод. На рис.3 для разных значений ε приведены диаграммы Найквиста. Параметры модели те же, что и на рис.2, $R^1_{DL,p} + R^1_{ct,n} = 0{,}024$ Ом, элементы $Z^{\alpha_p}_{s,p}$ и $R_{DL,p}$ умножены на ε^{-1}, элементы $Z^1_{s,p}$ и $R^1_{DL,p}$ – на $(1-\varepsilon)^{-1}$. Доле $(1-\varepsilon)$ частиц свойственна нормальная диффузия.

Из диаграмм видно, что наклон прямолинейного участка на низких частотах не всегда однозначно определяет показатель субдиффузии α и может быть как больше, так и меньше наклона, соответствующего нормальной диффузии.

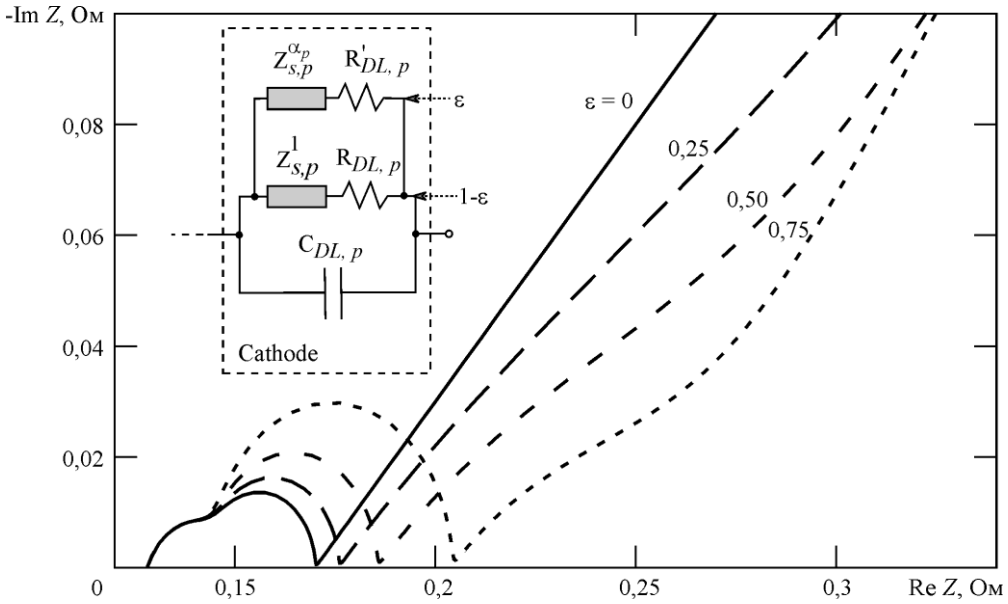


Рис.3. Диаграммы Найквиста для разных значений доли ε активных частиц в катоде, характеризующихся субдиффузионным переносом ионов

Fig.3. Nyquist diagrams for different values ε of the proportion of active particles in the cathode, characterized by subdiffusion ion transfer. The fraction 1 – ε of particles is characterized by normal diffusion

Заключение. Последовательное обобщение электрохимической одночастичной модели на случай аномальной диффузии в активных частицах катода и анода, а также в элетролите, заполняющем поры, и оценка влияния субдиффузии на импеданс ЛИА показали следующее. Субдиффузия в твердой фазе электродов и электролите ухудшает свойства ЛИА. Представленная эквивалентная схема обобщает основные схемы ЛИА. Наклон прямолинейного участка диаграммы Найквиста на низких частотах не всегда однозначно определяет показатель субдиффузии α и может быть как больше, так и меньше наклона, соответствующего нормальной диффузии. Деградация свойств аккумулятора связана и с изменением типа диффузии в компонентах ЛИА.

Литература

1. ***Osaka T., Momma T., Mukoyama D., Nara H.*** Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery //Journal of Power Sources. – 2012. – Vol. 205. – P. 483–486.

2. ***Erol S., Orazem M.E.*** The influence of anomalous diffusion on the impedance response of $LiCoO_2$| C batteries //Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 293. – P. 57–64.

3. ***Bisquert J., Compte A.*** Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2001. – Vol. 499. – No. 1. – P. 112–120.

4. Anomalous diffusion of water in [BMIM][TFSI] room-temperature ionic liquid / ***A.L. Rollet, P. Porion, M. Vaultier et al.*** // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Vol. 111. – No. 41. – P. 11888–11891.

5. ***Weber H.W., Kimmich R.*** Anomalous segment diffusion in polymers and NMR relaxation spectroscopy // Macromolecules. – 1993. – Vol. 26. – No. 10. – P. 2597–2606.

6. ***Hayamizu K., Aihara Y., Price W.S.*** Correlating the NMR self-diffusion and relaxation measurements with ionic conductivity in polymer electrolytes composed of cross-linked poly (ethylene oxide-propylene oxide) doped with LiN $(SO_2CF_3)_2$ // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – Vol. 113. – No. 11. – P. 4785–4793.

7. ***Uchaikin V.V.*** Self-similar anomalous diffusion and Levy-stable laws // Physics-Uspekhi. – 2003. – Vol. 46. – No. 8. – P. 821–849.

8. ***Sibatov R.T., Uchaikin V.V.*** Fractional and differential kinetics of transfer of a charge in the unregulated semiconductors // Semiconductors. – 2007. – Vol. 41. – No 3. – P. 335–340.

9. ***Samko S.G., Kilbas A.A., Marichev O.I.*** Fractional integrals and derivatives: theory and applications. – N.Y.–London: Gordon and Breach Science Publishers, 1993. – 976 p.

10. ***Uchaĭkin V.V., Sibatov R.*** Fractional kinetics in solids: anomalous charge transport in semiconductors, dielectrics, and nanosystems. – Singapore: World Scientific, 2013. – 276 p.

11. ***Архинчеев В.Е., Баскин Э.М.*** Аномальная диффузия и дрейф в гребешковой модели перколяционных кластеров // ЖЭТФ. – 1991. – Т. 100. – №. 1. – С. 292–300.

12. ***Архинчеев В.Е.*** Случайные блуждания на иерархических фрактальных (гребешковых) структурах // ЖЭТФ. – 1999. – Т. 115. – №. 4. – С. 1285–1296.

13. ***Newman J.S., Tobias C.W.*** Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes // Journal of The Electrochemical Society. – 1962. – Vol. 109. – No. 12. – P. 1183–1191.

14. ***Meyers J.P., Doyle M., Darling R.M., Newman J.*** The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147. – No. 8. – P. 2930–2940.

15. ***Sikha G., White R.E.*** Analytical expression for the impedance response of an insertion electrode cell // Journal of the Electrochemical Society. – 2007. – Vol. 154. – No. 1. – P. A43–A54.

16. ***Huang J.*** Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond // Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 281. – P. 170–188.

17. ***Li S.E., Wang B., Peng H., Hu X.*** An electrochemistry-based impedance model for lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 258. – P. 9–18.

18. ***Jacobsen T., West K.*** Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry // Electrochimica acta. – 1995. – Vol. 40. – No. 2. – P. 255–262.

Поступила в редакцию 28.03.2019 г.; после доработки 28.03.2019 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

Сибатов Ренат Тимергалиевич – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории моделирования диффузионных процессов Научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы Ульяновского государственного университета (Россия, 432700, г. Ульяновск, ул. Льва Толстого, 42), ren_sib@bk.ru

Морозова Екатерина Владимировна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики Ульяновского государственного университета (Россия, 432700, г. Ульяновск, ул. Льва Толстого, 42), kat-valezhanina@yandex.ru

Костишко Борис Михайлович – доктор физико-математических наук, ректор Ульяновского государственного университета (Россия, 432700, г. Ульяновск, ул. Льва Толстого, 42), contact@ulsu.ru

Светухин Вячеслав Викторович – доктор физико-математических наук, директор НПК «Технологический центр» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), svetukhin@mail.ru

Кицюк Евгений Павлович – кандидат физико-математических наук, начальник сектора НПК «Технологический центр» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), Hedgeshot@gmail.com

Павлов Александр Александрович – кандидат технических наук, заместитель директора по научной части Института нанотехнологий и микроэлектроники Российской академии наук (Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 32А), pavlov.a@inme-ras.ru

References

1. Osaka T. et al. Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 205, pp. 483–486.

2. Erol S., Orazem M.E. The influence of anomalous diffusion on the impedance response of $LiCoO_2$| C batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 293, pp. 57–64.

3. Bisquert J., Compte A. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, vol. 499, no. 1, pp. 112–120.

4. Rollet A.L. et al. Anomalous diffusion of water in [BMIM][TFSI] room-temperature ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, vol. 111, no. 41, pp. 11888–11891.

5. Weber H.W., Kimmich R. Anomalous segment diffusion in polymers and NMR relaxation spectroscopy. *Macromolecules*, 1993, vol. 26, no. 10, pp. 2597–2606.

6. Hayamizu K., Aihara Y., Price W.S. Correlating the NMR self-diffusion and relaxation measurements with ionic conductivity in polymer electrolytes composed of cross-linked poly (ethylene oxide-propylene oxide) doped with LiN $(SO_2CF_3)_2$. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, vol. 113, no. 11, pp. 4785–4793.

7. Uchaikin V.V. Self-similar anomalous diffusion and Levy-stable laws. *Physics-Uspekhi*, 2003, vol. 46, no. 8, p. 821–849.

8. Sibatov R.T., Uchaikin V.V. Fractional and differential kinetics of transfer of a charge in the unregulated semiconductors. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 3, pp. 335–340.

9. Samko S.G., Kilbas A.A., Marichev O.I. *Fractional integrals and derivatives: theory and applications.* New York and London, Gordon and Breach Science Publishers, 1993, 976 p.

10. Uchaĭkin V.V., Sibatov R. *Fractional kinetics in solids: anomalous charge transport in semiconductors, dielectrics, and nanosystems*. World Scientific, 2013, 276 p.

11. Arkhincheev V.E., Baskin E.M. Anomalous diffusion and drift in a comb model of percolation clusters. *Sov. Phys. JETP*, 1991, vol. 73, no. 1, pp. 161–300.

12. Arkhincheev V.E. Random walk on hierarchical comb structures. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1999, vol. 88, no. 4, pp. 710–715.

13. Newman J.S., Tobias C.W. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1962, vol. 109, no. 12, pp. 1183–1191.

14. Meyers J.P. et al. The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, no. 8, pp. 2930–2940.

15. Sikha G., White R.E. Analytical expression for the impedance response of an insertion electrode cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, vol. 154, no. 1, pp. A43–A54.

16. Huang J. Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 281, pp. 170–188.

17. Li S.E. et al. An electrochemistry-based impedance model for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 258, pp. 9–18.

18. Jacobsen T., West K. Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica acta*, 1995, vol. 40, no. 2, pp. 255–262.

Received 28.03.2019; Revised 28.03.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Renat T. Sibatov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher of the Laboratory for Modeling Diffusion Processes, S.P. Kapitsa Technological Research Institute, Ulyanovsk State University (Russia, 432700, Ulyanovsk, Leo Tolstoy, 42), ren_sib@bk.ru

Ekaterina V. Morozova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof. of the Theoretical Physics Department, Ulyanovsk State University (Russia, 432700, Ulyanovsk, Leo Tolstoy, 42), kat-valezhanina@yandex.ru

Boris M. Kostishko – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Rector, Ulyanovsk State University (Russia, 432700, Ulyanovsk, Leo Tolstoy, 42), contact@ulsu.ru

Vyacheslav V. Svetukhin – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Director of SMC «Technological Center» (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), svetukhin@mail.ru

Evgeny P. Kitsyuk – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of SMC «Technological Center» (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), Hedgeshot@gmail.com

Alexander A. Pavlov – Cand. Sci. (Eng.), Deputy director by scientific part, Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninsky Prospect, 32A), pavlov.a@inme-ras.ru

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОНИКИ
ELECTRONICS MATERIALS

УДК 548.3: 621.382 **DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-342-349**

Образование ковалентных связей между центральными атомами базовых плоскостей сопряженных призм кубического углерода под воздействием внешнего давления

***С.А. Неустроев*[1], *Н.С. Неустроев*[2]**

[1]*Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия*
[2]*НИИ материаловедения, г. Москва, Россия*

doloto@list.ru

Кубический углерод *c*-C (разновидность алмаза) перспективен для использования в качестве диэлектрика. Препятствующими факторами применения *c*-C в микроэлектронике являются экстремальные условия его формирования – давление и высокая температура, которые далеки от применяемых в производстве. При синтезе *c*-C прилагаемое к исходному сырью внешнее давление, а фактически сближение атомов углерода и трансформирование их электронных оболочек ведет к образованию молекулярных связей. Параметры структуры этого образования фиксируются в кристаллической решетке как отражение баланса внешней сжимающей силы и электрической (расталкивающей) силы – электронов, находящихся на орбиталях атомов. В работе приведено построение пространственной ячейки *c*-C (гексагональной призмы) с эллиптическими орбиталями связи атомов углерода. Описано взаимодействие зарядов – участников формирования орбитали. Рассчитана одна из связей с целью оценки давления, необходимого для сближения реагирующих атомов при образовании этой связи. Показано, что в момент сближения атомов углерода на расстояние, при котором наблюдается баланс электрических сил, расталкивающих атомы, сил сжатия, а также внешней силы, возможно образование ковалентной связи.

Ключевые слова: эллиптическая орбиталь *c*-C; поля притяжения электронов зарядами атомов; расталкивающий эффект электронов; внешнее давление; преобразованная ячейка *c*-C – гексагональная призма

Для цитирования: Неустроев С.А., Неустроев Н.С. Образование ковалентных связей между центральными атомами базовых плоскостей сопряженных призм кубического углерода под воздействием внешнего давления // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 342–349. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-342-349

© С.А. Неустроев, Н.С. Неустроев, 2019

Interaction of Elliptic Orbitals in Formation of Covalent Bonds in Base Planes of Cubic Carbon Conjugated Prisms

***S.A. Neoustroev*[1], *N.S. Neoustroev*[2]**

[1]*National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia*
[2]*RIMST, Moscow, Russia*

doloto@list.ru

Abstract: Cubic carbon *c*-C (diamond variety) is promising for use as a dielectric. The obstructing factors in the *c*-C application in microelectronics are the extreme conditions of its formation – pressure and high temperature, which are inadmissibly far from those applied in production. During the *c*-C synthesis the external pressure applied to raw material, and essentially bringing closer the carbon atoms and the transformation of their electronic cells, occur before the moment of formation of molecular bonds. The parameters of this transformation structure are fixed in a crystal grid as a reflection of the outwardly compression force and electric (pushing apart) force – of electrons located on orbitals of atoms. In the paper the construction of the *c*-C space cell (hexagonal prism) with elliptic orbitals of the bond of carbon atoms has been presented, the interaction of charges – the participants of the orbital formation - has been described. One of bonds for the purpose of assessment of the pressure value, necessary for bringing closer the reacting atoms in formation of this bond has been calculated. It has been shown that at the moment of bringing closer the carbon atoms, at which the balance of electric forces (these forces push apartt atoms) and compression forces and, also, of the outwardly force, the bond formation is possible.

Keywords: elliptic orbital *c*-C – flat; close; protuberance curve with centre; fields of attraction electrons and push apart effect electrons; outwardly pressure

For citation: Neoustroev S.A., Neoustroev N.S. Interaction of elliptic orbitals in formation of covalent bonds in base planes of cubic carbon conjugated prisms. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 342–349. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-342-349

Введение. Высокое давление и нагрев сырья при синтезе алмаза, в том числе и *c*-C, как в природе, так и в производстве способствуют образованию простых (ординарных) химических связей между атомами углерода и насыщению их валентностей. В результате свободные электроны отсутствуют. Данные процессы вызывают перестройку сферических электронных оболочек атомов при образовании другой конфигурации. Их можно представить в виде простых связей двухатомных молекул [1].

Траектория движения электронов связей свободных молекул имеет пространственный вид, называемый «электронное облако» [2]. При отсутствии каких-либо ограничений на распространение в пространстве орбиталь электронов связей такой молекулы приобретает вид пространственной кривой как совокупности двух идентичных по виду и параметрам эллиптических орбиталей, которые располагаются в плоскостях *xPy* и *xPz*. Результат такого взаимодействия – набор орбиталей – выглядит в пространстве эллипсоидом с миделевым сечением в виде окружности, радиус *b* которой равен малой полуоси эллипса.

В литературе отсутствует информация о причинах необходимости внешних воздействий, в частности давления, на субъекты реакций – заряды атомов и электронов – в процессе преобразования углерода в алмаз. Цель настоящей работы – расчет одной из связей в ячейке *c*-C для определения давления, необходимого для сближения реагирующих атомов при образовании связи. Описание пространственной ячейки *c*-C (гранецентрированный куб) и расчеты проведены после ее преобразования в гексагональную призму. Кристалл *c*-C можно представить как набор сомкнутых призм.

Строение ячейки *c*-C после преобразования. В гексагональной анаморфозе ячейка *c*-C имеет вид гексагональной призмы с постоянными a_h = 1,998422156·10^{-10} м и c_h = 4,895114575·10^{-10} м [2]. Она состоит из двух базовых плоскостей *A* – правильных шестиугольников, разнесенных на расстояние c_h. Шестиугольники вписаны в окружности радиусом a_h. Главная ось призмы проходит перпендикулярно через центры шестиугольников. В центрах и углах шестиугольников располагаются атомы углерода. Также атомы углерода занимают лунки, образовавшиеся между атомами базовых плоскостей, с центрами, расположенными на промежуточных плоскостях *B* и *C*. Это трехслойная упаковка ...ABCA... с регулярным расположением атомов.

Расположение атомов и траектории движения электронов связей могут быть описаны геометрическими соотношениями призмы кристалла *c*-C с использованием энергетических параметров. В [4] рассчитаны энергетические параметры связей на основе модели дефектов, в том числе вакансий, возникающих при уходе электрона от атома в кристалле. Заряд такого дефекта V^+ соответствует заряду электрона.

Несмотря на равенство зарядов атомов и их однородность, свойства кристалла *c*-C при внешнем воздействии могут заметно различаться. Анизотропия свойств зависит от вида и направления воздействия (сдвиг, сжатие, нагрев, удар), природы и значения зарядов, а также межатомного расстояния, формы орбитали и места нахождения электронов связей. Пример вычисления значения диэлектрической проницаемости *c*-C приведен в работе [5].

Расположение атомов углерода в ячейке. На рис.1 представлен вид базовой плоскости призмы *DEFGHJ* и ее окружения – базовых плоскостей ячеек призм № 1, 2, 3, 4, 5 и 6. Это гексагоны, вписанные в окружности радиусом a_h. Центральные атомы базовых плоскостей призм образуют связи с атомами *H* и *E,* расположенными на больших диагоналях гексагонов. Две оставшиеся валентности центрального атома каждой базовой плоскости образуют связи с центральными атомами примыкающих призм. Это могут быть призмы с базовыми плоскостями *DEFGHJ* и $D_6E_6F_6G_6H_6J_6$, а их связь $O - O_6$ имеет форму эллипса. На рис.1 приведен только один эллипс *KLMN* с центром *P* и фокусами *O* и O_6, в которых расположены атомы углерода. Другие эллипсы, относящиеся к гексагонам № 3 и 6, отмечены пунктиром. Орбиталь, построенная в плоскости *xPy*, проходит в плоскости, перпендикулярной базовой плоскости, вдоль главных осей призм № 3 и 6. Ее положение совпадает с малым диаметром гексагона, т.е. с положением оси $O_3 - O - O_6$ и перпендикулярно большому диаметру *HE*. Фокусное расстояние такой орбитали равно радиусу вписанной в гексагон окружности. В фокусах эллипсов каждой связи размещаются центры атомов, а электроны связей перемещаются по орбитали.

Орбиталь связи $O - O_6$ из-за влияния орбиталей атомов, расположенных в углах *D* и *J* гексагона *DEFGHJ*, имеет вид плоской кривой. На рис.1 она выделена жирной замкнутой кривой, расположенной в плоскости *xPy*, и подвергается влиянию зарядов атомов *D* и *J*. Это эллиптическая орбиталь *KLMN* с центром *P*, которая связывает центральный атом *O* гексагона *DEFGHJ* с центральным атомом O_6 гексагона $D_6E_6F_6G_6H_6J_6$

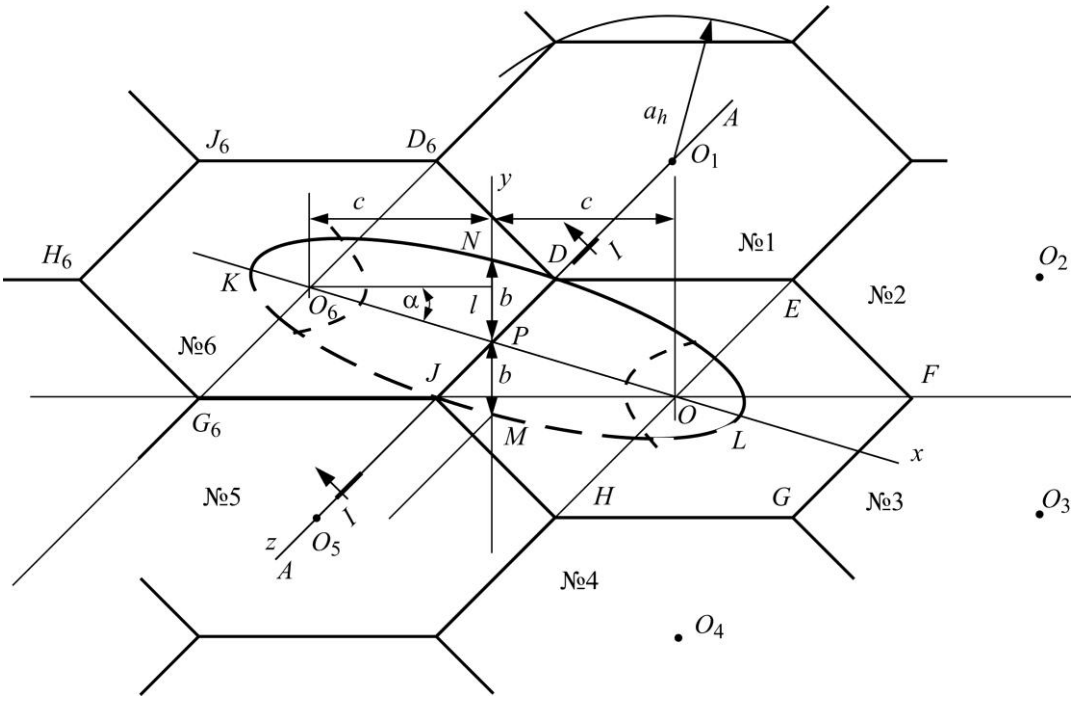


Рис.1. Вид базовых плоскостей гексагональных призм *c*-C
Fig.1. Aspect base plants of hexagonal prisms *c*-C

базовой плоскости призмы № 6. Плоскость *A* относится к двум призмам, которые состыкованы торцами. Соответственно, орбиталь проходит через каждую из них. Параметры орбитали вычислены в представлении совершенного кристалла *c*-C с плотностью 3560 кг/м³ [6]: фокусное расстояние $c = a_h \cdot \cos 30° = 1{,}730684355 \cdot 10^{-10}$ м; большая полуось $l = c\sqrt{1{,}5} = 2{,}119646787 \cdot 10^{-10}$ м; малая полуось $b = \sqrt{(l^2 - c^2)} = 1{,}223778643 \cdot 10^{-10}$ м; эксцентриситет $e = c/l = 0{,}816496581$.

В случае связи в *c*-C «свободное» движение валентных электронов орбитали ограничено. Это, прежде всего, проявляется в невозможности занять эллиптическую орбиталь второго атома его электроном связи из-за близкого расположения атомов *D* и *J*. Оба электрона связи перемещаются по одному эллипсу *KLMN*. Можно представить, что это обусловлено силой, направленной извне к центру орбитали *P* по аппликате *Pz*. Эта сила уравновешивает отталкивающие силы заряженных частиц в кристалле *c*-C.

Взаимодействие зарядов при формировании орбитали. Заряды атомов орбитали *O* и O_6 вместе с атомами базовой плоскости *D* и *J* создают потенциальный фон, в котором перемещаются электроны связей. Как видно из рис. 1, орбиталь движения электронов связей *KLMN* находится в плоскости *xPy*, а атомы *D* и *J*, оказывающие влияние на электроны этой связи, закреплены в плоскости *yPz*. Следовательно, воздействие этих атомов на электроны связей *KLMN* осуществляется через индукцию.

Положительные заряды атомов, расположенных в фокусах *O* и O_6, создают поле в различных точках пространства в соответствии с долей заряда и расположением. Взаимодействие зарядов атомов *O* и O_6 с электронами проявляется в притяжении последних (см. рис. 1). Рассмотрим их взаимодействие в момент прохождения электронами точек *M* и *N* орбитали. Векторы полей **OP** и $\mathbf{O_6P}$, исходящие из фокусов *O* и O_6 к центру орбитали *P*, представляют собой отрезки прямой. Каждый из них можно представить

суммой векторов **O_6N** и **NP**, а также **ON** и **NP**, аналогично векторы **O_6M** и **MP** и **OM** и **MP.** Векторы **MP** и **NP** имеют направление к центру орбитали *P*. Следует отметить, что величина заряда, участвующего в создании поля, направленного к двум малым вершинам орбитали *M* и *N*, соответственно равна двум половинам долей зарядов атомов, расположенных в фокусах.

Модуль каждого из двух векторов **MP** и **NP** – значение напряженности поля, создаваемого зарядами атомов фокусов как в точке *M*, так и в точке *N*, определяется соотношением, которое содержит произведение действующего значения зарядов и геометрического фактора:

$$X^{+}_{MO} + X^{+}_{NO_6} = [(0{,}5Z_{эфф}/4)q)(4\pi\varepsilon_o\varepsilon)^{-1}]\{(l)^{-2})\sin\alpha\}, \qquad (1)$$

где X^{+} – модуль вектора поля притяжения; $Z_{эфф}$ = 0,784 – доля эффективного заряда центральных атомов *O* и O_6 соответственно гексагонов *DEFGHJ* и $D_6E_6F_6G_6H_6J_6$ призмы (полный заряд атома углерода равен 6 а.е.з., но из-за экранирования действующее значение заряда уменьшается на коэффициент экранирования *s* = 2,864 а.е.з. [2]); $q = 1{,}602189\cdot10^{-19}$ Кл – заряд электрона; $\varepsilon_o = 8{,}854188\cdot10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость среды (для вакуума ее значение равно единице); $l = c\sqrt{1{,}5}$ длина большой полуоси эллиптической орбитали; α – угол между большой полуосью и вектором к малой вершине орбитали *N*, а также к вершине орбитали *M*; $\sin\alpha = 1/\sqrt{3}$.

Векторы **MP** и **NP** направлены от малых вершин эллипса вдоль по аппликате к центру *P*, что создает эффект притяжения. При расчете поля учитываются половины доли заряда.

Подставив числовые значения в уравнение (1), определим модуль поля вектора притяжения в точках *M* и *N* (малых вершинах эллипса): $X^{+}_{MO} + X^{+}_{NO_6} = 1{,}450719942\cdot10^{10}$ В/м.

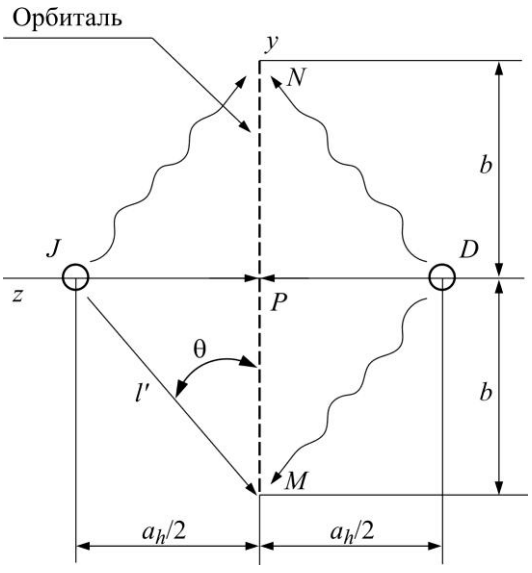


Рис.2. Миделевое сечение эллипсоида по *I* – *I* (см. рис.1): ~~~ индукция зарядов атомов *D* и *J*; – – – направление вектора поля

Fig.2. Middle section of ellipsoid on *I* – *I*. It is influence charge atoms *D* and *J* (~~~) and direction vector field induction (– – –)

На рис.2 показано миделевое сечение эллипсоида по *I* – *I* (см. рис.1). Орбиталь в этой проекции можно представить отрезком прямой, его концы отражают положение атомов орбитали *M* и *N*. Также приведено положение атомов *D* и *J* рассматриваемых базовых плоскостей призм. Оно позволяет уточнить нахождение действующих зарядов в углах *D* и *J* гексагона *DEFGHJ* относительно орбитали. Воздействие этих зарядов проявляется как индукция. Распределение потенциала в пространстве, окружающем два равных однозначных заряда, приведено в [7].

Применительно к решаемой задаче расчетное уравнение наведенного потенциала для малых вершин орбитали *M* и *N* можно представить как произведение заряда и геометрического фактора [8]:

$$\Delta\varphi = (\varphi_{M,N} - \varphi_P)_{D,J} = [((0{,}5\, Z^{+}_{эфф}/4)q2)]/(4\pi\varepsilon_o\varepsilon)[2(1/l' - 1/b)], \qquad (2)$$

где $l' = \sqrt{[(a_h/2)^2 + b^2]} = 1{,}579891435\cdot10^{-10}$ м – расстояние между электронами (малыми вершинами M и N орбиталей) и углами D и J гексагона $DEFGHJ$.

Наведенный потенциал в малых вершинах M и N эллиптической орбитали, вычисленной по (2), $\Delta\varphi = -8{,}305271817$ В. Соответствующее значение поля может быть определено в любой точке орбитали по первообразной функции – потенциалу. В точках M и N поле $(X^{+}_{M,N})_{D,J} = \Delta\varphi/l' = 5{,}256862359\cdot10^{10}$ В/м. Знак перед числовым значением указывает на характер воздействия – это притяжение. Суммарное значение модуля поля зарядов атомов, расположенных в фокусах орбитали и индукции $X^{+} = X^{+}_{M,N} + (X^{+}_{M,N})_{D,J} = 6{,}707582901\cdot10^{10}$ В/м.

Противоположный эффект создают электроны связей, перемещающиеся по орбитали $KLMN$. Их положение в момент прохождения малых вершин показано на рис.3. Профиль орбитали представляет собой отрезок прямой между малыми вершинами орбитали M и N. Взаимодействие электронов в момент прохождения этих вершин проявляется как расталкивающее поле с направлением от центра P по оси Pz наружу. Модуль напряженности поля вектора отталкивания электронов связей $X^{-}_{M,N}$ в момент прохождения ими малых вершин орбитали – точки M и N: $X^{-}_{M,N} = q(4\pi\varepsilon_o\varepsilon)^{-1})\cdot(l')^{-2}\cdot\sin\Theta$ достигает значения $-3{,}648636924\cdot10^{10}$ В/м. В формировании отталкивающего поля участвуют два электрона, которые проходят малые вершины орбитали M и N. Соответственно, его значение $X^{-} = -2\,X^{-}_{M,N} = -7{,}297273848\cdot10^{10}$ В/м. Поле отталкивания X^{-} превышает поле притяжения X^{+}: ($|X^{-}| > |X^{+}|$), а их разность – $\Delta X = -0{,}589690947\cdot10^{10}$ В/м. Отметим, что поле отталкивания превышает поле притяжения только в момент прохождения электронами малых вершин орбитали M и N. Эффектом такого взаимодействия может быть разрыв связи. Противодействие разрыву служит внешнее воздействие, которое зафиксировано связью.

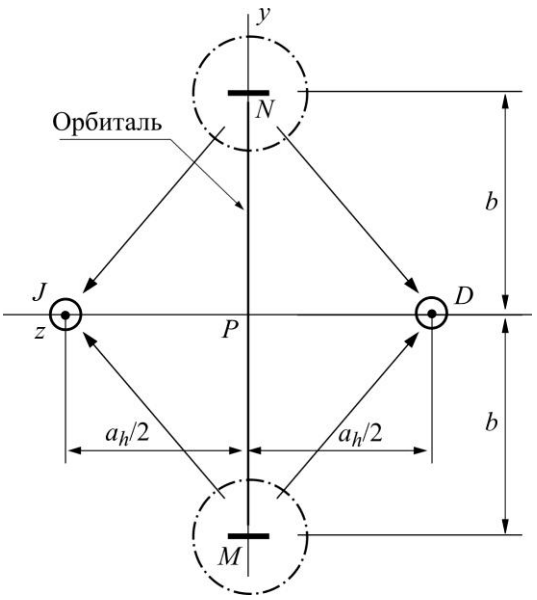


Рис.3. Расположение электронов связей в момент прохождения ими малых вершин орбитали M и N

Fig.3. It is dispose electrons of band in moment passing small tops of elliptical orbital M and N

Алгебраическую сумму полей притяжения и отталкивания можно применить для вычисления силы, действующей от центра P орбитали по аппликате наружу. Это электрическая сила, которая определяется как произведение модуля поля ΔX и заряда электрона q. При прохождении электронами малых вершин орбитали ее значение равно $F = \Delta X\cdot q = 0{,}944796348\cdot10^{-9}$ Н.

Внешнее давление, формирующее эллиптическую орбиталь связи. При определении давления принято допущение о равномерном распределении электрической силы по площади орбитали $KLMN$: $S = \pi bl = 8{,}149223701\cdot10^{-20}$ м². Предполагается, что сила, действующая извне вдоль оси zP к центру орбитали, также равномерно распределена

по площади орбитали. Действие внешней силы связано с преодолением смещения электронов под воздействием силы F. При этом необходимо учитывать влияние диэлектрической проницаемости ε = 5,627745 для *c*-C [5]. Подстановка этих значений в соответствующее расчетное уравнение дает искомое значение давления: $p = F/(S\varepsilon) = 0{,}020600964 \cdot 10^{11}$ Н/м^2, т. е. ~ 20,33 кбар. Это значение может быть принято при подборе параметров синтеза связей, формируемых на базовых плоскостях (20,331571 кбар).

Заключение. Приведенные построения и расчеты выявили момент равенства электрической силы, создаваемой электронами связей, которая действует как расталкивающая, и силы внешнего воздействия. Значение электрической силы изменяется во времени в соответствии с перемещением электронов связи: при прохождении электронами миделевого сечения оно достигает максимума, а затем убывает до нуля. Вероятно, что в момент сближения атомов углерода на расстояние, при котором наблюдается баланс электрических сил (эти силы расталкивают атомы) и сил сжатия, а также внешней силы, возможно спаривание электронов контактирующих атомов, т.е. образование ковалентной связи. Данная связь образуется и в окружающих гексагонах. Таким образом, ковалентные связи между атомами в *c*-C возможны только при внешнем воздействии – сжатии. Можно полагать, что действием электронов связей в другие моменты времени является экранирование зарядов атомов связи.

Альтернативой синтезу *c*-C при «статическом» давлении может быть процесс, основанный на столкновениях ускоренных атомов углерода, в том числе возбужденных, извлекаемых из газоразрядной плазмы. Известно, что продолжительность времени образования связи между двумя атомами, находящимися в необходимом энергетическом состоянии, составляет порядка 10^{-8}–10^{-10} с. Однако этого достаточно для преобразования конфигурации электронных оболочек атомов в молекулярную связь. Возможность образования связи зависит и от значения выделяющейся энергии.

Интенсивные исследования газоразрядной плазмы, в которой накапливаются возбужденные атомы углерода, формирующие алмазные покрытия [9] и успешно применяемые в приборах с «холодным» катодом [10], стимулируют более широкое ее использование.

Литература

1. ***Неустроев С.А.*** Определение межатомных расстояний в кристаллах кубического углерода // Изв. вузов. Электроника. – 2013. – № 6 (104). – С. 82–84.

2. ***Краснов К.С.*** Молекулы и химическая связь. – М.: Высшая школа, 1984. – С. 295.

3. ***Неустроев С.А.*** Влияние упаковки на воспроизводство сингонии кристалла кубического углерода // Изв. вузов. Электроника. – 2016. – Т. 21. – № 6. – С. 515–519.

4. ***Крёгер Ф.*** Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – С. 654.

5. ***Неустроев С.А., Неустроев Н.С.*** Теоретическое определение диэлектрической проницаемости кубического углерода // Изв. вузов. Электроника. – 2018. – Т. 23. – № 5. – С. 439–445.

6. Большая советская энциклопедия. Т.1. – 3-е изд. – М.: Изд-во Сов. энциклопедия, 1970. – С. 454.

7. ***Clementi E.A., Raimondi D.L.J.*** Atomic screening constants from SCF functions // Chem. Phys. – 1963. – Vol. 38. – No. 11. – P. 2686–2689.

8. ***Говорков В.А.*** Электрические и магнитные поля. – М.: Энергия, 1968. – 487 с.

9. Твердотельный автоэмиссионный диод / ***В.А. Беспалов, Э.А. Ильичев, А.Е. Кулешов и др.*** // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. – Вып. 4. – С. 46–50.

10. Исследование технологий формирования наноструктурированных эмиссионных сред для сильноточной радиочастотной электроники / ***В.А. Беспалов, Э.А. Ильичев, Е.П. Кириленко и др.*** // Изв. вузов. Электроника. – 2014. – № 4(108). – С. 27–35.

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.; после доработки 18.09.2018 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

Неустроев Степан Архипович – доктор технических наук, профессор Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), doloto@list.ru

Неустроев Николай Степанович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник НИИ материаловедения (Россия, 124460, г. Москва, г. Зеленоград, Георгиевский пр., 5/2)

References

1. Neoustroev S.A. Determination distances between atoms in crystal c-C. *Izvestiya vuzov. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2013, no. 4(84), pp. 86–88. (in Russian).

2. Krasnov K.S. *Molecules and chemical bonds*. Moscow, Vysshaya shkola, Publ., 1984. 295 p. (In Russian).

3. Neoustroev S.A. Influence of Packing on Reproduction Syngonia of *c*-C. *Izvestiya vuzov. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2016, vol. 21, no.6, pp. 515–519. (in Russian).

4. Krőger F.A. *Chemistry Imperfect crystal*. Moscow, MIR Publ., 1969. 654 p. (in Russian).

5. Neoustroev S.A., Neoustroev N.S. Theoretical determination of c-C dielectric permeability. *Izvestiya vuzov. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2018, vol. 23, no. 5, pp. 439–445. (in Russian).

6. *Great Soviet Encyclopedia*. Vol.1. 3 ed. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1970. 454 p. (In Russian).

7. Clementi E.A., Raimondi D.L. Atomic screening constants from SCF functions. *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, no. 11, pp. 2686–2689.

8. Govorcov V.A. *Electric and magnetic fields*. Moscow, Energy Publ., 1968. 487 p. (in Russian).

9. Bespalov V.A., Il'ichev E.A., Kuleshov A.E. et al . Solid state autoemissied diod. *Pis'ma v ZHTF = Letters to JTP*, 2013, vol. 39, no. 4, pp.46–51. (in Russian).

10. Bespalov V.A., Il'lichev E.A., Kirilenko E.P., Kozlitin A.I., Kuleshov A.E., Migunov D.M., Nabiev R.M., Petrukhin G.N., Rychkov G.S., Sakharov O.A., Trifonov A.I. Peculiarities of forming emission structures for powerful microwave electronics. *Izvestiya vuzov. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2014, no. 4 pp. 27–35. (In Russian).

Received 18.09.2018; Revised 18.09.2018; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Stepan A. Neoustroev – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Institute of Perspective Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), doloto@list.ru

Nikolay S. Neoustroev – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, RIMST (Russia, 124460, Moscow, Zelenograd, Georgievskiy pr., 5/2)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И МАРШРУТЫ
TECHNOLOGICAL PROCESSES AND ROUTES

УДК 544.558:621.3.049.77 **DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-350-362**

Применение метода комплексного планирования эксперимента для оптимизации процесса глубокого анизотропного плазменного травления кремния

***Г.А. Рудаков*[1], *В.В. Парамонов*[2]**

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

grigory.rudakov@gmail.com

При формировании структур методом глубокого анизотропного плазменного травления кремния с малыми и сверхмалыми аспектными отношениями (много меньше 0,5) возникают сложности, связанные с геометрией структур и качеством травления. Это, в частности, обусловлено большими площадями вскрытия (30 % и более от общей площади пластины), что качественно отличает данный процесс от процесса формирования глубоких щелей с аспектными отношениями более 100. В работе исследованы характеристики процесса глубокого анизотропного плазменного травления кремния в зависимости от операционных параметров для структур с малым аспектным отношением (менее 0,5). Рассмотрены такие параметры процесса, как профиль травления, радиус кривизны дна и отсутствие микродефектов (эффект «черного кремния») на поверхности дна структуры после травления, равномерность глубины травления по пластине, селективность травления кремния по отношению к маске из фоторезиста. С использованием комплексного подхода в планировании и анализе данных эксперимента согласно методу Тагучи проведена качественная оценка влияния операционных параметров на выходные характеристики процесса. Из 13 наблюдаемых параметров выявлены 7 наиболее значительных, которые оказывают максимальное влияние на выходные характеристики процесса. Это позволило значительно сократить количество экспериментов при дальнейшей оптимизации режимов травления и достичь существенного улучшения характеристик процесса. Процессы с оптимальными режимами позволяют получать максимально вертикальные профили травления. При этом неравномерность травления составляет менее ± 3% при глубине 300 мкм и суммарной площади травления порядка 50 % от площади пластины.

© Г.А. Рудаков, В.В. Парамонов, 2019

Ключевые слова: глубокое анизотропное плазменное травление кремния; Bosch-процесс; МЭМС; планирование эксперимента; сверхмалое аспектное отношение; площадь вскрытия

Для цитирования: Рудаков Г.А., Парамонов В.В. Применение метода комплексного планирования эксперимента для оптимизации процесса глубокого анизотропного плазменного травления кремния // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 350–362. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-350-362

Application of Complex Planning of Experiment Method to Optimize Process of Deep Anisotropic Silicon Plasma Etching

G.A. Rudakov[1], V.V. Paramonov[2]

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

grigory.rudakov@gmail.com

Abstract: During the formation of the structures using the deep anisotropic plasma etching of the silicon method with small and ultra-small aspect ratios (much less than 0.5), a number of difficulties, related to the geometry of the structures and the quality etching has been observed. In particular, this is due to large areas, 30% or more of the total area of the substrate, which qualitatively distinguishes the process from the formation of deep trenches with aspect ratios of more than 100. In the work the characteristics of the process of the deep anisotropic plasma etching of silicon depending on the operating parameters for structures with small aspect ratio (less than 0.5) have been investigated. The following aspects of the process have been considered: etching profile, radius of bottom curvature and the absence of microdefects (black silicon effect) on the bottom surface of the structure after etching, uniformity of the etching depth across the substrate, selectivity of silicon etching with respect to the photoresist mask. The use of an integrated approach in planning and analyzing the data of the Taguchi experiment has permitted a qualitative assessment of the influence of operational parameters on the output characteristics of the process. Out of 13 observed parameters 7 the most significant ones have been identified, which have the maximum effect on the process output characteristics. This has made possible to significantly reduce the number of experiments with further optimization of the etching modes and to achieve a significant improvement of the process characteristics. The processes with optimal modes allow obtaining maximally vertical etching profiles and the etching unevenness at the same time reaches the values less than ±3 % at a depth of 300 μm and the total etching area of about 50 % of the plate area.

Keywords: deep anisotropic plasma etching of silicon; Bosch-process; MEMS; experiment planning; ultra-low aspect ratio; open area

For citation: Rudakov G.A., Paramonov V.V. Application of complex planning of experiment method to optimize process of deep anisotropic silicon plasma etching. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 350–362. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-350-362

Введение. Процессы глубокого анизотропного плазменного травления (ГАПТ) кремния на основе Bosch-процесса широко применяются в производстве таких микроэлектромеханических систем (МЭМС), как гироскопы, акселерометры, актюаторы и т.п. [1–3]. Основное преимущество данного процесса – возможность формирования в монокристаллическом кремнии структур с большими аспектными отношениями (более 100) [4–6]. Структуры, получаемые с использованием ГАПТ, отличаются высокой анизотропией, малыми уходами под исходную маску и приемлемой шероховатостью боковых стенок. Однако при формировании структур с большими площадями травления и малыми, а также сверхмалыми аспектными отношениями (менее 0,1) возникают определенные сложности с контролем профиля травления и обеспечением требуемого качества дна структуры [7, 8].

При проведении операции ГАПТ наиболее важными являются один или сразу несколько параметров в зависимости от конкретной операции для определенного изделия. Без изучения зависимостей характеристик процесса ГАПТ от операционных режимов достичь требуемых параметров практически невозможно. Общие тенденции этих зависимостей широко освещены в литературе и могут быть использованы для базовых пониманий процесса [9, 10]. Отметим, что практическое применение данных зависимостей ограничено конкретным оборудованием, для которого они получены. Связано это с тем, что каждый производитель оборудования имеет уникальный реактор травления, характеризующийся газодинамическими, геометрическими, электрическими и другими параметрами. Эти конструктивные особенности оказывают существенное влияние на условия протекания химических реакций в процессе травления и определяют его характеристики. Именно по этим причинам исследователям и инженерам приходится настраивать процессы ГАПТ под конкретное оборудование с учетом конструктивно-технологических особенностей и потребностей будущих изделий [11].

На рис.1 представлена микрофотография тестовой структуры с аспектным отношением менее 0,1, сформированной в процессе ГАПТ для структур с аспектным отношением более 5. Видно, что профиль травления имеет отрицательные углы наклона и округлое дно с большим количеством микродефектов. Это свидетельствует об использовании неоптимальных операционных параметров в процессе ГАПТ для структур с аспектным отношением 0,1. Неравномерность травления в пределах пластины при таких условиях достигает ±15 %.

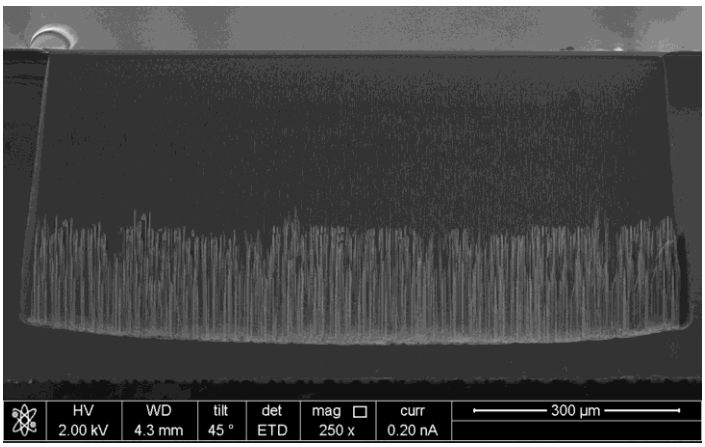


Рис.1. Характерный профиль травления структуры с аспектным отношением менее 0,1 в режиме неоптимального процесса ГАПТ
Fig.1. The etching profile characteristic of the structure with an aspect ratio of less than 0.1 in the mode of a typical DAPE process

Цель настоящей работы – исследование и оптимизация операционных параметров процесса ГАПТ с использованием метода комплексного планирования и анализа эксперимента для улучшения таких характеристик, как профиль травления, кривизна и отсутствие микродефектов (эффект «черного кремния») на поверхности дна после травления, равномерность глубины травления по пластине, селективность травления кремния по отношению к маске из фоторезиста.

Подготовка эксперимента и оборудование. Процессы травления проводились на кремниевых подожках с фоторезистивной маской. В качестве исходных подложек использованы пластины диаметром 100 мм, толщиной 460 мкм с ориентацией (100) монокристаллического кремния КЭФ-4,5, прошедшие предварительную химическую отмывку в смеси Каро и перикисно-аммиачном растворе. На лицевой стороне пластин сформирована маска из фоторезиста Rohm Raas S1813 Sp15 толщиной 4,5 мкм. В слое маски вскрыты области для травления в виде окружностей диаметром от 4 до 6 мм. При этом суммарная площадь травления составляет примерно 50 % от площади пластины.

Все процессы травления выполнены на установке плазмохимического травления SI 500 PTSA Plasma Etcher производства компании SENTECH Instruments, предназначенной для ГАПТ по типу Bosch-процесса. Реакционная камера установки оснащена источником индуктивно связанной плазмы высокой плотности (ICP), работающим на частоте 13,56 МГц и обеспечивающим максимальную мощность разряда до 3 кВт. Подложка с фоторезистивной маской располагается на охлаждаемом электроде, дополнительно оснащенным нагревательным элементом и системой гелиевого теплоотвода. Такая система позволяет обеспечить точность поддержания температуры подложки во время процесса травления на уровне ±0,5 °С в диапазоне 5–30 °С. Для управления ионным потоком в процессе травления на подложку подается ВЧ-смещение частотой 13,56 МГц и мощностью до 600 Вт. Система подачи газов и регулировки давления обеспечивает переключение из стадии травления в стадию пассивации менее чем за 1 с.

Измерение глубины травления проводилось на оптическом профилометре Microprof 100 компании FRT. Маскирующий фоторезистивный слой оптически прозрачен в рабочем диапазоне длин волн профилометра, что позволило провести измерения глубины с точностью не хуже ±0,5 мкм без его предварительного удаления. Профиль и качество травления тестовых структур анализировались с применением оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Планирование эксперимента. При планировании эксперимента используется метод Тагучи, основанный на применении ортогональных массивов для организации факторов, влияющих на процесс и уровни их изменения [12]. В отличие от факториального метода вместо обязательной проверки всех возможных комбинаций метод Тагучи проверяет пары комбинаций с последующим анализом отношения сигнал/шум [13]. Это позволяет для набора необходимых параметров определить, какие факторы имеют наибольшее влияние на качество продукта при минимальном количестве экспериментов, что существенно экономит время и ресурсы. Существуют три основных типа отношений сигнал/шум.

Первый тип – оптимальные номинальные характеристики (обычно целевые значения, такие как размер, глубина и т.п.):

$$\frac{S}{N} = 10\lg\frac{(S_m - V_e)/n}{V_e}, \qquad (1)$$

где

$$S_m = \frac{(\sum y_i)^2}{n}, \quad V_e = \frac{\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2/n}{n-1},$$

y_i – значение операционного параметра для i-го наблюдения; n – количество наблюдений.

Второй тип – оптимальные минимальные характеристики (стремление достичь значений по принципу меньше – лучше: неравномерность, загрязнения, флуктуация и т.п.):

$$\frac{S}{N} = 10\lg\frac{(\sum y_i)^2}{n}. \quad (2)$$

Третий тип – оптимальные максимальные характеристики (стремление достичь значений по принципу больше – лучше: скорость, селективность и т.п.):

$$\frac{S}{N} = \frac{10\lg\left|\sum(\frac{1}{y_i})^2\right|}{n}. \quad (3)$$

Управляемыми факторами для процесса ГАПТ являются температура, расходы реакционных газов (SF_6, O_2, Ar, C_4F_8), давление, мощность ICP-источника, мощность ВЧ-смещения и время для этапов травления и осаждения. Для каждого фактора определены три уровня варьирования так, чтобы обеспечить нормальное функционирование установки травления (табл.1). В качестве выходных параметров процесса ГАПТ приняты следующие факторы: профиль травления, отсутствие микродефектов, кривизна дна структуры, неравномерность травления по пластине и селективность к фоторезистивной маске (ФРМ).

Таблица 1

Значение параметров процесса ГАПТ для трех уровней варьирования

Table 1

The main factors for the DAPE process with levels of variation of their values

Параметр процесса	Уровень 1	Уровень 2	Уровень 3
Расход SF_6, $см^3$/мин	150	200	250
Расход O_2, $см^3$/мин	10	20	30
Расход Ar, $см^3$/мин	0	10	20
Расход C_4F_8, $см^3$/мин	150	160	170
Давление в камере на шаге травления P_1, Па	5	7	9
Давление в камере на шаге осаждения P_2, Па	3	4	5
Мощность генератора ВЧ-смещения на шаге травления RF_1, Вт	2	4	6
Мощность генератора ВЧ-смещения на шаге осаждения RF_2, Вт	1	2	3
Мощность ICP-источника на шаге травления ICP_1, Вт	800	950	1 100
Мощность ICP-источника на шаге осаждения ICP_2, Вт	700	800	900
Время шага травления t_1, с	9	11	13
Время шага осаждения t_2, с	3	4	5
Температура электрода T, °С	10	15	20

Исходя из количества факторов процесса и уровней варьирования, построена ортогональная матрица Тагучи размерностью L27 (табл.2). При такой компоновке основной вклад параметров процесса на выходные характеристики может быть проанализирован исходя всего из 27 экспериментальных процессов. Для повышения статистической достоверности каждая комбинация имеет по три повторения, а для исключения систематической ошибки повторения проводятся в случайном порядке.

Таблица 2

План эксперимента на основе ортогональной матрицы размерностью L27

Table 2

Experimental plan based on an orthogonal matrix of dimension L27

Номер эксперимента	SF_6	O_2	Ar	C_4F_8	P_1	P_2	ICP_1	ICP_2	RF_1	RF_2	t_1	t_2	T
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	3	3	3
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	1	1	1
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1	2	2	2
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	2
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	1	3	3	3
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3	1	2
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1	3	1	2
14	2	2	3	1	2	3	1	3	1	2	1	2	3
15	2	2	3	1	3	1	2	1	2	3	2	3	1
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2

Результаты и их обсуждение. Режимы процессов травления на каждом шаге эксперимента задаются в соответствии с планом (см. табл.2). При этом количество циклов «травление плюс осаждение» для всех процессов эксперимента постоянно и равно 100. Основные результаты травления приведены в табл.3.

Анализ радиусов кривизны дна структуры не дает объективных результатов из-за сложности определения числовой шкалы сравнения. Наблюдаются три типа формы дна: выгнутая вверх, выгнутая вниз, а также сплошная прямая. В случае если прямое дно считать нулевым уровнем, то другие два типа приобретают положительные и отрицательные значения, что не позволяет применить используемые методы расчета сигнал/шум. При качественном анализе кривизны дна структур не удается выделить очевидного тренда или заметного влияния параметров на данную характеристику в рамках данного эксперимента.

Таблица 3

Результаты экспериментальных процессов

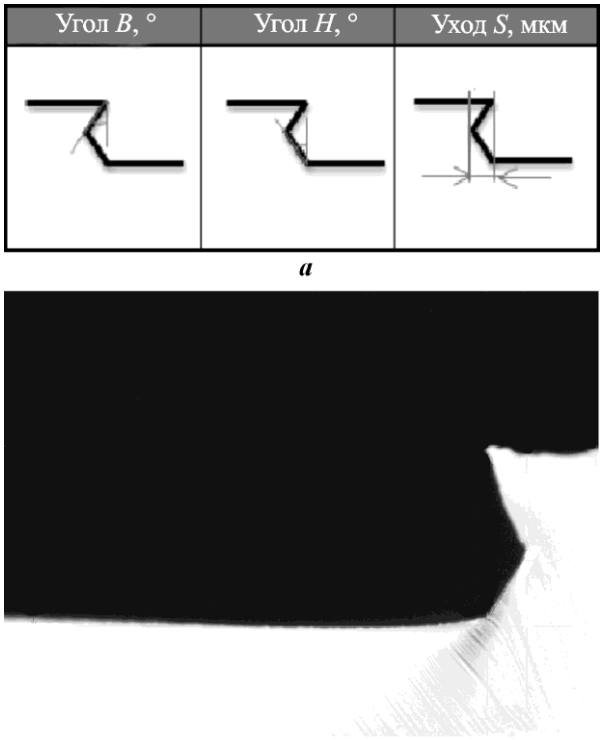
Table 3

The results of experimental processes

Номер эксперимента	Угол *B*, град.	Угол *H*, град.	Уход *S*, мкм	Содержание микродефектов, %	Неравномерность травления, ±%	Селективность Si/ФРМ
1	14,5	0	42,5	0	3,2	222
2	7,5	0	14,5	0	3,1	101
3	3	0	32	19	53,2	89
4	14	28	33,5	0	2,2	111
5	12	24,5	4	0	3,3	118
6	13	0	35,5	0	2,9	236
7	14	25	34,5	0	2,1	82
8	13	21	38	0	2,3	182
9	14,5	19	44	3	3,3	156
10	23	29	45	0	3,0	95
11	1	0	0	100	45,3	235
12	11	4	31,5	0	4,5	243
13	23	35	57	0	2,9	63
14	0,5	0	0	100	0,0	0
15	7	0	25,5	1	3,2	212
16	15	27,5	28	0	7,5	122
17	6,5	0	20	0	2,4	164
18	7,5	0	23,5	0	4,1	133
19	9	0	19	0	6,4	98
20	19,5	29,5	55,5	0	3,8	134
21	0,5	0	1	100	19,0	52
22	11,5	13,5	18,5	0	6,9	193
23	2,5	0	2,5	0	8,6	174
24	6,5	0	21	0	4,2	152
25	18,5	25,5	38,5	0	2,2	96
26	21	32,5	65,5	0	3,5	110
27	0	0	0	100	10,0	–61

Содержание микродефектов определяется как отношение высоты микродефектов к глубине травления, выраженное в процентном отношении. При анализе профиля травления структур учитывается следующее: вертикальная стенка состоит из двух частей разной длины, размещенных под определенным углом к плоскости дна травления. Поэтому вместо анизотропии, которую обычно используют как характеристику профиля травления, комплексно оцениваются сразу три параметра (рис.2).

На основе полученных данных (см. табл.3) и с использованием формул (1)–(3) рассчитаны отклики сигнал/шум и проведено их ранжирование по степени влияния на выходные характеристики для каждого фактора процесса. Для всех параметров, за исключением селективности Si/ФРМ, отклики сигнал/шум рассчитываются по типу меньше–лучше. Расчет для селективности Si/ФРМ проводится по типу больше – лучше. На рис.3 приведен пример результатов расчета в виде графического представления зависимостей отклика сигнал/шум от уровня варьирования фактора для неравномерности травления.



а

б

Рис.2. Комплексный анализ анизотропии процесса: *а* – схематичное изображение; *б* – пример профиля травления
Fig.2. A comprehensive analysis of the anisotropy of the process: *a* – a schematic depiction; *b* – an example of the etching profile

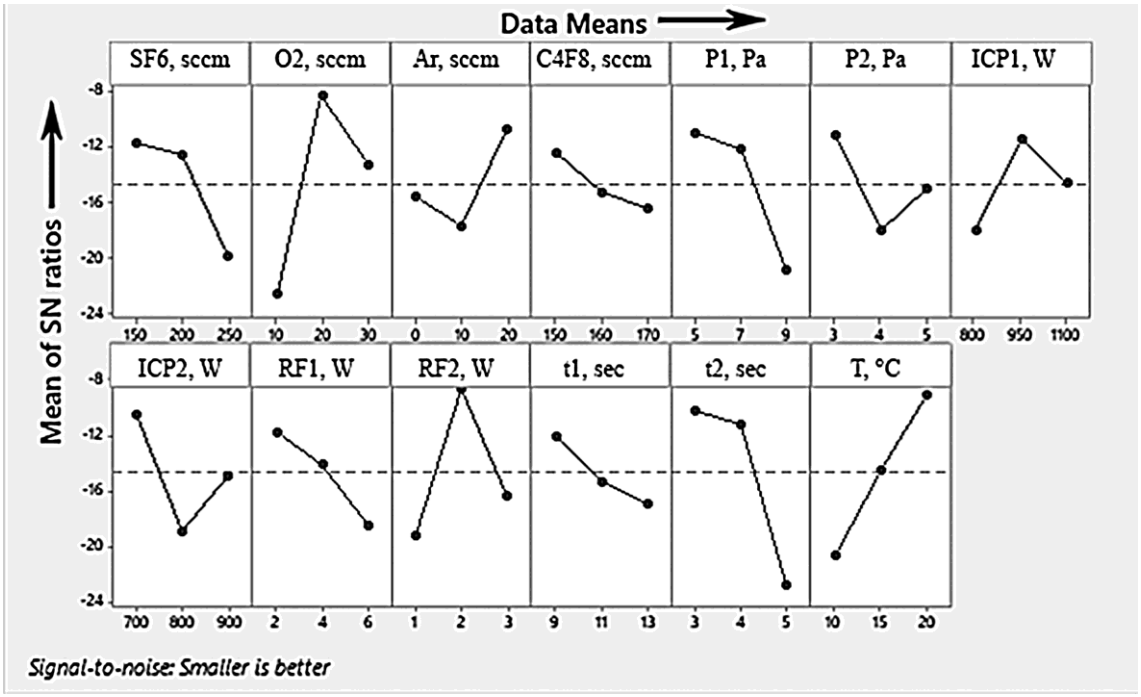


Рис.3. Отклики сигнал/шум на управляющие факторы для неравномерности травления
Fig.3. Signal/noise responses to control factors for etching unevenness

Факторы процесса ранжируются по степени влияния исходя из максимального размаха значений сигнал/шум для каждого из параметров. Чем больше размах сигнал/шум, тем меньше значение ранга для параметра и тем большее влияние данная переменная имеет на процесс, так как одинаковое изменение сигнала приводит к большему эффекту на измеренное изменение выхода. В табл.4 показаны значения рангов для каждого из параметров и выходных характеристик процесса, а также общее влияние на процесс в целом.

Таблица 4

Таблица рангов для основных параметров процесса ГАПТ по отношению к выходным характеристикам

Table 4

Table of ranks for the main factors of the DAPE process in relation to the output characteristics

Выходные характеристики	SF_6	O_2	Ar	C_4F_8	P_1	P_2	ICP_1	ICP_2	RF_1	RF_2	t_1	t_2	T
Угол *B*, град.	5	12	13	8	2	7	1	4	9	11	6	3	10
Угол *H*, град.	4	10	2	12	8	5	1	3	6	13	11	7	9
Уход *S*, мкм	7	10	8	11	2	6	1	3	13	12	5	4	9
Содержание микродефектов, %	11	9	7	6	2	3	1	5	13	12	10	4	8
Неравномерность травления ±%	7	1	8	13	5	9	11	6	10	4	12	2	3
Селективность Si/ФРМ	10	12	6	1	13	4	2	5	8	11	3	7	9
Сумма рангов	44	54	44	51	32	34	17	26	59	63	47	27	48

Метод Тагучи предполагает анализ соотношения сигнал/шум с использованием концептуального подхода, включающего преимущественно графическое представление эффектов и визуальную идентификацию факторов, которые кажутся значимыми. Анализ полученных результатов и рассчитанных откликов показал, что мощность ICP-источника на этапе травления оказывает максимальное влияние практически для всех выходных характеристик, за исключением неравномерности травления. Мощность ICP-источника на этапе пассивации хотя и не находится на первых позициях для каждого из параметров в отдельности, но интегрально оказывает наибольшее влияние на процесс в целом после ICP-мощности на этапе травления. Следующими по степени влияния на процесс являются давление и время на этапах травления и осаждения, а также расход газов SF_6 и Ar. На этом фоне вклад остальных факторов в исследуемом диапазоне значений операционных параметров на выходные характеристики практически не ощутим. Отметим максимальное влияние таких параметров, как расход газов O_2 и C_4F_8 на неравномерность травления и селективность Si/ФРМ соответственно. Однако воздействие на остальные характеристики крайне мало. Как видно из табл.4, кроме расхода газа O_2 на неравномерность травления значительное воздействие оказывает температура. Вероятно, совокупность этих параметров вместе с временем шага пассивации t_2 определяет однородность толщины полимерной пленки, а значит, и однородность ее вскрытия на последующем этапе травления.

Полученные результаты и анализ откликов сигнал/шум позволили определить основные факторы и базовые значения для них: расход газа SF_6, мощность ICP-источника, давление и время на этапах травления и пассивации. С учетом малозначимости остальных параметров их значения зафиксированы и не подвергались дальнейшей вариации.

Путем последовательного изменения параметров проведен детальный анализ их влияния на наиболее значимые характеристики. На рис.4 представлены зависимости выходных характеристик от уровней параметров, каждому из которых соответствует определенное значение (см. табл.1). Видно, что увеличение ICP-мощности на этапе травления способствует уменьшению микродефектов и неравномерности травления, но резко ухудшает профиль структуры. Влияние ICP-мощности на этапе осаждения диаметрально противоположно влиянию ICP-мощности на этапе травления, за исключением неравномерности травления. Увеличение расхода газа SF_6 и давления на этапе травления снижает латеральное травление, что существенно улучшает профиль травления. Однако повышенное давление на этапе травления способствует образованию микродефектов и возникновению эффекта «черный кремний».

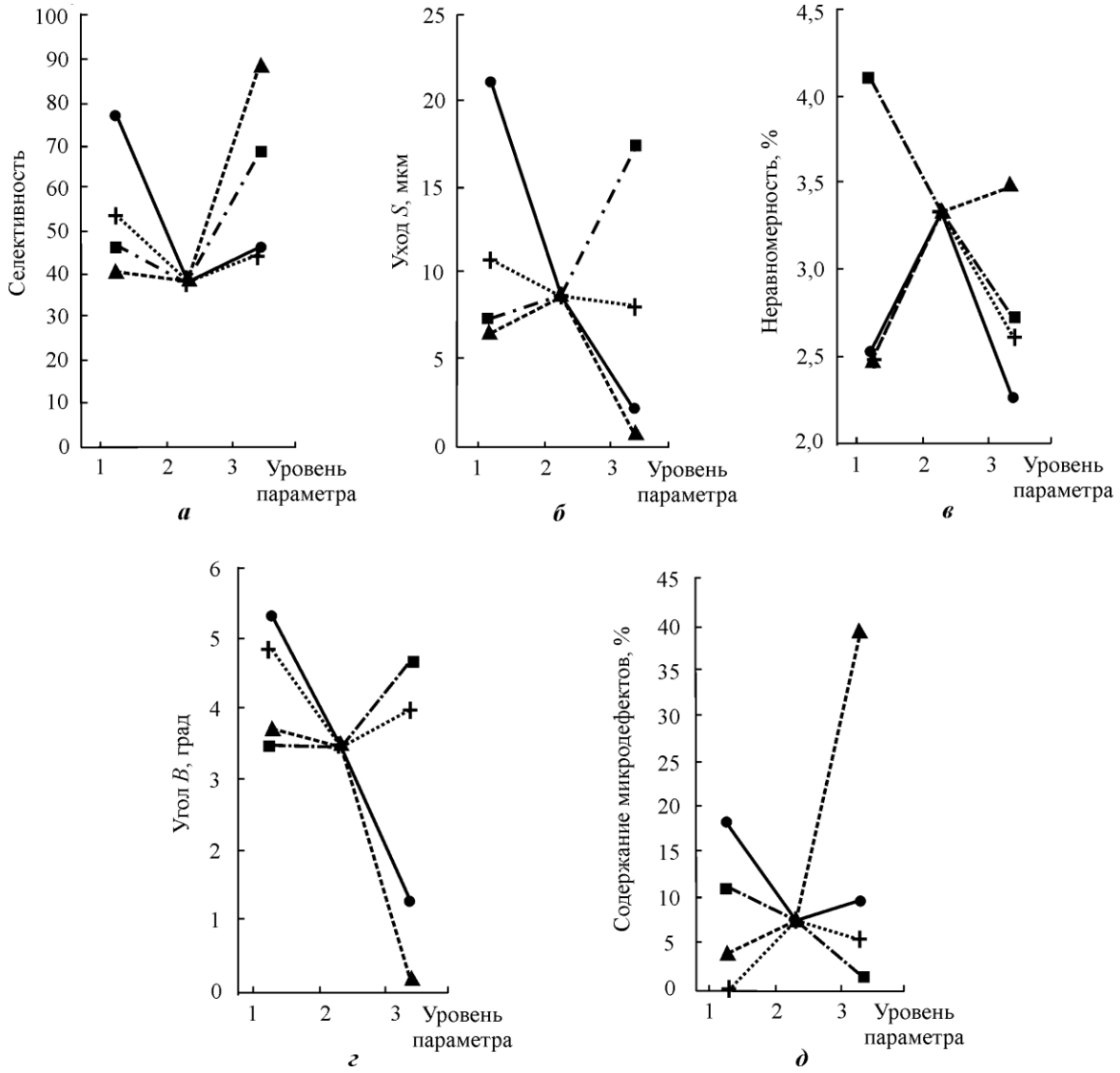


Рис.4. Зависимости селективности (*а*), ухода *S* (*б*), неравномерности (*в*), угла *B* (*г*), содержания микродефектов (*д*) от уровней параметров: ●– расход SF_6; ■– ICP-мощность на шаге травления; ▲– ICP-мощность на шаге пассивации; +– давление на шаге травления

Fig.4. The dependencies of the selectivity (*a*), deviation *S* (*b*), unevenness (*c*), angle *B* (*d*), content of microdefects (*e*) on the parameter levels: ●– SF_6 gas consumption; ■– ICP power at the etching step; ▲– ICP power at the passivation step; +– pressure at the etching step

По результатам дополнительных исследований и с учетом комплексного анализа Тагучи проведена оптимизация процесса ГАПТ для тестовых структур с аспектным отношением менее 0,1 (см. рис.1). В качестве основных параметров при оптимизации процесса приняты профиль травления, отсутствие микродефектов и минимальный радиус дна травления. В процессе оптимизации определены следующие операционные режимы параметра для данных структур: ICP_1 = 800 Вт; ICP_2 = 800 Вт; RF_1 = 4 Вт; RF_2 = 1 Вт; P_1 = 7 Па; P_2 = 4 Па; t_1 = 9 с; t_2 = 3 с; SF_6 = 250 см^3; O_2 = 20 см^3; Ar = 10 см^3; C_4F_8 = 160 см^3; T = 15 °С. Использование оптимизированного режима позволило получить структуры с максимально вертикальным профилем и практически плоским дном травления без наличия микродефектов (рис.5). При таких режимах селективность Si/ФРМ в процессе ГАПТ достигает значений порядка 60, а неравномерность травления не хуже ±3 %.

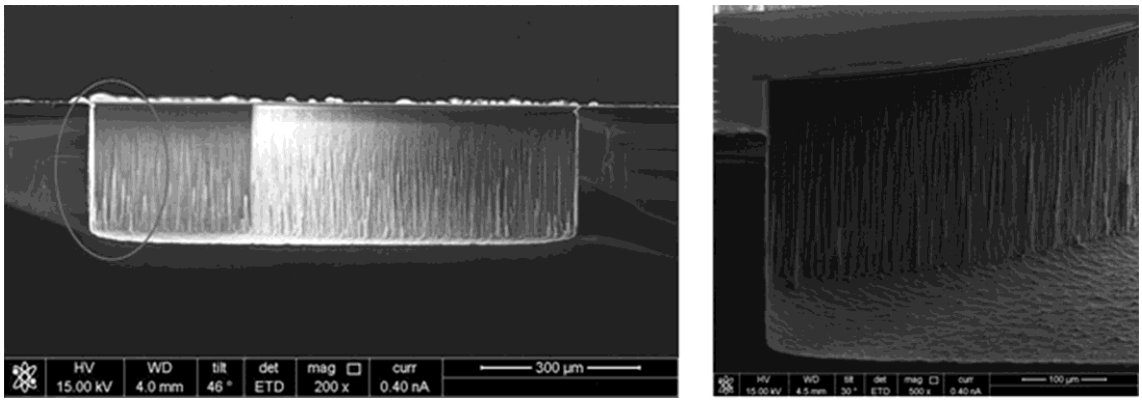


Рис.5. Профиль травления тестовой структуры после оптимизации процесса: *а* – общий вид; *б* – увеличенный фрагмент

Fig.5. The etching profile of the test structure after optimization of the process: *a* – a general view of the test structure; *b* – enlarged fragment of the structure profile

Заключение. Проведенные комплексные исследования процесса ГАПТ структур со сверхмалыми аспектными отношениями и его оптимизация позволили определить пути достижения необходимых характеристик при формировании элементов МЭМС. Из 13 наблюдаемых параметров процесса ГАПТ существенное влияние на характеристики формируемых структур оказывают всего семь: мощности ICP-источника, давление и время на этапах травления и осаждения, а также расход SF_6 на этапе травления. Влияние остальных параметров в исследуемом диапазоне значений малозначительно и позволяет зафиксировать их на текущих значениях при оптимизации процесса. Мощность ICP-источника является доминирующим параметром для всех выходных параметров ГАПТ, за исключением равномерности травления.

На равномерность травления в большей степени оказывают влияние давление на этапе травления и равномерность толщины полимерной пленки, которая, в свою очередь, зависит от времени и однородности температуры подложки на этапе осаждения. Профиль травления преимущественно определяется толщиной осаждаемой полимерной пленки, о чем свидетельствует существенное влияние мощности ICP-источника и времени на этапе осаждения. Достигнуто улучшение характеристик процесса для структур с аспектным отношением менее 0,5.

Оптимизированные режимы позволяют получать профили травления максимально вертикальными, а неравномерность травления при этом составляет менее ± 3% при глубине 300 мкм и площади травления порядка 50 %.

Литература

1. DREM: Infinite etch selectivity and optimized scallop size distribution with conventional photoresists in an adapted multiplexed Bosch DRIE process / ***B. Chang, P. Leussink, F. Jensen et al.*** // Microelectronic Engineering. – 2018. – Vol. 191. – P. 77–83. DOI: 10.1016/j.mee.2018.01.034.

2. Fabrication of high aspect ratio silicon micro-structures based on aluminum mask patterned by IBE and RIE processing / ***J. Mu, X. Chou, T. He et al.*** // Microsyst. Technol. – Vol. 22. – No. 1. – 2016. – P. 215–222. – URL: https://doi.org/10.1007/s00542-015-2661-x) (дата обращения: 02.04.2019).

3. Characterization of a time multiplexed inductively coupled plasma etcher / ***A.A. Ayo´n, R. Braff, C.C. Lin et al.*** // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146. – P. 339–349.

4. ***Голишников А.А., Путря М.Г.*** Разработка процесса глубокого плазменного травления кремния для технологии трехмерной интеграции кристаллов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2014. – №1. – С. 36–41.

5. Deep reactive ion etching of sub-micrometer trenches with ultra high aspect ratio / ***J. Parasuraman, A. Summanwar, F. Marty et al.*** // Microelectron. Eng. – 2014. – No. 113. – P. 35–39.

6. Cyclic etch/passivation-deposition as an all-spatial concept toward high-rate room temperature Atomic Layer Etching / ***F. Roozeboom, F. van den Bruele, Y.L.M. Creijghton et al.*** // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2015. – Vol. 4(6). – P. N5067–5076. DOI: 10.1149/2.0111506jss

7. ***Амиров И.И.*** Плазменные процессы формирования структур для микро- и наномеханических устройств // Автореферат дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Ярославль, 2010.

8. The black silicon method II: the effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches / ***H. Jansen, M. de Boer, J. Burger et al.*** // Microelectron. Eng. – 1995. – Vol. 27 (1–4). – P. 475–480. – URL: https://doi.org/10.1016/0167-9317(94)00149-O). (дата обращения: 02.04.2019).

9. ***Gottscho R., Jurgensen C., Vitkavage D.*** Microscopic uniformity in plasma etching // J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct.-Process., Meas., Phenom. – 1992. – Vol. 10 (5). – P. 2133–2147. – URL: https://doi.org/10.1116/1.586180 (дата обращения: 02.04.2019).

10. ***Тимошенков С.П., Виноградов А.И., Зарянкин Н.М.*** Оптимизация процессов глубокого травления кремния для МЭМС структур // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2013. – №2(118). –С. 68–73.

11. ***Зарывахина С.А., Жмуркин СЮ.*** Оптимизация Bosch-процесса травления // Молодой ученый. – 2017. – № 3(137).– С. 90–93.

12. ***Ефимов В.В.*** Улучшение качества продукции, процессов и ресурсов: учеб. пособие. – М.: КНОРУС, 2007. – С. 96(223).

13. ***Dr. Shyam Kumar Karna, Sahai R.*** An overview on Taguchi Method // International Journal of Mathematical Engineering and Management Sciences. – 2012. – No. 1. – P. 1–7.

Поступила в редакцию 04.04.2019 г.; после доработки 13.05.2019 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

Рудаков Григорий Александрович – научный сотрудник Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 32А), grigory.rudakov@gmail.com

Парамонов Владислав Витальевич – магистрант кафедры интегральной электроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), paramonv77@gmail.com

References

1. Chang B., Leussink P., Jensen F., Hübner J., Jansen H. DREM: Infinite etch selectivity and optimized scallop size distribution with conventional photoresists in an adapted multiplexed Bosch DRIE process. *Microelectronic Engineering*, 2018, vol. 191, pp. 77–83. DOI: 10.1016/j.mee.2018.01.034

2. Mu J., Chou X., He T., Ma Z., He J., Xiong J. Fabrication of high aspect ratio silicon micro-structures based on aluminum mask patterned by IBE and RIE processing. *Microsyst. Technol.*, 2016, vol. 22 (1), pp. 215–222. Available at: https://doi.org/10.1007/s00542-015-2661-x) (accessed 02.04. 2019).

3. Ayo´n AA, Braff R, Lin CC, et al. Characterization of a time multiplexed inductively coupled plasma etcher. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, no. 146, pp. 339–349.

4. Golishnikov A.A., Putrya M.G. Development of the process of deep plasma etching of silicon for the technology of three-dimensional integration of crystals. *Tekhnologiya I konstruirovaniye v elektronnoy apparature = Technology and Design in Electronic Equipment*, 2014, no. 1, pp. 36–41. (In Russian).

5. Parasuraman J., Summanwar A., Marty F. et al. Deep reactive ion etching of sub-micrometer trenches with ultra-high aspect ratio. *Microelectron. Eng.*, 2014, no. 113, pp. 35–39.

6. Roozeboom F., van den Bruele F., Creijghton Y.L.M., Poodt P., Kessels W.M.M. Cyclic etch/passivation-deposition as an all-spatial concept toward high-rate room temperature Atomic Layer Etching. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2015, vol. 4, no. 6, pp. N5067–5076. DOI: 10.1149/2.0111506jss

7. Amirov I.I. *Plasma processes of formation of structures for micro- and nano-mechanical devices*. Abstract of dissertation. Dr. Phys. and Math. Sci. Yaroslavl, 2010.

8. Jansen H., de Boer M., Burger J., Legtenberg R., Elwenspoek M. The black silicon method II: the effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches. *Microelectron. Eng.*, 1995, vol. 27, no. 1–4, pp. 475–480. Available at: https://doi.org/10.1016/0167-9317(94)00149-O) (accessed 02.04. 2019).

9. Gottscho R., Jurgensen C., Vitkavage D. Microscopic uniformity in plasma etching. *J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Nanometer Struct.-Process., Meas., Phenom.*, 1992, vol. 10, no. 5, pp. 2133–2147. Available at: https://doi.org/10.1116/1.586180 (accessed 02.04. 2019).

10. Timoshenkov S.P., Vinogradov A.I., Zaryankin N.M. Optimization of the processes of deep etching of silicon for MEMS structures. *Oboronnyy kompleks – nauchno-tekhnicheskomu progressu Rossii = Oboronny complex – to the scientific and technical progress of Russia*, 2013, no. 2 (118), pp. 68–73. (In Russian).

11. Zaryvahina S.A, Zhmurkin S.Y. Optimization of the Bosch etching process. *Young Scientist*, 2017, no. 3 (137), pp. 90–93. (In Russian).

12. Yefimov V.V. *Improving the quality of product, processes and resource*. Moscow, KNORUS Publ., 2007. 96(223) p.

13. Dr. Shyam Kumar Karna, Sahai R. An overview on Taguchi Method. *International Journal of Mathematical Engineering and Management Sciences*, 2012, no. 1, pp. 1–7.

Received 04.04.2019; Revised 13.05.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Grigory A. Rudakov – Researcher, Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninsky Prospect, 32A), grigory.rudakov@gmail.com

Vladislav V. Paramonov – Master Student of the Integrated Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), paramonv77@gmail.com

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

Полные тексты статей журнала с 2009 по 2018 гг. доступны на сайтах Научной электронной библиотеки: www.elibrary.ru и журнала «Известия высших учебных заведений. Электроника»: http://ivuz-e.ru

УДК 621.793.3:621.357.77 DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-363-369

Исследование влияния технологических параметров процесса микродугового оксидирования на свойства оксидных покрытий

Е.А. Печерская, П.Е. Голубков, О.В. Карпанин, Д.В. Артамонов, М.И. Сафронов, А.В. Печерский

Пензенский государственный университет, г. Пенза, Россия

pea1@list.ru

Одна из основных проблем процесса микродугового оксидирования заключается в его плохой управляемости, обусловленной отсутствием системного формализованного описания зависимостей свойств оксидных покрытий от широкого спектра разнородных факторов. В работе на основе методологии управления качеством и системного анализа систематизирована взаимосвязь между технологическими параметрами процесса микродугового оксидирования и свойствами формируемых покрытий. Предложена структура автоматизированной системы для управляемого синтеза оксидных покрытий. Показано, что отличительной особенностью и преимуществом данной системы является возможность задания и контроля параметров технологического процесса, а также параметров покрытий. Автоматизация процесса микродугового оксидирования реализуется посредством предлагаемых интеллектуальных приложений поддержки исследований параметров оксидных покрытий, которые включают в себя методики и алгоритмы измерения параметров. Полученные результаты позволяют сократить время, затрачиваемое на отработку технологии, оптимизировать технологический процесс синтеза оксидных покрытий.

Ключевые слова: процесс микродугового оксидирования; технологические параметры; автоматизированная система; свойства оксидных покрытий

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-08-00425).

Для цитирования: Исследование влияния технологических параметров процесса микродугового оксидирования на свойства оксидных покрытий / Е.А. Печерская, П.Е. Голубков, О.В. Карпанин и др. // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 363–369. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-363-369

© Е.А. Печерская, П.Е. Голубков, О.В. Карпанин, Д.В. Артамонов, М.И. Сафронов, А.В. Печерский, 2019

Study on Effects of Technological Parameters of Micro-Arc Oxidation on Properties of Oxide Coatings

E.A. Pecherskaya, P.E. Golubkov, O.V. Karpanin, D.V. Artamonov, M.I. Safronov, A.V. Pecherskiy

Penza State University, Penza, Russia

pea1@list.ru

Abstract: One of the main problem of the microarc oxidation process is its poor controllability due to the lack of a systemic formalized description of the dependences of the properties of the oxide coatings on a wide range of heterogeneous influencing factors. In the work based on the methodology of the quality control and the systemic analysis of the relationships between the technological parameters of the micro-arc oxidation and the properties of the formed coatings have been systematized. The structure of an automated system for the controlled synthesis of the oxide coating has been proposed. It has been shown that a distinctive feature and an advantage of this system is the ability to set and control the process parameters as well as the coating parameters. The automation of the micro-arc oxidation process has been implemented through the proposed intelligent applications supporting the study of the parameters of oxide coatings, which include the methods and algorithms for measuring the parameters. The obtained results permit to reduce the time spent on the technology development and to optimize the process of synthesizing the oxide coatings.

Keywords: micro-arc oxidation process; technological parameters; automated system; oxide coating properties

Funding: the study has been supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 19-08-00425).

For citation: Pecherskaya E.A., Golubkov P.E., Karpanin O.V., Artamonov D.V., Safronov M.I., Pecherskiy A.V. Study on effects of technological parameters of micro-arc oxidation on properties of oxide coatings. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 363–369. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-363-369

Введение. Микродуговое оксидирование (МДО) – одно из перспективных направлений повышения коррозионной стойкости и прочности деталей, узлов и изделий из легких металлов, в том числе алюминия, титана и т.д. На свойства оксидных покрытий одновременно оказывает влияние множество факторов различной природы, например тепловые, электромагнитные, химические, механические [1–3]. Это обусловливает сложность установления взаимосвязей между разнородными параметрами, характеризующими свойства покрытий, без которых невозможно рассчитать оптимальный режим работы технологического оборудования. В свою очередь, данная проблема приводит к росту затрат на электроэнергию при МДО и увеличению стоимости получаемых покрытий.

Изучению влияния разнородных факторов на качество МДО-покрытий посвящено большое количество исследований как российских, так и зарубежных ученых. В работе [4] обосновано влияние плотности тока на толщину оксидных покрытий, в работах [5, 6] – влияние частоты, формы импульсов технологического тока на напряжение искрения на

образце с формируемым покрытием. В [7] представлена эмпирическая формула зависимости толщины барьерного слоя МДО-покрытия от формирующего напряжения, рассмотрены закономерности формирования барьерного слоя МДО-покрытия. Выяснено, что наибольшее влияние на толщину барьерного слоя оказывают напряжение и плотность тока. Также выдвинута гипотеза о том, что зависимость скорости роста барьерного слоя от формирующего напряжения линейна в широком диапазоне плотностей тока.

Однако до настоящего времени не существует единого системного подхода к анализу взаимосвязей между параметрами оксидных покрытий и влияющими факторами. В настоящей работе на основе методологии систем качества предлагается систематизация причин, влияющих на свойства МДО-покрытий. Рассматривается структура автоматизированной системы для получения, измерения и контроля параметров МДО-покрытий.

Систематизация факторов, влияющих на свойства МДО-покрытий. К важным показателям качества МДО-покрытий относятся следующие: микротвердость, пористость, электрическая прочность, толщина. В таблице приведены факторы, оказывающие влияние на свойства МДО-покрытий. Отмечено, что ряд свойств зависит, например, от толщины и пористости покрытия, которые определяют электрическую прочность и коррозионную стойкость.

Факторы, влияющие на свойства МДО-покрытий
Factors influencing on MAO-coating properties

Факторы	Параметры качества покрытий
Выработка электролита, плотность тока; время обработки; формирующее напряжение; содержание кристаллических модификаций оксидов алюминия; температура электролита; содержание Na_2SiO_3 в электролите; содержание алюминия в исходном сплаве; чистота обработки поверхности образца	Микротвердость
Плотность тока, время обработки; температура электролита; соотношение катодного и анодного токов; содержание алюминия в исходном сплаве, концентрация Na_2SiO_3; концентрация щелочи в электролите; проводимость электролита; скорость химических реакций; растворяющее действие электролита	Толщина
Проводимость силикатно-щелочного электролита; размер зерна; растворяющее действие электролита; температура электролита; мощность микроразрядов; содержание Na_2SiO_3 в электролите; плотность тока; толщина покрытия; скорость химических реакций; время обработки; чистота обработки поверхности образца; концентрация щелочи в электролите; частота импульсов тока; содержание алюминия в исходном сплаве	Пористость
Напряжение пробоя МДО-покрытия; время обработки; пористость; содержание кристаллических модификаций оксидов алюминия; толщина покрытия; температура электролита; растворяющее действие электролита; концентрация щелочи в электролите; удельное электрическое сопротивление МДО-покрытия; мощность микроразрядов; время обработки	Электрическая прочность
Толщина покрытия; мощность микроразрядов; содержание кристаллических модификаций оксидов алюминия; пористость	Коррозионная стойкость
Пористость, микротвердость, толщина	Износостойкость

Для определения влияния технологических параметров на свойства оксидных слоев используются диаграммы. На рис.1 в качестве примера показана диаграмма, на которой обозначены факторы, задающие толщину МДО-покрытия. Диаграмма учитывает взаимное влияние факторов. Например, от температуры электролита зависят его проводимость, растворяющее действие, скорость химических реакций, которые в совокупности с другими факторами определяют толщину МДО-покрытия.

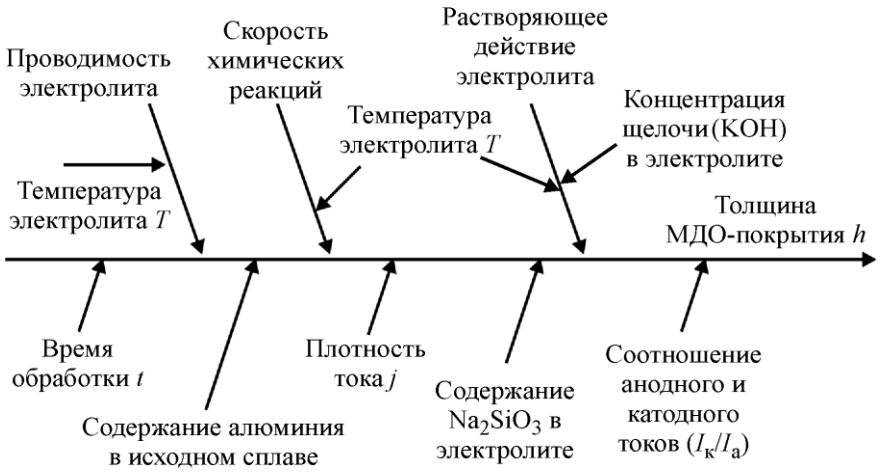


Рис.1. Факторы, влияющие на толщину МДО-покрытий
Fig.1. Factors influencing on MAO-coating thickness

В работе [8] доказана возможность применения нейронной сети для подбора оптимальных режимов МДО-процесса и показана необходимость использования при обучении нейронных сетей причинно-следственных диаграмм. В [9] разработана диаграмма связей, которая позволяет определить основные факторы, влияющие на весь МДО-процесс. Следовательно, можно выявить параметры, которые необходимо измерять и контролировать с помощью автоматизированной системы синтеза и контроля МДО-покрытий.

Структура автоматизированной системы синтеза МДО-покрытий и контроля их параметров. Структурная схема автоматизированной системы МДО (рис.2) включает в себя гальваническую ячейку, в которую помещен образец с наносимым покрытием, блок измерения и управления, состоящий из источника питания системы, источника технологического тока, узла коммутации для автоматизированного подключения измерительных каналов, модуля интерфейса. Измерительные каналы содержат преобразователи для измерения электрического напряжения и тока в гальванической ячейке, оптических параметров микроразрядов, сопротивления формируемого оксидного покрытия, мутности, температуры и выработки электролита. Результаты с выхода измерительных каналов поступают в ЭВМ, где согласно разработанным алгоритмам и методикам возможны графическое представление зависимостей ВАХ МДО-процесса, формовочной кривой (временной зависимости напряжения на образце), а также расчет толщины, микротвердости, пористости и других параметров оксидной пленки.

Автоматизированная система осуществляет контроль параметров технологического процесса: времени обработки, выработки электролита, плотности тока, формирующего напряжения, температуры электролита, состава исходного сплава, чистоты обработки поверхности заготовки, концентрации примесей в электролите и т.д., а также параметров покрытий: микротвердости, износостойкости, коррозионной стойкости, электрической прочности, удельного сопротивления, электропроводности и т.д.



Рис.2. Структурная схема МДО-установки
Fig.2. Schematic structure of developing MAO installation

Автоматизация МДО-процесса заключается в реализации методик измерений параметров, влияющих на свойства покрытий, а также в интеллектуальных приложениях поддержки исследований параметров МДО-покрытий. Такие приложения разработаны по аналогии с интеллектуальным приложением принятия решений при исследовании параметров нано- и микроэлектроники [10, 11].

Заключение. Исследование влияния технологических параметров на свойства МДО-покрытий позволило разработать структуру автоматизированной системы синтеза и контроля параметров МДО-покрытий. Программно реализуемая обработка результатов измерений с выхода измерительных каналов дает возможность исследовать взаимосвязи между технологическими параметрами МДО-процесса и свойствами МДО-покрытий, корректировать технологические режимы автоматизированной системы в процессе формирования МДО-покрытий. В результате сокращается время, затрачиваемое на отработку технологии, и оптимизируется технологический процесс синтеза оксидных покрытий.

Литература

1. Characterization of AZ31 Mg alloy coated by plasma electrolytic oxidation / ***S. Durdu, S. Bayramoglu, A. Demirtas et al.*** // Vacuum. – 2013. – Vol. 88. – P. 130–133.

2. ***Sarbishei S., Faghihi Sani M.A., Mohammadi M.R.*** Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process // Ceramics Int. – 2016. – Vol. 42. – No. 7. – P. 8789–8797.

3. ***Rehman Z.U., Koo B.H.*** Effect of $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ concentration on the microstructure and corrosion properties of two-step PEO coatings formed on AZ91 alloy // Surf. & Coat. Technol. – 2017. – Vol. 317. – P. 117–124.

4. ***Кучмин И.Б., Нечаев Г.Г.*** Плотность тока как определяющий параметр процесса микродугового оксидирования // Вестник СГТУ. – 2013. – Т. 1. – № 69. – С. 62–66.

5. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior / ***V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith et al.*** // Surf. & Coat. Technol. – 2013. – Vol. 226. – P. 100–107.

6. Микродуговое оксидирование при импульсной поляризации в гальванодинамическом режиме / ***П.С. Гордиенко, В.А. Достовалов, И.Г. Жевтун и др.*** // Электронная обработка материалов. – 2013. – Т. 49. – № 4. – С. 35–42.

7. Влияние режимов микродугового оксидирования на образование оксидированного слоя / ***А.Л. Хохлов, Д.А. Уханов, А.А. Глущенко и др.*** // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2013. – Т. 23. – № 3. – С. 128–131.

8. Реализация поддержки принятия решений в управлении процессом микродугового оксидирования на базе искусственных нейронных сетей / ***В.В. Ломакин, Т.В. Зайцева, Н.П. Путивцева и др.*** // Научные ведомости. Сер. Экономика. Информатика. – 2016. – Т. 40. – № 23 (244). – С. 124–133.

9. Methods of applying the reliability theory for the analysis of micro-arc oxidation process / ***P.E. Golubkov, E.A. Pecherskaya, O.V. Karpanin et al.*** // IOP J. of Phys.: Conf. Ser. – 2018. – Vol. 1124. – P. 1–6. 081014.

10. Intelligent system for active dielectrics parameters research / ***E.A. Pecherskaya, P.E. Golubkov, A.V. Fimin et al.*** // Procedia Computer Science. – 2018. – Vol. 132. – P. 1163–1170.

11. Automation of the micro-arc oxidation process / ***P.E. Golubkov, E.A. Pecherskaya, O.V. Karpanin et al.*** // IOP J. of Phys.: Conf. Ser. – 2017. – Vol. 917. – P. 1–6.092021.

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.; после доработки 01.03.2019 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

Печерская Екатерина Анатольевна – доктор технических наук, доцент, заведующая кафедрой информационно-измерительной техники и метрологии Пензенского государственного университета (Россия, 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40), pea1@list.ru

Голубков Павел Евгеньевич – аспирант кафедры информационно-измерительной техники и метрологии Пензенского государственного университета (Россия, 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40), golpavpnz@yandex.ru

Карпанин Олег Валентинович – старший преподаватель кафедры нано- и микроэлектроники Пензенского государственного университета (Россия, 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40), karpanino@mail.ru

Артамонов Дмитрий Владимирович – доктор технических наук, профессор, первый проректор Пензенского государственного университета (Россия, 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40), dmitrartamon@yandex.ru

Сафронов Максим Игоревич – инженер кафедры информационно-измерительной техники и метрологии Пензенского государственного университета (Россия, 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40), safronov.maxim@inbox.ru

Печерский Анатолий Вадимович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры нано- и микроэлектроники Пензенского государственного университета (Россия, 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40), ura258@yandex.ru

References

1. Durdu S., Bayramoglu S., Demirtas A. et al. Characterization of AZ31 Mg Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation. *Vacuum*, 2013, vol. 88, pp. 130–133.

2. Sarbishei S., Faghihi Sani M.A., Mohammadi M.R. Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process. *Ceramics Int.*, 2016, vol. 42, no. 7, pp. 8789–8797.

3. Rehman Z. Ur, Koo B.H. Effect of $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ concentration on the microstructure and corrosion properties of two-step PEO coatings formed on AZ91 alloy. *Surf. & Coat. Technol.*, 2017, vol. 317, pp. 117–124.

4. Kuchmin I.B., Nechaev G.G. The current density as the determining parameter for the micro-arc oxidation process. *Vestnik SGTU = Bulletin of SSTU*, 2013, vol. 1, no. 69, pp. 62–66. (In Russian).

5. Dehnavi V., Luan B.L., Shoesmith D.W. et al. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. *Surf. & Coat. Technol.*, 2013, vol. 226, pp. 100–107.

6. Gordienko P.S., Dostovalov V.A., Jevtun I.G. et al. Microarc oxidation at pulse polarization in galvanodynamic mode. *Electronnaya obrabotka materialov = Electronic processing of materials*, 2013, vol. 49, no. 4, pp. 35–42. (In Russian).

7. Khokhlov A.L., Ukhanov D.A., Glushchenko A.A. et al. Effect of microarc oxidation modes on the formation of an oxidized layer. *Vestnik Ulyanovskoy gosudarstvennoy selskokhozyaystvennoy akademii = Billetin of Ulyanovsk State Academy of Agricultural Sciences*, 2013, vol. 23, no. 3, pp. 128–131. (In Russian).

8. Lomakin V.V., Zaitseva T.V., Putivzeva N.P. et al. Implementation of the decision making support in the management of microarc oxidation process on the basis of artificial neural networks. *Naychnye vedomosti. Seriya Ekonomika. Informatika = Scientific Bulletin. Series of Economics and Informatics*, 2016, vol. 40, no. 23 (244), pp. 124–133. (In Russian).

9. Golubkov P.E., Pecherskaya E.A., Karpanin O.V. et al. Methods of applying the reliability theory for the analysis of micro-arc oxidation process. *IOP J. of Phys.: Conf. Ser.*, 2018, vol. 1124, pp. 1–6. 081014.

10. Pecherskaya E.A., Golubkov P.E., Fimin A.V. et al. Intelligent System for Active Dielectrics Parameters Research. *Procedia Computer Science*, 2018, vol. 132, pp. 1163–1170.

11. Golubkov P.E., Pecherskaya E.A., Karpanin O.V. et al. Automation of the micro-arc oxidation process. *IOP J. of Phys.: Conf. Ser.*, 2017, vol. 917, pp. 1–6. 092021.

Received 01.03.2019; Revised 01.03.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Ekaterina A. Pecherskaya – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., Head of the Information and Measuring Equipment and Metrology Department, Penza State University (Russia, 440026, Penza, Krasnaya st., 40), pea1@list.ru

Pavel E. Golubkov – PhD Student of the Information and Measuring Equipment and Metrology Department, Penza State University (Russia, 440026, Penza, Krasnaya st., 40), golpavpnz@yandex.ru

Oleg V. Karpanin – Senior Lecturer of the Nano- and Microelectronics Department, Penza State University (Russia, 440026, Penza, Krasnaya st., 40), karpanino@mail.ru

Dmitriy V. Artamonov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., First Vice-Rector, Penza State University (Russia, 440026, Penza, Krasnaya st., 40), dmitrartamon@yandex.ru

Maksim I. Safronov – Engineer of the Information and Measuring Equipment and Metrology Department, Penza State University (Russia, 440026, Penza, Krasnaya st., 40), safronov.maxim@inbox.ru

Anatoliy V. Pecherskiy – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Nano- and Microelectronics Department, Penza State University (Russia, 440026, Penza, Krasnaya st., 40), ura258@yandex.ru

Уважаемые авторы!

С правилами оформления и опубликования научных статей можно ознакомиться на нашем сайте: http://ivuz-e.ru

УДК 621.3.032.14 DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-370-382

Термическое активирование геттеров в технологии производства магнетронов

А.А. Полунина[1], В.С. Петров[1], И.Ф. Ханбеков[1,2], И.П. Ли[1], А.И. Гайдар[3], Д.Н. Локтев[1]

[1]АО «Плутон», г. Москва, Россия
[2]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия
[3]НИИ перспективных материалов и технологий, г. Москва, Россия

alisapolunina@mail.ru

Для разработки научно обоснованной технологии производства пористых геттеров возникает необходимость применения высокочувствительной методики определения температуры активирования, совместимой с общепринятой технологией откачки магнетронов. В работе предложена комплексная методика определения температуры активирования пористых геттеров с использованием экспериментальной схемы, моделирующей условия активирования пористых геттеров по стандартной технологии штенгельной откачки. В условиях моделирования физико-химических процессов в объеме нагретого корпуса магнетрона при откачке рассмотрена схема образования газовой нагрузки на внутренние средства откачки. Показано, что в соответствии с теорией сложных химических реакций потоки термодесорбции формируются или по теории последовательных реакций, или по теории параллельно-последовательных реакций. Сорбционная способность пористых геттеров определена по графику как температурно-временная зависимость выхода по массе сложных химических реакций взаимодействия газовой нагрузки с поверхностью и объемом геттерной таблетки. Изменение массы геттерной таблетки регистрировалось на микровесах вакуумной термогравиметрической установки непрерывно с частотой одно измерение в секунду в течение всего периода измерения. Порог чувствительности микровесов составляет 10^{-5} г, максимальная нагрузка равна 5 г. С применением теории параллельно-последовательных реакций впервые экспериментально определена минимальная температура термического активирования пористого геттера из сплава Ti-V(30 ат. %), которая является основным параметром технологии при использовании внутренних средств откачки. Для неизотермического участка стандартного графика термообработки при скорости нагревания 10 °С/мин и указанных вакуумных условиях минимальная температура активирования составила 393 °С. Для оценки изменения шероховатости свободной поверхности геттерной шайбы, подвергнутой внутреннему насыщению в водородной среде, применялась растровая электронная микроскопия. Обнаружены трещины и микроразмерные монокристаллы тетрагональной формы, предположительно гидриды титана TiH_2. Установлено, что образование трещин положительно сказывается на сорбционной активности геттера за счет появления новых атомарно чистых поверхностей. Однако

© А.А. Полунина, В.С. Петров, И.Ф. Ханбеков, И.П. Ли, А.И. Гайдар, Д.Н. Локтев, 2019

трещинообразование может способствовать осыпаемости геттерной таблетки. Поэтому газовая нагрузка по водороду является фактором, ограничивающим долговечность работы геттера.

Ключевые слова: пористый геттер; активирование; сложные химические реакции; термогравиметрия; вакуумметрия; растровая электронная микроскопия; титан; физическая адсорбция; химическая адсорбция; внутреннее насыщение

Благодарности: авторы выражают благодарность В.И. Котеневу за предоставленные образцы пористых геттеров.

Для цитирования: Полунина А.А., Петров В.С., Ханбеков И.Ф., Ли И.П., Гайдар А.И., Локтев Д.Н. Термическое активирование геттеров в технологии производства магнетронов // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 370–382. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-370-382

Thermal Activation of Getters in Magnetrons Production Technology

A.A. Polunina[1], V.S. Petrov[1], I.F. Khanbekov[1,2], I.P. Li[1], A.I. Gaidar[3], D.N. Loktev[1]

[1]JSC «Pluton», Moscow, Russia
[2]Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia
[3]Research Institute of Advanced Materials and Technologies, Moscow, Russia

alisapolunina@mail.ru

Abstract: In development of the scientifically stipulated technology for production of porous getters the necessity to apply the high-sensitive methods for determination of the activation temperature, compatible with the technology of exhaust tube pumping, appears. In this work a complex methods for determining the temperature of activating porous getters using an experimental scheme, simulating the conditions of activating porous getters using the conventional technology of exhaust tube pumping, has been proposed. The model of the gas load formation on the interior pumping equipment has been considered in conditions of physical and chemical processes simulation in the volume of heated housing of magnetron with pumping. It has been shown that according to the theory of chemical reactions the flows of thermal desorption are generated from both, the serial reaction theory or parallel-serial reactions theory. The sorption properties of the non-evaporable getters have been defined by the graph as the temperature-time dependence mass yield of complex chemical reactions of the interaction between the gas workload with surface and interior volume of the getter sample. The change in the mass of the getter sample has been measured on the vacuum thermo-gravimetric installation microbalance uninterruptedly with frequency of one measurement at a second during the whole period of measurement. The threshold sensitivity of microbalance was 10^{-5} g, the maximum weight was 5 g. Using the parallel-serial reaction theory, the minimal temperature of thermal activation of the non-evaporable getter from Ti-V(30 at. %) alloy, which is the main parameter of the technology using the interior pumping equipment, has been experimentally defined for the first time. The minimal

activation temperature was 393 °C for the non-isothermal period of standard heat treatment process with the heating rate of 10 ºC/min and the given vacuum parameters. For estimation of free surface roughness changing of the getter sample subjected to internal saturation in the hydrogen atmosphere the scanning electron microscopy has been used. The cracks and micro-sized monocrystals have been discovered, probably, as titanium hydride TiH_2. The cracking positively manifests itself on the sorption activity of the getter positively due to appearance of new atomically clean surfaces. However, the cracks formation can contribute to appearance of the getter sample fracture, because the gas workload by hydrogen is the factor, which limits the durability of the work of the getter.

Keywords: porous getter (non-evaporable getter); activation; complex chemical reaction; thermogravimetric; measurement of vacuum; scanning electron microscopy; titanium; physical adsorption; chemical adsorption; internal saturation

Acknowledgements: authors express their gratitude to V.I. Kotenev for provided non-evaporable getter samples.

For citation: Polunina A.A., Petrov V.S., Khanbekov I.F., Li I.P., Gaidar A.I., Loktev D.N. Thermal activation of getters in magnetrons production technology. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 370–382. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-370-382

Введение. Пористые геттеры – обязательный элемент сигнальных и силовых приборов вакуумной эмиссионной электроники (магнетронов, ламп бегущей волны, электронно-оптических преобразователей, фотоэлектронных умножителей и др.). Они определяют параметры финишной откачки корпусов и поддерживают их в процессе эксплуатации прибора. При формировании пористых геттеров одним из основных технологических параметров является температура их активации к сорбционным процессам.

В настоящее время в научно-технической литературе сведения об экспериментальном определении температуры активирования пористых геттеров крайне ограниченны. Обычно приводятся эмпирически подобранные температуры без указания скорости нагревания для достижения этой температуры, нет данных о физико-химических процессах активирования [1]. Поэтому для разработки научно обоснованной технологии производства пористых геттеров возникает необходимость применения высокочувствительной методики определения температуры активирования, совместимой с общепринятой технологией откачки магнетронов.

В настоящей работе предлагается комплексная методика определения температуры активирования пористых геттеров с использованием экспериментальной схемы, моделирующей условия активирования пористых геттеров в стандартной технологии штенгельной откачки.

Постановка задачи и схема эксперимента. Для определения температурно-временной зависимости потоков термодесорбции из пористого геттера используется вакуумная термогравиметрическая установка [2]. В условиях моделирования физико-химических процессов в объеме нагретого корпуса магнетрона в процессе откачки рассматривается схема образования газовой нагрузки на внутренние средства откачки. Логика процесса в рамках теории сложных химических реакций потоков термодесорбции указывает на то, что формируются они либо как цепочка последовательных реакций, либо по параллельно-последовательной схеме. При последовательных реакциях газовая

нагрузка формируется в виде последовательных потоков термодесорбции характерной длительности, разделенных индукционными периодами. Начало и окончание каждой из последовательных реакций в процессе работы определяются по графику температурно-временной зависимости выхода реакции по массе на установке вакуумного термогравиметрического анализа.

Сорбционная способность пористых геттеров определяется по графику как температурно-временная зависимость выхода по массе сложных химических реакций взаимодействия газовой нагрузки с поверхностью и объемом геттерной таблетки. Изменение массы геттерной таблетки в процессе экспериментов регистрируется на микровесах вакуумной термогравиметрической установки непрерывно с частотой одно измерение в секунду в течение всего периода измерения. Порог чувствительности микровесов составляет 10^{-5} г, максимальная нагрузка равна 5 г. При определении температуры активирования микровесы регистрируют уменьшение массы геттерных таблеток за счет десорбции физически адсорбированных молекул и увеличение массы геттеров за счет физической и химической адсорбции. Температура и длительность активирования определяются к моменту окончания индукционного периода как начало следующей реакции, инициируемой активированной поверхностью титана. Для неизотермического участка стандартного графика термообработки при скорости нагревания 10 °С/мин и указанных вакуумных условиях минимальная температура активирования составляет 393 °С.

При штенгельной откачке вакуумная схема магнетрона состоит из магнетрона с медной трубкой (штенгелем), которая обеспечивает возможность герметичного присоединения к патрубку откачки стандартного откачного поста. После окончания откачки штенгель герметизируется пережимом и магнетрон с остатком штенгеля снимается с откачного поста. Штенгельная откачка магнетронов производится на откачном посту, оснащенном механическим форвакуумным насосом и высоковакуумным электроразрядным магнитным насосом НОРД-100, которые являются внешними средствами откачки**.** При этом для интенсификации десорбционных и диффузионных процессов корпус нагревается до 500–600 ºС. Для комнатной температуры колебательная энергия атомов кристаллической решетки металла равна 3,76 кДж/моль, а для 550 ºС она уже составляет 10,27 кДж/моль. Увеличение колебательной энергии в 2,7 раза позволяет значительно уменьшить длительность откачки за счет увеличения скорости образования газовой нагрузки. Кроме того, нагрев способствует термической активации пористого геттера (внутреннего средства откачки). Нагрев проводится во внешнем вакууме при давлении остаточных газов 6–7 Па для обеспечения безокислительного нагрева корпуса магнетрона. Внутренний объем корпуса магнетрона откачивается до давления остаточного газа ~10^{-6} Па.

Газовая нагрузка на внешние средства откачки состоит из свободного газа при исходном давлении 98420 Па в объеме магнетрона и образующегося свободного газа при термодесорбции с поверхности и термодесорбции при диффузии газовых атомов из объема деталей. При термодесорбции плотность потока газовых частиц зависит от исходной постоянной концентрации газовых частиц, образовавшейся при контакте деталей с воздушной средой. При диффузии газовых атомов возникает динамически изменяющаяся поверхностная концентрация, зависящая от плотности диффузионных потоков из объема деталей на поверхность. При диффузии газовых атомов из объема к поверхности происходит реакция агрегатирования атомов в молекулы. Технологически значимой является диффузия атомов водорода, углерода, азота и кислорода. Реакция агрегатирования приводит к образованию на поверхности молекулярных газов (H_2,

C_xH_y, N_2, O_2, CO, H_2O, CO_2 и др.), которые при десорбции создают соответствующую газовую нагрузку на средства откачки. Внутренние средства откачки (геттеры) выполняют функцию газопоглотительного насоса, и их основное назначение – поддержание необходимого давления остаточных газов в отпаянном магнетроне [3, 4].

Пористый геттер является элементом внутренней арматуры магнетрона и применяется для поддержания необходимого давления остаточных газов внутри отпаянного магнетрона в режиме как генерации СВЧ-излучения, так и складского хранения без потребления энергии от внешнего источника. В работе рассматриваются геттеры на основе титана: Ti (70 ат. %) и V (30 ат. %).

На атмосфере на поверхности пористого геттера адсорбируются инертные газы – гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr) и ксенон (Xe). Кроме того, для некоторых относительно узких интервалов температуры и давления молекулярные газы H_2, N_2, O_2, CO_2, H_2O и некоторые другие проявляют свойства инертных (квазиинертных) газов. Сходство молекулярных газов с инертными проявляется в ограниченной способности к физической адсорбции и десорбции.

Пористый геттер, находящийся внутри вакуумного объема магнетрона, не оснащен автономным подогревателем, и его термическое активирование происходит при нагревании корпуса. График термообработки корпуса магнетрона при откачке содержит три участка: неизотермический (нагрев по линейному закону); изотермический; участок неизотермического свободного охлаждения до комнатной температуры. При этом пористый геттер в процессе термообработки переходит из исходно пассивного состояния в химически активное, превращаясь в газопоглотительный насос. Термическое активирование геттера происходит на участке неизотермического нагрева, а на последующем изотермическом участке откачка свободного газа из корпуса магнетрона проводится одновременно как внешним высоковакуумным насосом, так и внутренним средством откачки – геттером. После отпайки магнетрона с откачного поста геттер продолжает выполнять функцию внутреннего средства откачки. В начальный момент времени при нагревании в вакууме проявляется способность молекулярных газов к безактивационной физической адсорбции за относительно короткое время и одновременно к химической адсорбции в соответствии с энергией активации процесса. При достаточной длительности сорбции доминирует химическая адсорбция, которая является основным механизмом необратимого поглощения газов пористым геттером.

Технология откачки воздуха из объема вакуумного электронного прибора основывается на представлениях о протекании последовательных и параллельно-последовательных реакций. Кинетика протекания химических реакций контролируется тремя методами аналитической химии: вакуумметрическим (определение давления остаточных газов); термогравиметрическим (выход реакции по массе); методом растровой электронной микроскопии (контроль шероховатости поверхности деталей в результате протекания химической реакции).

В работе ставилась задача моделирования условий протекания физико-химических процессов при активировании пористых геттеров в объеме магнетрона в процессе откачки, связанных с изменением массы геттера и, соответственно, давления остаточных газов над его поверхностью. Физическое моделирование проводится в рабочей камере высоковакуумной термогравиметрической установки [2]. Данная установка успешно применялась в работах по исследованию сорбции не только компактных нераспыляемых газопоглотителей [4], но и геттерных пленок со столбчатой структурой [5]. Рабочая камера, как и стандартный откачной пост, оснащена внешними средствами откачки.

Температура активирования определяется по изменению массы геттера при адсорбционно-десорбционных процессах на неизотермическом участке нагрева.

Характеристики образцов геттеров. Для увеличения удельных скоростей взаимодействия газов с титаном при нормальных и повышенных температурах геттеры изготавливаются методом порошковой металлургии в виде пористых тел различной формы (например, таблеток в виде диска). Поры представляют собой пустоты, сообщающиеся друг с другом во всем объеме металла (сквозная пористость), имеется также некоторое количество замкнутых пор. Геттерная таблетка представляет собой плоский диск диаметром ~ 10 мм, толщиной ~ 2 мм. Исходная суммарная масса одновременно подвешенных образцов (5 штук) составляет 1,86892 г. Образцы скрепляются ниобиевой фольгой.

На рис.1 представлена электронная микрофотография фрагмента поверхности геттерной шайбы из сплава Ti-V.Можно видеть структуру пористой матрицы: твердый раствор ванадия в титане и фазу ванадия. Характеры пористости матрицы и ванадиевой фазы различаются. Интегральная пористость такого образца составляет ~45%. Пористые геттеры из сплава в форме плоских таблеток активируются в стандартном технологическом режиме откачного поста при температуре 570 °С в течение 5–10 ч в интервале давления остаточных газов 10^{-3}–10^{-6} Па.

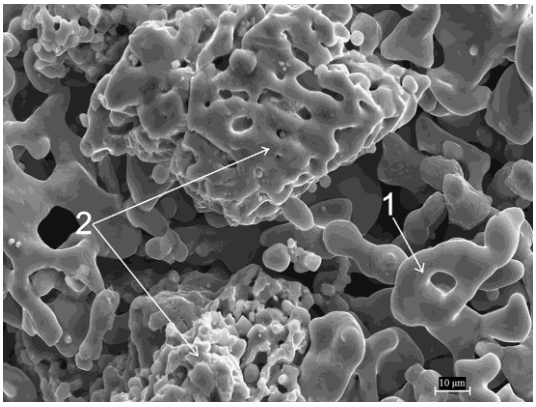


Рис.1. Микроструктура поверхности образца геттерной шайбы: 1 – пористая Ti-V-матрица; 2 – фрагменты ванадия

Fig.1. Surface microstructure of the getter washer sample: 1 – porous titanium-vanadium framework; 2 – vanadium fragments

Сорбционные свойства сплава Ti-V, полученного методом порошковой металлургии, обеспечиваются пористой матрицей твердого раствора ванадия в титане. Сплав Ti-V, полученный неравновесным методом, является двухфазным, кроме твердого раствора ванадия в титане существует фаза ванадия. Площадь сечения нитей, определяющих структуру пористого тела, регламентирует скорость газопоглощения для создания благоприятных условий для роста зародышей металлидных фаз. В связи с тем что плотность металлидных фаз меньше плотности титана, растущие зародыши создают локальные области напряженного состояния. Это приводит к упругой и пластической деформации и разрушению Ti-V-нитей с образованием трещин, что не противоречит научным положениям дисциплины «Механическая химия». В режиме складского хранения магнетрона, когда внешнее воздействие минимально, это нормальные условия. Газовая нагрузка на пористый геттер состоит из потока свободного газа в объеме корпуса и остаточных термодесорбционных потоков от деталей внутренней арматуры. В режиме генерации СВЧ-излучения корпус магнетрона нагревается до ~100 °С, что приводит к увеличению газовой нагрузки за счет остаточной термодесорбции. Кроме того, газовая нагрузка на геттер возрастает от дополнительных десорбционных потоков нетепловой природы, стимулированных воздействием на поверхность электронами, ионами и СВЧ-излучением.

Пористый геттер, изготовленный на атмосфере, при помещении в технологический объем вакуумной установки характеризуется исходной поверхностной концентрацией смеси атмосферных газов. Поглощение атмосферных газов пористым металлом проис-

ходит за счет заполнения пор и участков свободной поверхности по механизму физической адсорбции. При этом сорбционная емкость неактивированного (исходного) геттера равна сумме емкости пор и емкости адсорбированного слоя на свободной поверхности, т.е. сорбционная емкость неактивированного геттера создается по механизму физической адсорбции.

Обоснование метода исследования. Пористые геттеры на основе титана выполняют функцию газопоглотительного насоса при физической и химической адсорбции молекул остаточного газа на поверхности и при диффузионном (внутреннем) насыщении кристаллической решетки геттера. В результате внутреннего насыщения образуется твердый раствор внедрения газовых атомов или возникают металлидные фазы. В исходном состоянии пористый геттер в вакууме пассивен к физической и химической адсорбции. Для приведения его поверхности в активное состояние необходимо реализовать две последовательные реакции. Реакция десорбции физически адсорбированных полислоев атмосферного воздуха, или регенерация, приводит к специфическому подъему давления остаточных газов при откачке. Давление регистрируется вакуумметрическим датчиком ИМ-32 вакуумметра ВМБ-14 дискретно с частотой одно измерение в секунду в течение всего периода измерений. При неизотермическом нагревании по мере повышения температуры десорбция физически адсорбированных газовых молекул приводит к уменьшению исходной массы пористого геттера. В результате образуется атомарно чистая поверхность и геттер становится способным к повторной физической адсорбции в вакууме.

Газопоглощение в вакууме по физическому механизму в относительно узком интервале температуры обратимо. При повышении температуры в некотором небольшом интервале и при относительно короткой длительности сорбции масса геттера возрастает за счет физической адсорбции молекул из атмосферы остаточных газов. Увеличение массы связано с температурным изменением коэффициента поляризуемости a [Å^3] поверхностных атомов кристаллической решетки геттера. Коэффициент поляризуемости увеличивается пропорционально увеличению расстояния между поверхностными атомами за счет термического расширения. Повышение коэффициента поляризуемости приводит к возрастанию потока физической адсорбции на поверхность геттера, и масса геттера увеличивается. При отключении нагрева и охлаждении пористого геттера до комнатной температуры физически поглощенный поверхностью геттера газ десорбируется полностью и масса геттера принимает исходное значение.

Таким образом, физическая десорбция молекул исходного атмосферного газа с уменьшением массы геттера последовательно сменяется реакцией физической адсорбции молекул остаточного газа. Последняя приводит к увеличению массы геттера при одновременной (параллельной) реакции – химической адсорбции. Химическая реакция становится определяющей после технологической операции активирования. Переход первой реакции во вторую определяется по изменению массы геттера и связан с временной задержкой для накопления энергии перехода к следующей реакции. Временная задержка называется периодом индукции, т.е. временем, которое отсчитывается от окончания первой реакции и длится до начала второй реакции [6]. За период индукции $\tau_{инд}$ поверхность геттера «подготавливается» к следующей реакции.

Одновременно с процессами на поверхности геттера происходят процессы, связанные с перераспределением ионов и электронов между поверхностью и объемом. Тогда возникают условия для протекания еще одной последовательной реакции – химической адсорбции (внутреннего насыщения). Эта реакция основана на диффузии газовых атомов и ионов в объеме кристаллической решетки геттера.

Поверхность пористого геттера после изготовления покрыта слоем оксида титана, поэтому проводят микрометаллургический процесс, результатом которого является восстановление поверхностного оксида титана до металлического титана. В технологии откачки этот процесс называется термическим активированием пористого геттера. Он состоит в нагревании геттера в вакууме в режиме стандартной термообработки корпуса откачиваемого магнетрона.

Приведение поверхности геттера в химически активное состояние связано с поверхностным и объемным электростатическим взаимодействием положительных и отрицательных ионов с электронами и дырками. Для «кислородной модели» диффузия поверхностного монослоя хемосорбированных кислородных атомов происходит при перераспределении зарядов разных знаков в объеме геттера с сохранением электронейтральности. Отрицательные ионы кислорода диффундируют в объем кристаллической решетки геттера, навстречу им мигрируют положительные дырки. Положительные ионы титана диффундируют к поверхности, навстречу им мигрируют электроны зоны проводимости. В результате поглощение объемом геттера хемосорбированного слоя кислородных атомов приводит к образованию на поверхности монослоя чистого титана. При данной химической реакции масса геттера не изменяется.

Реакция адсорбции молекул остаточных газов в вакууме является сложной (параллельно-последовательной): одновременно происходит физическая и химическая адсорбция. Термическая диссоциация газовых молекул на атомы с последующей диффузией в объем возможна только на атомарно чистой поверхности геттера. В вакууме, в условиях низких парциальных давлений газовых компонентов, когда отсутствуют латеральные взаимодействия на поверхности, происходит диффузия хемосорбированных атомов в объем геттерного материала. Внутреннее насыщение является основной реакцией сорбции и состоит в необратимом (кроме водорода) диффузионном насыщении объема металла пористого геттера химически активными атомами молекулярных газов. Таким образом, объемная сорбционная емкость заполняется по механизму внутреннего насыщения. Конечным результатом термического активирования является образование атомарно чистой химически активной пленки титана на поверхности пористого геттера как на свободной поверхности, так и в объеме пор. При нагревании геттера по линейному закону этот результат характеризуется специфической температурой и длительностью нагрева.

Образование монослоя атомов металла на поверхности превращает исходно пассивный геттер в химически активный. Такой геттер может поглощать компоненты остаточной атмосферы магнетрона в течение времени складского хранения, а также в режиме генерации СВЧ-излучения в интервале температур 20–100 °С без потребления энергии от внешнего источника. Потоки диффундирующих атомов насыщают объем кристаллической решетки металла геттера с образованием микро- и наноразмерных областей твердых растворов внедрения или металлидных фаз [7, 8]. Суммарный объем этих областей характеризуется как сорбционная емкость активированного геттера. Так как геттер – газопоглотительный насос, то заполнение всей сорбционной емкости означает пассивацию геттера и прекращение откачки.

Температурная зависимость сорбционной емкости пористого титанового геттера по водороду (рис.2) определена в работе [9]. Из представленных данных следует, что в интервале температур 25–180 °С водород поглощается титаном по механизму внутреннего химического насыщения с образованием гидрида титана TiH_2. В интервале температур 180–500 °С уменьшение сорбционной емкости происходит из-за термической

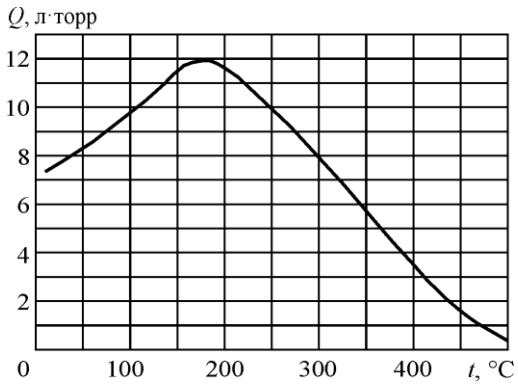


Рис.2. Температурная зависимость сорбционной емкости по водороду пористого титанового геттера [9]

Fig.2. Temperature dependence of the sorption capacity *Q* for hydrogen of porous titanium getter [9]

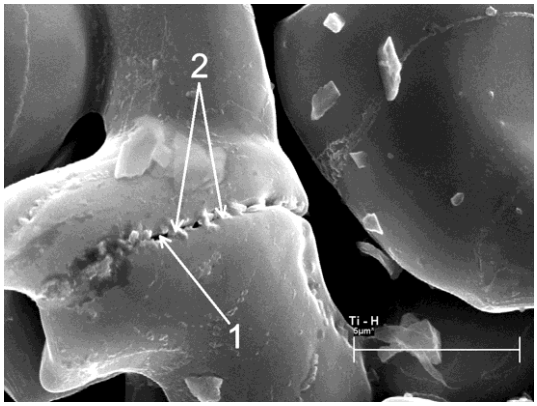


Рис.3. Микроструктура поверхности образца геттерной шайбы после 40 ч сорбции водорода при давлении $5\cdot10^{-3}$ Па и температуре 25 °С: 1 – локальные трещины в титановой матрице; 2 – частицы TiH_2 [4]

Fig.3. Surface microstructure of the getter washer sample after 40 hours of hydrogen sorption under pressure of $5\cdot10^{-3}$ Pa and temperature of 25 °C: 1 – local cracks in the titanium framework; 2 –TiH_2 fractions [4]

диссоциации металлидной фазы TiH_2. Таким образом, геттерирование молекулярного водорода при температуре выше 180 °С возможно только по физическому механизму.

Технически предельная сорбция водорода активированного пористого геттера связана с частичным разрушением пористой таблетки. При комнатной температуре происходит эффективная химическая сорбция атомарного водорода. При этом основным результатом внутреннего насыщения является образование дисперсно распределенных частиц TiH_2 (рис.3) [4]. Образующиеся на дефектах кристаллической структуры титана зародыши гидридной фазы растут и превращаются в микроразмерные монокристаллы с наружной огранкой. Так как плотность TiH_2 меньше плотности титана, растущие гидриды создают критические напряжения в кристаллической решетке титановой матрицы, которые приводят к локальному трещинообразованию. В результате к исходной микропористости титанового геттера добавляется некоторый процент нанопористости, создаваемой трещинообразованием. Этот эффект повышает сорбционную активность геттера.

Особенность пористого геттера на основе титана – способность длительное время сохранять монослой атомов титана атомарно чистым за все время сорбции компонентов остаточного газа.

Результаты измерений и их обсуждение. Температура активирования пористого геттера определяется по временной зависимости изменения массы пористого геттера при нагревании в атмосфере остаточных газов в реакционной камере установки вакуумного термогравиметрического анализа. Основу установки составляют вакуумные торсионные весы [2] с порогом чувствительности 10^{-5} г. Изменение массы фиксируется дискретно с частотой одно измерение в секунду за весь период измерения. Скорость нагревания до температуры 570 °С составляет 10 град/мин.

Эксперимент предполагает активирование образца пористого геттера, поэтому вакуумная камера с образцом перед измерениями не прогревается. Давление перед началом нагрева составляет $5\cdot10^{-2}$ Па, после завершения охлаждения – $8\cdot10^{-4}$ Па. Результаты измерений представлены на рис.4.

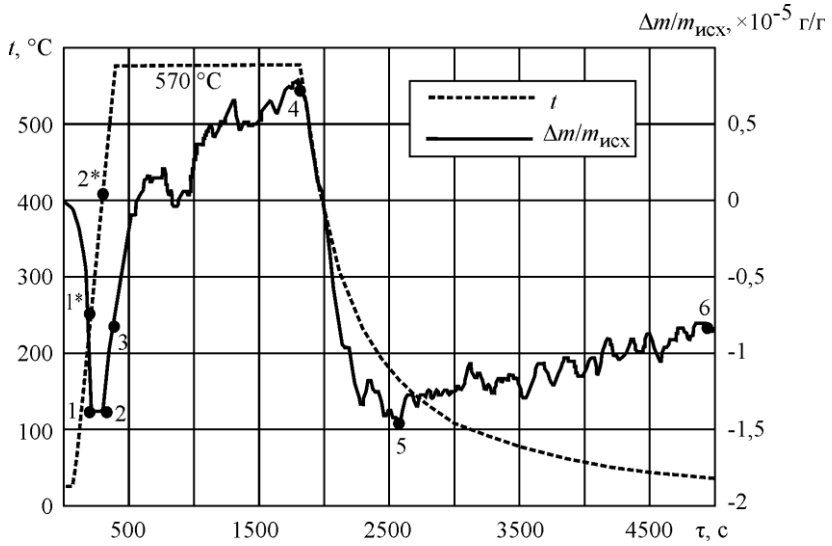


Рис.4. График термообработки и изменение исходной относительной массы геттера при нагревании в установке вакуумного термогравиметрического анализа
Fig.4. Heat treatment chart and changing of the initial relative mass of getter when heating in a vacuum thermogravimetric analysis installation

Момент смены химических реакций [6] определяется проекциями точек 1, 2 к осям температуры и относительной массы. Реакция регенерации заканчивается в точках 1–1* за время τ = 219 с, температура ее окончания равна 271 °С при уменьшении исходной массы на $1{,}41\cdot10^{-5}$ г/г. Уменьшение исходной массы пористого геттера равно массе смеси газовых молекул атмосферы остаточных газов, десорбированных с поверхности пористого геттера при нагревании геттера в соответствии с графиком термообработки. Проекция точки 2 в точку 2* на график термообработки составила 393 °С. Она характеризует начало химической реакции, т.е. минимальную температуру активирования. Интервал значений температуры ΔT между точками 1*–2* (122 °С) характеризует энергию перехода от первого типа химической реакции ко второму типу: $k_Б\Delta T = 3{,}4\cdot10^{-2}$ эВ.

Активированный геттер проявляет сорбционную активность в интервале времени между точками 2–3 в неизотермическом режиме, между точками 3–4 в изотермическом режиме. В интервалах между точками 2–3 и 3–4 происходит интенсивное увеличение массы геттера за счет одновременного физического и химического связывания молекул остаточного газа. Интенсивность химического связывания всегда ниже безактивационного физического связывания. Поэтому на начальном этапе возрастания массы геттера вклад хемосорбированных атомов атмосферы остаточных газов незначительный. При отключении нагрева, в режиме свободного охлаждения, в интервале точек 4–5 происходит уменьшение массы геттера за счет десорбции физически адсорбированных молекул с интенсивностью, соизмеримой с интенсивностью адсорбции в интервалах между точками 2–3 и 3–4. В точке 5 при температуре 100 °С поверхность геттера переходит в атомарно чистое состояние, продолжается необратимая химическая сорбция молекул атмосферы остаточных газов – геттерирование.

Ti-V-геттер отличается от Ti-геттера более низкой температурой активирования. Так, по данным производителей геттеров, пористый Ti-геттер активируется при температуре 800 °С, а Ti-V-геттер – при 500 °С. Корректное сравнение температуры активирования пористых геттеров возможно только при учете характеристик геттера: порис-

тости, фактора формы, скорости нагревания для неизотермического способа активирования. Снижение температуры активирования является благоприятным технологическим фактором при производстве приборов вакуумной электроники.

Заключение. Проведенное моделирование физико-химических процессов в объеме нагретого корпуса магнетрона при откачке с использованием схемы образования газовой нагрузки на внутренние средства откачки показало следующее.

При последовательных реакциях газовая нагрузка формируется в виде последовательных потоков термодесорбции характерной длительности, разделенных индукционными периодами. Взаимодействие последовательных газовых потоков, создающих газовую нагрузку с поверхностью пористых геттеров, приводит к протеканию последовательных и параллельно-последовательных реакций на поверхности и в объеме геттерных таблеток. Начало и окончание каждой из последовательных реакций в пористых геттерах определяется по графику температурно-временной зависимости выхода реакции по массе на установке вакуумного термогравиметрического анализа. Установлено, что интервал длительности индукционного периода заканчивается резким увеличением массы образца, т.е. началом активированной сорбции. Таким образом, точка начала активированной сорбции характеризует два параметра: температуру и длительность активирования. Оба параметра определены только для скорости нагревания 10 °С/мин.

Две параллельно-последовательные реакции проявляются в момент превращения пассивного геттера в активированный геттер: это одновременные реакции физической и химической адсорбции. Реакции химической адсорбции сопутствует химическая реакция внутреннего насыщения. Данная реакция – основной технологический результат для газопоглотителя, необратимо связывающего свободные молекулы в вакууме в твердый раствор внедрения газовых атомов в твердом растворе замещения Ti-V.

Впервые экспериментально определена минимальная температура термического активирования пористого геттера из сплава Ti-V(30 ат. %). Для неизотермического участка стандартного графика термообработки при скорости нагревания 10 °С/мин и указанных вакуумных условиях минимальная температура активирования составляет 393 °С и является одним из основных параметров пористого геттера.

С применением растровой электронной микроскопии для оценки изменения шероховатости свободной поверхности геттерной шайбы, подвергнутой внутреннему насыщению, обнаружены микроразмерные монокристаллы тетрагональной формы, предположительно гидриды титана TiH_2. Экспериментально определен механизм трещинообразования при откачке водорода пористым геттером на основе титана. Сделано предположение, что образование трещин положительно сказывается на сорбционной активности геттера за счет образования новых атомарно чистых поверхностей. Однако трещинообразование может способствовать осыпаемости геттерной таблетки, поэтому газовая нагрузка по водороду является фактором, ограничивающим долговечность работы геттера.

Литература

1. ***Зубков Н.П., Пелипец О.В., Бобырь Н.П., Спицын А.В.*** Сорбционные и механические характеристики титан-ванадиевых геттеров // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. – 2013. – Вып. 4(519). – С. 154–161.

2. ***Петров В.С.*** Комплекс измерительных модулей для определения термодинамических и кинетических констант процессов, происходящих в катодных, геттерных, сверхпроводящих, радиопоглощающих и сенсорных материалах при нагревании в вакууме и в условиях воздействия электрических и маг-

нитных полей // Proc. of 2nd Russian-Japanese Seminar «Perspective Technologies, Materials and Equipments of Solid-State Electronic Components». – M.: MISA Pablishing, 2004. – P. 138–143.

3. Вакуумная техника: справочник / ***К.Е. Демихов, Ю.В. Панфилов, Н.К. Никулин и др.*** / под общ. ред. К.Е. Демихова, Ю.В. Панфилова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 2009. – 590 с.

4. ***Полунина А.А.*** Экспериментальное определение тонких механизмов поглощения водорода титаном для расширения номенклатуры эксплуатационных характеристик пористых геттеров: дис. … канд. техн. наук. – М., 2008. – 140 с.

5. The study of different structuring techniques for creation of non-evaporable getters / ***A. Boyko, D. Gaev, S. Timoshenkov et al.*** // Materials Sciences and Applications. – 2013. – Vol. 4. – No. 8A. – P. 57–61.

6. ***Браун М., Доллимор Д., Галвей А.*** Реакции твердых тел: пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 360 с.

7. ***Левинский Ю.В.*** Внутреннеокисленные и внутреннеазотированные наноматериалы. – М.: ЭКОМЕТ, 2007. – 400 с.

8. Основы материаловедения геттерных материалов. Ч. 1. Физико-химические основы геттерирования газов металлами: учеб. пособие / ***В.С. Петров, Д.В. Быков, О.И. Кондрашова и др.*** – М.: МИЭМ, 2001. – 83 с.

9. ***Нестеров А.В.*** Высоковакуумный нераспыляемый газопоглотитель // Краткие сообщения ОИЯИ. – 1999. – №1[93]-99. – С. 72–77.

Поступила в редакцию 04.02.2019 г.; после доработки 04.02.2019 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

Полунина Алиса Александровна – кандидат технических наук, начальник лаборатории вакуумной технологии АО «Плутон» (Россия, 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), alisapolunina@mail.ru

Петров Владимир Семёнович – кандидат технических наук, доцент, инженер-технолог АО «Плутон» (Россия, 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), vsempetrov@yandex.ru

Ханбеков Иван Фэритович – аспирант кафедры электронных технологий в машиностроении Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана (Россия, 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5-1), заместитель начальника отделения – начальник цеха специального технологического оборудования АО «Плутон» (Россия, 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), ivan.khan@ya.ru

Ли Илларион Павлович – кандидат технических наук, директор технического центра «Базовые технологии ЭВП» АО «Плутон» (Россия, 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), i.li@pluton.msk.ru

Гайдар Анна Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института перспективных материалов и технологий» (Россия, 105187, г. Москва, ул. Щербаковская, 53), a_i_g@bk.ru

Локтев Дмитрий Николаевич – инженер-технолог АО «Плутон» (Россия, 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), dima2k8@rambler.ru

References

1. Zubkov N.P., Pelipets O.V., Bobyr N.P., Spitsyn A.V. Sorption and mechanical characteristics of Ti-V non-evaporable getters. *Electronics. Ser. 1: Microwave engineering*, 2013, vol. 4(519), pp. 154–161. (In Russian).

2. Petrov V.S. Measuring equipment for determination of thermodynamic and kinetic parameters of processes occurring in the cathode, getter, superconduct, radar absorbing and touch materials during heating in vacuum and in conditions of electric and magnetic fields influencing. *Proceedings of 2nd Russian-Japanese Seminar «Perspective Technologies, Materials and Equipments of Solid-State Electronic Components»*. Moscow, MISA Publ., 2004, pp. 138–143. (In Russian).

3. Demikhov K.E., Panfilov U.V., Nikulin N.K. et al. *Vacuum engineering: Reference book*. Ed. by K.E. Demikhov, U.V. Panfilov. 3rd edition, revised and supplemented. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2009. 590 p. (In Russian).

4. Polunina A.A. *Experimental determination of difficult mechanism of hydrogen absorption by titanium for expansion of the range of operating characteristics of non-evaporable getters.* Diss. Cand. Sci. Eng. Moscow, 2008. 140 p. (In Russian).

5. Boyko A., Gaev D., Timoshenkov S., Chaplygin Y., Petrov V. The study of different structuring techniques for creation of non-evaporable getters. *Materials Sciences and Applications*, 2013, vol. 4, no. 8A, pp. 57–61.

6. Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K. *Reactions in the solid state*. Amsterdam – Oxford – New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.

7. Levinsky Y.V. *Internally oxidized and internally nitride nanomaterials*. Moscow, ECOMET, 2007. 400 p. (In Russian).

8. Petrov V.S., Bykov D.V., Kondrashova O.I., Vasiljevsky V.V., Sokolov A.B. *Basic of materials science of getter materials. Part 1. Physical and chemical bases of gas gettering by metals: Workbook.* Moscow, MIEM Publ., 2001. 83 p. (In Russian).

9. Nesterov A.V. High-vacuum non-evaporable getter. *Short reports of JINR*, 1999, no.1 [93]–99, pp. 72–77. (In Russian).

Received 04.02.2019; Revised 04.02.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Alisa A. Polunina – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Vacuum Technology Laboratory, JSC «Pluton» (Russia, 105120, Moscow, N.Syromiatnicheskaya st., 11), alisapolunina@mail.ru

Vladimir S. Petrov – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., Technologist, Engineer, JSC «Pluton» (Russia, 105120, Moscow, N.Syromiatnicheskaya st., 11), vsempetrov@yandex.ru

Ivan F. Khanbekov – PhD student of the Electronic Technologies in Mechanical Engineering Department, Bauman Moscow State Technical University (Russia, 105005, Moscow, 2-ya Baumanskaya st., 5), Deputy Chief Department of Special Machine Building, JSC «Pluton» (Russia, 105120, Moscow, N.Syromiatnicheskaya st., 11), ivan.khan@ya.ru

Illarion P. Li – Cand. Sci. (Eng.), Director of Technical Center «Basic Technology of Electric Vacuum Devices», JSC «Pluton» (Russia, 105120, Moscow, N.Syromiatnicheskaya st., 11), i.li@pluton.msk.ru

Anna I. Gaidar – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Research Institute of Advanced Materials and Technologies (Russia, 105187, Moscow, Shcherbakovskaya st., 53), a_i_g@bk.ru

Dmitry N. Loktev – Technologist, Engineer, JSC «Pluton» (Russia, 105120, Moscow, N.Syromiatnicheskaya st., 11), dima2k8@rambler.ru

ЭЛЕМЕНТЫ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ
INTEGRATED ELECTRONICS ELEMENTS

УДК 681.586.728 **DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-383-390**

Исследование КНИ полевых датчиков Холла в режиме неполного обеднения

М.А. Королёв[1], В.Н. Мордкович[2], А.В. Леонов[2], С.С. Девликанова[1]

[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия
[2]Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия

devlikanova.s@gmail.com

Ранее при исследовании с помощью приборно-технологического моделирования КНИ полевого датчика Холла (КНИ ПДХ) в режиме неполного обеднения обнаружен эффект повышения его магниточувствительности. В работе с целью экспериментального подтверждения обнаруженного эффекта исследованы параметры образцов КНИ ПДХ в различных режимах их функционирования. Для повышения точности измерений в режиме неполного обеднения использована конструкция ПДХ с расщепленным стоком. Определены оптимальные величины нагрузочных сопротивлений мостовой схемы. Анализ результатов исследования экспериментальных образцов КНИ ПДХ показал, что в режиме неполного обеднения наблюдается пик повышенной магниточувствительности. При номиналах нагрузочных сопротивлений 1 МОм и напряжении питания –9 В в режиме неполного обеднения по сравнению с полным обогащением максимальный магнитоиндуцированный сигнал увеличивается примерно в три раза. При пересчете разности напряжения на нагрузочных сопротивлениях ΔU в магниточувствительность удельная магниточувствительность ПДХ в режиме неполного обеднения может достигать значений порядка 10^5 В/А·Тл, что существенно выше, чем у полупроводниковых элементов Холла.

Ключевые слова: КНИ полевой датчик Холла (КНИ ПДХ); магниточувствительность; режим неполного обеднения и обогащения; концентрация примеси; математическое моделирование; повышенная магниточувствительность

Для цитирования: Королёв М.А., Мордкович В.Н., Леонов А.В., Девликанова С.С. Исследование КНИ полевых датчиков Холла в режиме неполного обеднения // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 383–390. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-383-390

© М.А. Королёв, В.Н.Мордкович, А.В.Леонов, С.С. Девликанова, 2019

Study on SOI Field-Effect Hall Sensor in Partial Depletion Mode

M.A. Korolyov[1], V.N. Mordkovich[2], A.V. Leonov[2], S.S. Devlikanova[1]

[1]National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia
[2]Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

devlikanova.s@gmail.com

Abstract: Previously, during investigation using the apparatus-technological simulation of SOI field-effect Hall sensor in the partial depletion mode an effect of its magnetic sensitivity has been discovered. In the work, in order to experimentally confirm the observed effect, the samples of SOI FEHS have been made and their parameters have been investigated in various modes of their operation. In order to improve the accuracy of measurements in the partial depletion mode the SOI FEHS design with a split drain has been used. The optimum load resistances of the bridge circuit have been determined. The analysis of the investigation of SOI FEHS samples has shown that in the mode of partial depletion, a peak of increased sensitivity has been observed. With the nominal load resistances of 1 MΩ and supply voltage of –9 V, the maximum magnitude of the magnetically induced signal increases by about 3 times in the mode of partial depletion versus full depletion. When recalculating the voltage difference across the load resistances ΔV to the magnetosensitivity, the magnetic sensitivity in the partial depletion mode can reach the values of 10^5 V/A·T, which is significantly higher than any known Hall semiconductor elements.

Keywords: SOI field-effect Hall sensor (SOI FEHS); magnetic sensitivity; the partial depletion mode and saturation; the doping concentration; the mathematical modeling; the high magnetic sensitivity

For citation: Korolyov M.A., Mordkovich V.N., Leonov A.V., Devlikanova S.S. Study on SOI field-effect Hall sensor in partial depletion mode. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 383–390. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-383-390

Введение. Датчики, основанные на эффекте Холла, широко используются в устройствах с низкой потребляемой мощностью, для измерения тока, определения положения объектов в пространстве и бесконтактного переключения [1]. Полевые датчики Холла на основе КНИ-структуры (КНИ ПДХ) имеют два управляющих затвора [2–5]. Преимущества таких датчиков: уменьшение рабочего тока (порядка 0,1–0,4 мА) при полностью открытом канале, реализация максимальной пороговой чувствительности в результате повышения отношения сигнал/шум, высокая устойчивость к воздействию радиации за счет использования КНИ-структуры, минимизация остаточного напряжения за счет изменения затворного смещения, расширенные функциональные возможности.

В зависимости от напряжения на затворе КНИ ПДХ имеет следующие режимы работы: полное обеднение, неполное обеднение, неполное обогащение, обогащение и полное обогащение [5, 6]. Однако, как было отмечено в работах [7, 8], в режимах неполного обеднения и неполного обогащения прибора магнитопередаточная характеристика имеет пик холловского напряжения, амплитуда которого в несколько раз выше

максимального холловского сигнала КНИ ПДХ. Данные результаты получены с помощью программы приборно-технологического моделирования TCAD и требуют экспериментального подтверждения.

Методика эксперимента. Изготовлены экспериментальные образцы КНИ ПДХ и исследованы их характеристики в области предсказанного пика повышенной магниточувствительности. Структура такого датчика приведена на рис.1 [5].

В режиме неполного обеднения наблюдаются низкие значения тока. Поэтому для измерения характеристик экспериментальных образцов КНИ ПДХ, работающих в режиме неполного обеднения при повышенной магниточувствительности прибора, использована методика измерения магниточувствительности с применением конструкции КНИ ПДХ с расщепленным стоком [9–11]. Согласно данной методике измеряется не ЭДС Холла на холловских контактах, а разница падения напряжения на нагрузочных сопротивлениях ΔU, которая пропорциональна значению магнитного потока. С этой целью используется измерительная схема (рис.2), в которой холловские электроды, выполняющие роль расщепленного стока, подключены к источнику питания через нагрузочные сопротивления R_1 и R_2. В мостовой схеме, чтобы добиться максимума чувствительности, значения внешних нагрузочных сопротивлений R_1 и R_2 должны быть близки к значениям сопротивлений канала R_{c1} и R_{c2} между центральной линией канала и холловскими контактами измеряемого образца.

Экспериментальные образцы КНИ ПДХ изготовлены в рабочем слое кремния КНИ-структур *n*-типа с концентрацией электронов $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ и толщиной 0,2 мкм. Сформированы области размером 500 × 500 × 0,2 мкм, изолированные друг от друга локальным окислением кремния. Подложка КНИ-структуры из кремния *n*-типа имеет толщину 400 мкм, толщина скрытого слоя оксида кремниям равна 0,4 мкм. Для полу-

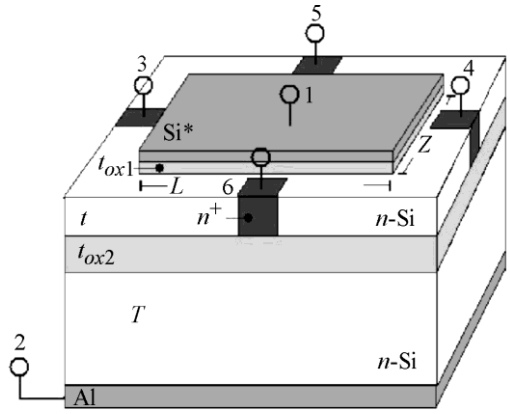


Рис.1. Структура КНИ ПДХ: 1, 2 – контакты верхнего и нижнего затворов; 3, 4 – токовые (омические) контакты; 5, 6 – холловские контакты (*Z, L, t* – ширина, длина, глубина рабочего слоя кремния соответственно; tox_1 – толщина верхнего подзатворного диэлектрика; tox_2 – толщина скрытого диэлектрика КНИ-структуры; *T* – толщина подложки) [5]

Fig.1. Structure of SOI FEHS: 1, 2 – contacts of top and bottom gates; 3, 4 – current (ohmic) contacts; 5, 6 – Hall contacts (*Z, L, t* – width, length, thickness of the working silicon layer; tox_1 – thickness of the top gate dielectric; tox_2 – thickness of the buried oxide of the SOI structure; *T* – the substrate thickness) [5]

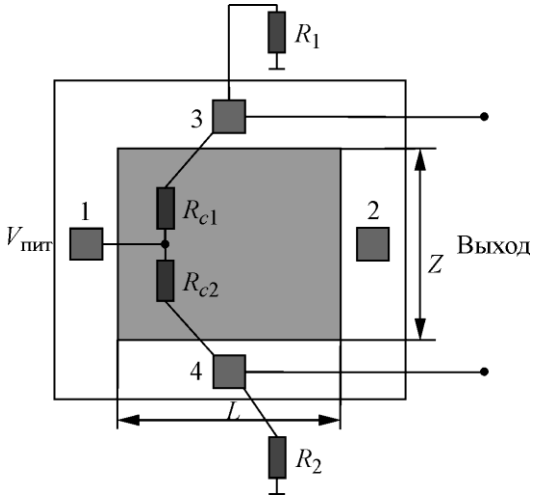


Рис.2. Мостовая схема подключения КНИ ПДХ с расщепленным стоком: 1, 2 – токовые электроды; 3, 4 – холловские электроды (полевые затворы не показаны)

Fig.2. Bridge connection scheme of FEHS SD measuring: 1, 2 – current electrodes; 3, 4 – Hall electrodes (top and bottom gates are not shown); R_{c1}, R_{c2} – channel resistance between the center line of the channel and Hall contacts, R_1, R_2 – external load resistance

чения омических токоподводящих и холловских контактов соответствующие участки кремния размером 50 × 50 мкм легированы фосфором до уровня 10^{20} см$^{-3}$. Затем на поверхности кремния выращен термический оксид кремния толщиной 0,4 мкм. Поверх пленки SiO_2 осажден поликремний и сформирован верхний электрод затвора. Нижним электродом затвора служит кремниевая подложка КНИ-структуры с осажденной на ее нижнюю поверхность пленкой алюминия.

На рис.3 приведено поперечное сечение прибора, полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Готовый элемент представляет собой кристалл квадратной формы площадью 1 мм^2 с подводящими контактами и сформированным КНИ ПДХ. Кристалл помещен в стандартный корпус, и проведена необходимая разводка.

Для оптимизации нагрузочных сопротивлений построена экспериментальная зависимость ΔU от нагрузочных сопротивлений (рис.4). Значения нагрузочных сопротивлений варьировались в диапазоне 30 кОм – 13,2 МОм. Как следует из графика, максимальная магниточувствительность достигается при $R_1 = R_2 = 1$ МОм. Данное значение использовалось при дальнейших измерениях характеристик приборов.

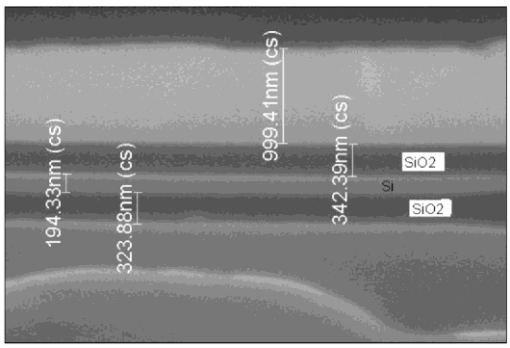


Рис.3. РЭМ-фотография структуры КНИ ПДХ
Fig.3. SEM photograph of the SOI FEHS structure

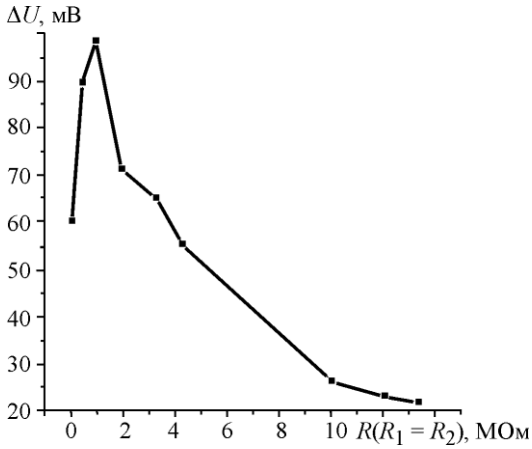


Рис.4. Зависимость амплитуды пика ΔU при измерениях КНИ ПДХ с расщепленным стоком по мостовой схеме от номинала нагрузочных сопротивлений
Fig.4. The amplitude value of the peak ΔU when measuring FEHS with split runoff on the bridge circuit from the nominal load resistances. Measurement conditions: U_s = 6 V, $U_{G1} = U_{G2}$ = 6 V, B = 60 mT

Измерения проводились на лабораторном макете при температуре –20…150 °С, в диапазоне индукции магнитного поля 10–300 мТл с использованием набора калиброванных постоянных магнитов. Для измерений примерялись малошумящие стабилизированные источники питания типа PSP 603, TES 15, TC 1300K, GPS-2303, Б5-49, Б5-46 и измерительные приборы высокого класса точности: мультиметры типа CENTER 309, APPA 207, GDM 8246, вольтметры универсальные типа В7- 38, В7 -21.

Исследование магниточувствительности экспериментальных КНИ ПДХ. Исследованы основные характеристики КНИ ПДХ в зависимости от напряжения питания $U_{пит}$ и отрицательного потенциала затворов. В этом случае потенциал затворов отталкивает электроны проводимости в канале от интерфейсов и магнитная чув-

ствительность КНИ ПДХ определяется геометрией токопроводящей области кремния между двумя обедненными слоями и уровнем концентрации доноров в слое Si КНИ-структуры. Сток-затворная и ΔU-затворная (магнитопередаточная) характеристики изучались при комнатной температуре в широком диапазоне изменений магнитного поля.

В слое кремния КНИ-структуры при концентрации доноров порядка $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ в условиях, проанализированных в модели [8], сопротивление канала КНИ ПДХ в режиме неполного обеднения составляет несколько мегаом и ток канала на порядки меньше, чем в случае КНИ ПДХ, находящегося в режиме обогащения. Поэтому измерения проводились в КНИ ПДХ с расщепленным стоком, включенным в мостовую схему.

Измерения экспериментальных образцов КНИ ПДХ подтвердили тот факт, что при работе прибора в области неполного обеднения наблюдается область повышенной магниточувствительности. При этом ширина пика максимального значения ΔU = 0,5 В по шкале потенциала затвора, что обеспечивает высокую точность измерения при гарантируемом максимальном разбросе напряжений стандартных источников питания (рис.5).

Исследована зависимость тока через рабочее тело прибора от напряжения на затворе U_3 (рис.6). Из рисунка следует, что по мере снижения отрицательного потенциала ток увеличивается вследствие расширения сечения рабочего тела из-за уменьшения толщины ОПЗ на границах раздела кремний – оксид кремния, затем достигает максимального значения и сохраняет его и в области положительных напряжений на затворе. Анализ графика позволяет сделать вывод, что образование пика повышенной магниточувствительности при отрицательном потенциале на затворе связано не с увеличением тока, а с повышением подвижности электронов вследствие наличия ОПЗ на границах раздела кремний – оксид кремния. Это приводит к подавлению процесса захвата носителей заряда поверхностными ловушками в области отклонения траектории их движения под влиянием магнитного поля.

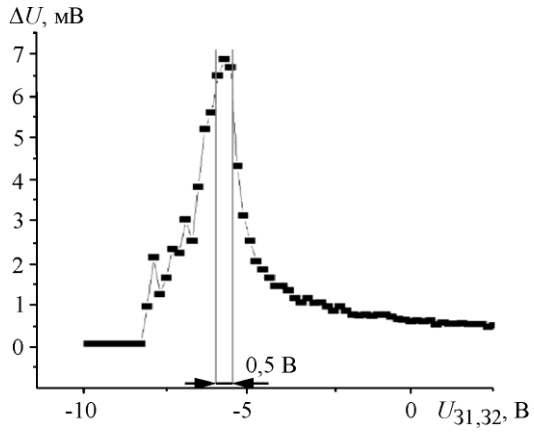


Рис.5. Зависимость ΔU от напряжения на соединенных между собой затворах $U_{31} = U_{32}$ при $U_{пит}$ = –9 В на стоковых контактах и сопротивлениях в плечах моста, равных 1 МОм; B = 60 мТл

Fig.5. Dependence of ΔU on the voltage on interconnected gates $U_{G1} = U_{G2}$. The supply voltage at the drain contacts equal to –9 V, resistances in the shoulders of the bridge equal to 1 MΩ, B = 60 mT

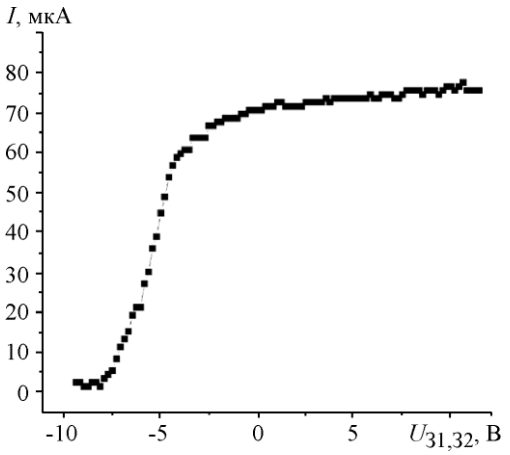


Рис.6. Зависимость тока канала от напряжения на соединенных между собой затворах $U_{31} = U_{32}$ при $U_{пит}$ = –9 В на стоковых контактах и сопротивлениях в плечах моста, равных 1 МОм, B = 60 мТл

Fig.6. Dependence of the channel current on the voltage on interconnected gates $U_{G1} = U_{G2}$. The supply voltage at the drain contacts equal to –9 V, resistances in the shoulders of the bridge equal to 1 MΩ, B = 60 mT

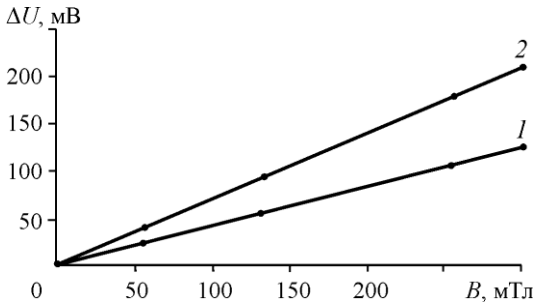


Рис.7. Зависимость ΔU от магнитного поля: *1* – R = 1 МОм, U_C = –10 В, $U_З$ = –8,6 В; *2* – R = 1 МОм, U_C = –15 В, $U_З$ = –13 В

Fig.7. Dependence of ΔU from the magnetic field: *1* – R = 1 МОм, U_D = –10 В, U_G = –8,6 В; *2* – R = 1 МОм, U_D = –15 В, U_G = –13 В

На рис.7 представлены полученные экспериментальные характерные зависимости ΔU в максимуме амплитуды пика магниточувствительности в диапазоне изменения индукции магнитного поля 50–300 мТл для двух значений напряжения питания и потенциалов на затворах. Из рисунка следует, что ΔU линейно возрастает с ростом индукции магнитного поля и увеличивается с повышением напряжения питания, что согласуется с моделью [8] и соответствует теоретическим основам работы датчика Холла.

Заключение. Исследования экспериментальных образцов КНИ ПДХ показали, что в режиме неполного обеднения наблюдается пик повышенной магниточувствительности, предсказанный приборно-технологическим моделированием работы датчика. При номиналах нагрузочных сопротивлений 1 МОм и напряжении питания – 9 В в режиме неполного обеднения по сравнению с полным обогащением максимальное значение магнитоиндуцированного сигнала увеличивается примерно в три раза. При пересчете разности напряжения на нагрузочных сопротивлениях ΔU в магниточувствительность удельная магниточувствительность КНИ ПДХ в режиме неполного обеднения может достигать значений порядка 10^5 В/А·Тл. Это существенно выше, чем у известных полупроводниковых элементов Холла.

Литература

1. ***Popovich R.S.*** Hall effect devices. – Bristol: IOP Publishing Ltd., 2004. − 419 p.

2. Some features of magnetometric and sensor devices based on the field effect Hall sensor / ***M.L. Baranochnikov, A.V. Leonov, V.N. Mordkovich et al.*** // Advanced Electromagnetics Symposium. Proceedings. – Paris, France, 2012. – P. 455–459.

3. Полевой датчик Холла – новый тип преобразователя магнитного поля / ***В.Н. Мордкович, М.Л. Бараночников, А.В. Леонов и др.*** // Датчики и системы. – 2003. – Вып. 7. – С. 33–38.

4. ***Королёв М.А., Козлов А.В., Петрунина С.С.*** Особенности функционирования полевого датчика Холла на основе КНИ структур, предназначенного для работы в телекоммуникационных сетях // Тр. МФТИ. – 2015. – Т. 7. – №3. – С. 91–95.

5. ***Павлюк М.И.*** Исследование и разработка КНИ полевых датчиков Холла с расширенными функциональными возможностями: дис. ... канд. тех.наук. – М., 2018. – 132 с.

6. ***Королёв М.А., Павлюк М.И., Девликанова С.С.*** Физическая модель полевого датчика Холла на основе КНИ структуры // Изв. вузов. Электроника. – 2017. – Т. 22 – №2.– С. 166–170.

7. ***Королёв М.А., Козлов А.В., Красюков А.Ю., Девликанова С.С.*** КНИ полевой датчик Холла с повышенной магниточувствительностью // Электронная техника. Сер.3. Микроэлектроника. – 2017. – №5. – С. 433 – 439.

8. ***Королёв М.А., Козлов А.В., Красюков А.Ю., Девликанова С.С.*** Влияние концентрации примеси в пленке кремния на магниточувствительность КНИ полевых датчиков Холла // Изв. вузов. Электроника. – 2017. – Т. 22. – №3.– С. 231–237.

9. ***Lau J., Ko P.K., Chan P.C.H.*** Modelling of split-drain magnetic field-effect transistor (MagFet) // Sensors and Actuators A: Physical. – 1995. – Vol.49. – No. 3. – C. 155–162.

10. Compact model of dual-drain MAGFETs simulation / ***Yosry E. et al.*** // Int. J. Electron Commun Comput Eng. – 2009. – Vol. 1(2). – P. 112–116.

11. ***Castaldo F.C., Mognon V.R., dos Reis Filho CA.*** Magnetically-coupled current sensors using CMOS split-drain transistors // IEEE Power Electronics Specialists Conference. – 2008. – P. 4777–4780.

Поступила в редакцию 23.01.2019 г.; после доработки 23.01.2019 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

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), mikor33@rambler.ru

Мордкович Виктор Наумович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории радиационно-стимулированных процессов Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (Россия, 142432, г. Черноголовка ул. Академика Осипьяна, 6), mord36@mail.ru

Леонов Алексей Владимирович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории радиационно-стимулированных процессов Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (Россия, 142432, г. Черноголовка ул. Академика Осипьяна, 6), alex25.08@mail.ru

Девликанова Светлана Сергеевна – аспирант кафедры интегральной электроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), devlikanova.s@gmail.com

References

1. Popovich R.S. *Hall effect devices*. IOP Publishing Ltd,Bristol, 2004. P.419.

2. Baranochnikov M.L., Leonov A.V., Mordkovich V.N., Pazhin D.M. Filatov M.M. Some features of magnetometric and sensor devices based on the field effect Hall sensor. *Advanced Electromagnetics Symposium. Proceedings*. Paris, France, 2012, pp. 455–459.

3. Mordkovich V.N., Baranochnikov M.L., Leonov A.V., Mokrushin A.D., Omelyanovskii N.M., Pazhin D.M. Field Hall sensor is a new type of transmitter magnetic field. *Datchiki i sistemy = Sensors and Systems*. 2003, vol. 7, pp. 33–38. (In Russian).

4. Korolev M.A., Kozlov A.V., Petrunina S.S. Functioning features of the SOI field-effect Hall sensor designed for application in telecommunications networks. *Trudy MFTI = Proceedings of MIPT*, 2015, vol. 7, no. 3, pp. 91–95. (In Russian).

5. Pavlyuk M.I. *Research and development of SOI field hall sensors with enhanced functionality.* Diss. cand. techn. sci. Moscow, 2018. 132 p. (In Russian).

6. Korolev M.A., Pavlyuk M.I., Devlikanova S.S. A physical model of an SOI field-effect Hall sensor based on the SOI structure. *Izvestiya vuzov. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2017, vol. 22, no. 2, pp. 166–170. DOI: 10.24151/1561-5405-2017-22-2-166-170. (In Russian).

7. Korolev M.A., Kozlov A.V., Krasukov A.Y., Devlikanova S.S SOI field-effect HALL sensor with increased magnetosensitivity. *Elektronnaya tekhnika. Seriya 3. Mikroelektronika = Electronic engineering. Ser. 3. Microelectronics*, 2017, no. 5, pp. 433–439. (In Russian).

8. Korolev M.A., Kozlov A.V., Krasukov A.Y., Devlikanova S.S. Influence of doping concentration in silicon film on magnetic sensitivity of SOI field-effect Hall sensor. *Izvestiya vuzov. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2017, no. 3, pp. 231–237. (In Russian).

9. Lau J., Ko P.K., Chan P.C.H. Modelling of split-drain magnetic field-effect transistor (MagFet). *Sensors and Actuators A: Physica*, 1995, vol. 49, no. 3, pp. 155–162.

10. Yosry E. et al. Compact model of dual-drain MAGFETs simulation. *J. Electron. Commun. Comput. Eng.*, 2009, vol. 1, no. 2, pp. 112–116.

11. Castaldo F.C., Mognon V.R, dos Reis Filho C.A. Magnetically-coupled current sensors using CMOS split-drain transistors. *IEEE power electronics specialists conference*, 2008, pp. 4777–4780.

Received 23.01.2019; Revised 23.01.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

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), mikor33@rambler.ru

Victor N. Mordkovich – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Radiation Stimulated Processes, Institute of Microelectronics Tecnology and High Purity Materials of Russian Academy of Sciences (Russia, 142432, Chernogolovka, Academician Ossipyan st., 6), mord36@mail.ru

Alexey V. Leonov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher of the Laboratory of Radiation Stimulated Processes, Institute of Microelectronics Tecnology and High Purity Materials Russian Academy of Sciences (Russia, 142432, Chernogolovka, Academician Ossipyan st., 6), alex25.08@mail.ru

Svetlana S. Devlikanova – PhD student of the Integrated Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), devlikanova.s@gmail.com

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

С тематическими указателями статей за 1996 - 2018 гг., аннотациями и содержанием последних номеров на русском и английском языках можно ознакомиться на сайте:

http://ivuz-e.ru

УДК 621.382:546.28 DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-391-397

Кинетика и амплитуда фотоотклика кремниевых фотоэлектронных умножителей

М.А. Асаёнок, А.О. Зеневич, Е.В. Новиков

Белорусская государственная академия связи, г. Минск, Беларусь

m.asayonak@bsac.by

Влияние на характеристики фотоотклика кремниевых фотоэлектронных умножителей напряжения питания и температуры изучено недостаточно. В работе исследовано влияние этих факторов на временные характеристики фотоотклика кремниевых фотоэлектронных умножителей. Представлена структурная схема экспериментальной установки, в которой источником оптического излучения является светодиод, а регистрацию фотоотклика обеспечивает специализированный аппаратно-программный комплекс. Приведены результаты исследований влияния напряжения питания и температуры на кинетику и амплитуду фотоотклика кремниевых фотоэлектронных умножителей, выполненных на n^+–n–p^+- и p^+–p–n^+-структурах, при импульсном возбуждении светом с длиной волны 630 нм. Установлено, что при воздействии на кремниевые фотоэлектронные умножители оптическими импульсами с одинаковой длительностью, длиной волны и энергетической экспозицией, при одинаковой температуре и одном и том же перенапряжении длительность фотоотклика больше для p^+–p–n^+-структур. Выявлена связь длительности фронта нарастания фотоотклика с коэффициентом усиления фототока и длительности участка релаксации импульса фотосигнала с последовательным сопротивлением кремниевых фотоэлектронных умножителей. Длительность фронта нарастания больше для кремниевых фотоэлектронных умножителей с более высоким значением коэффициента усиления фототока. Большую длительность спада имеют кремниевые фотоэлектронные умножители с большим значением последовательного сопротивления.

Ключевые слова: кремниевый фотоэлектронный умножитель; длительность фотоотклика; длительность фронта нарастания фотоотклика; длительность спада фотоотклика

Для цитирования: Асаёнок М.А., Зеневич А.О., Новиков Е.В. Кинетика и амплитуда фотоотклика кремниевых фотоэлектронных умножителей // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 391–397. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-391-397

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Т17М-076).

© М.А. Асаёнок, А.О. Зеневич, Е.В. Новиков, 2019

Kinetics and Amplitude of Photo Response of Silicon of Photo-Electronic Multipliers

M.A. Asayonok, A.O. Zenevich, E.V. Novikov

Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus

m.asayonak@bsac.by

Abstract: The influence of such important factors as supply voltage and temperature on the photo response characteristics of silicon photo-electronic multipliers has been insufficiently studied. In the work, the influence of theses factors on the temporal characteristics of the photo response of the silicon photo-electronic multipliers has been investigated. A block diagram of experimental setup has been presented, in which the source of optic radiation is light diode and the registration of the photo responses has been provided by specialized hardware-software complex, has been provided. The results of the study on the influence of supply voltage and temperature on kinetics and amplitude of the photo response of silicon photo-electronic multipliers, performed on n^+–n–p^+- and p^+–p–n^+-structures with pulsed excitation by light at a wavelength of 630 nm, have been presented. It has been stated that when exposed with optical pulses of the same duration, wavelength and energy exposure on the silicon photo-electronic multipliers at the same temperature and with the same overvoltage, the duration of the photo response is longer for silicon photo-electronic multipliers with p^+–p–n^+-structure. Duration of the rising edge has been associated with the gain ratio of photoinduced current and duration of the relaxation zone of the photo signal pulse has been associated with a value of the series resistance for silicon photo-electronic multipliers. The duration of the rise front is longer for silicon photo-electronic multipliers with a higher photo current gain factor. The silicon photo-electronic multipliers with a higher value of series resistance have a longer decline.

Keywords: silicon photo-electronic multiplier; photo response duration; duration of the rising edge of photo response; duration of photo response decay

For citation: Asayonok M.A., Zenevich A.O., Novikov E.V. Kinetics and amplitude of photo response of silicon of photo-electronic multipliers. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 391–397. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-391-397

Funding: the work has been financial supported by Belarusian Republican Foundation for basic research (contract № T17M-076).

Введение. В настоящее время для регистрации оптического излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазона используются кремниевые фотоэлектронные умножители (Si-ФЭУ). Данные фотоприемники являются твердотельным аналогом электровакуумных фотоумножителей, но отличаются от последних меньшими напряжениями питания, большей механической прочностью, более высокой чувствительностью в ближней инфракрасной области спектра. Si-ФЭУ характеризуются достаточно высокими коэффициентами усиления и имеют фоточувствительные площадки большого размера (≥ 7 мм^2) [1–4].

Однако влияние на временные характеристики фотоотклика Si-ФЭУ таких важных факторов, как напряжение питания и температура, недостаточно изучено. Цель настоящей работы – оценка влияния этих факторов на временные характеристики фотоотклика Si-ФЭУ.

Описание установки и методика эксперимента. В качестве объектов исследования используются Si-ФЭУ с n^+–n–p^+- и p^+–p–n^+-структурой производства ОАО «Интеграл» (Республика Беларусь). Для проведения эксперимента выбраны случайным образом по 5 экземпляров каждой структуры из партий по 100 штук. Исследования выполнялись на экспериментальной установке, структурная схема которой представлена на рис.1. Установка функционирует следующим образом. Для создания оптического излучения применяется светодиод (СД), на который подаются электрические прямоугольные импульсы с генератора (Г). Длительность электрических импульсов генератора подбирается на основании данных о последовательном сопротивлении и собственной емкости исследуемых Si-ФЭУ и составляет 1,0 мкс. Форма и длительность импульсов генератора контролируется осциллографом ОС1.

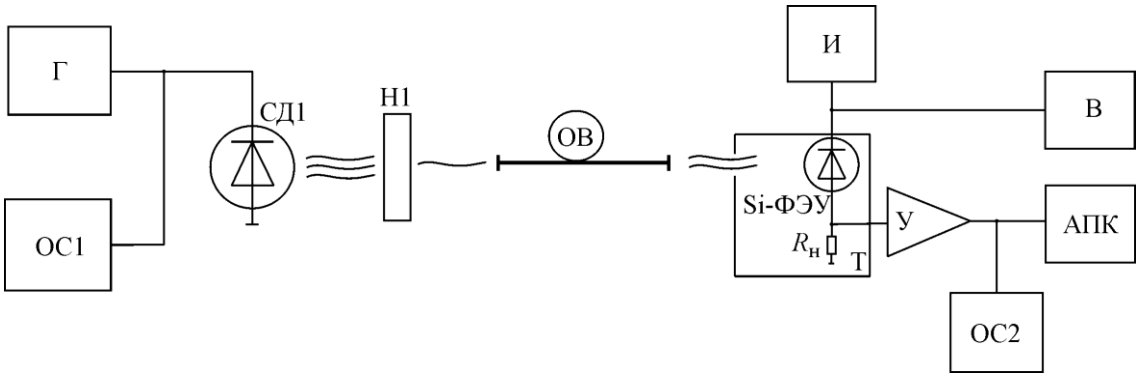


Рис.1. Структурная схема экспериментальной установки (Н1 – набор нейтральных светофильтров)
Fig.1. Block diagram of the experimental setup (H1 – set of neutral light filters)

В результате подачи на светодиод электрических импульсов он формирует оптические импульсы, которые подаются в оптическое волокно (ОВ). Затем излучение направляется на кремниевый фотоэлектронный умножитель (Si-ФЭУ), установленный в камере тепла и холода (Т). Камера тепла и холода обеспечивает регулировку температуры в диапазоне 203–303 К. Питание кремниевого фотоэлектронного умножителя Si-ФЭУ осуществляется от регулируемого источника постоянного напряжение (И). Si-ФЭУ включен последовательно с резистором нагрузки $R_н$. Напряжение, приложенное к Si-ФЭУ, контролируется вольтметром (В). Под воздействием оптических импульсов в Si-ФЭУ формируются импульсы тока (фотоотклик). В результате на резисторе нагрузки $R_н$ образуются импульсы напряжения, которые подаются на вход широкополосного усилителя (У) с полосой пропускания от 0 до 500 МГц. Форма и длительность импульсов на выходе усилителя контролируются осциллографом ОС2. Импульсы с выхода усилителя поступают на аппаратно-программный комплекс (АПК), который их регистрирует. АПК позволяет определять средние значения длительности, времени нарастания и спада импульсов, поступивших на его вход. Измерение длительности импульсов осуществляется по стандартной методике на уровне $0{,}5U_m$, где U_m – амплитуда регистрируемых импульсов. Длительность фронта нарастания импульса определяется в диапазоне от $0{,}1U_m$ до $0{,}9U_m$, а длительность спада импульса – в диапазоне от $0{,}9U_m$ до $0{,}1U_m$. АПК также обеспечивает построение зависи-

мости значений исследуемых величин от напряжения питания Si-ФЭУ и температуры внешней среды по полученным данным. В экспериментальной установке используется излучающий светодиод с длиной волны λ = 630 нм, соответствующей максимуму спектральной чувствительности исследуемых Si-ФЭУ.

Для сравнения характеристик структур Si-ФЭУ используется перенапряжение $\Delta U = U_{пит} - U_{пр}$, где $U_{пит}$ – напряжение питания, $U_{пр}$ – напряжение пробоя Si-ФЭУ. Это связано с тем, что исследуемые фотоприемники имеют значительно различающиеся напряжения пробоя. Напряжение пробоя $U_{пр}$ определяется по ВАХ Si-ФЭУ, полученной при отсутствии оптического излучения, согласно методике, предложенной в работе [5].

Результаты эксперимента и их обсуждение. Форма импульса фотоотклика при $\Delta U = 3$ В представлена на рис.2. Результаты получены при воздействии на Si-ФЭУ оптических импульсов с энергетической экспозицией $H = 1{,}08 \cdot 10^{-7}$ Дж/см^2. Значение перенапряжения выбрано с учетом того, что при $\Delta U = 3$ В и выше длительность фотоотклика остается неизменной для исследуемых Si-ФЭУ. При изменении ΔU от 0 до 3 В длительность импульсов уменьшается. Наиболее сильно это проявляется для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой. Так, изменение длительности для p^+–p–n^+-структуры составляет от 1,3 до 1,1 мкс, для n^+–n–p^+-структуры – от 1,1 до 1,0 мкс. При уменьшении энергетической экспозиции изменяется только амплитуда фотоотклика, а длительность остается постоянной. При энергетической экспозиции выше $1{,}08 \cdot 10^{-7}$ Дж/см^2 длительность и амплитуда остаются постоянными.

В диапазоне перенапряжений 0–14 В форма фотоотклика не меняется (см. рис.2). Амплитуда импульсов Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой была больше амплитуды импульсов Si-ФЭУ с n^+–n–p^+-структурой при всех исследуемых значениях ΔU. Это обусловлено двумя факторами. Первый фактор заключается в том, что квантовый выход Si-ФЭУ с n^+–n–p^+-структурой меньше квантового выхода Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой и составляет соответственно 0,6 и 0,72. Второй фактор связан с тем, что коэффициент усиления фототока Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой больше коэффициента усиления фототока Si-ФЭУ с n^+–n–p^+-структурой. Наибольшие значения коэффициента усиления фототока для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+- и n^+–n–p^+-структурой соответственно равны $2 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^3$.

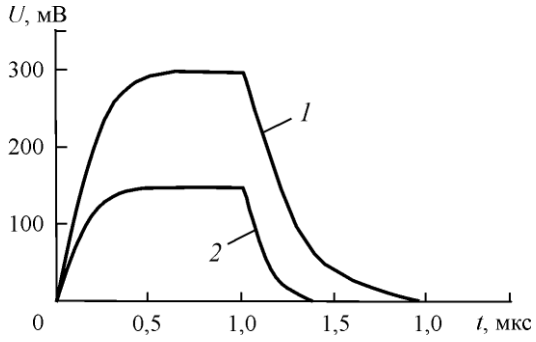


Рис.2. Временная диаграмма импульса фотоотклика при длительности входного импульса t = 1 мкс, T = 293 К, λ = 630 нм, ΔU = 3 В: *1* – p^+–p–n^+-структура; *2* – n^+–n–p^+-структура

Fig.2. Timing diagram of the photoresponse pulse at an input pulse duration t = 1 μs for temperature T = 293 K and wavelength λ = 630 nm for ΔU = 3 V: *1* – for the p^+–p–n^+-structure; *2* – for the n^+–n–p^+-structure

Уменьшение температуры Si-ФЭУ приводит к увеличению как длительности фотоотклика, так и его амплитуды. Наиболее сильно зависимость длительности фотоотклика от температуры проявляется для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой. Так, при постоянных значениях перенапряжения ΔU = 3 В и энергетической экспозиции $H = 1{,}08 \cdot 10^{-7}$ Дж/см^2 длительность фотоотклика изменяется для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой от 1,1 мкс при T = 303 К до 1,7 мкс при T = 203 К, а для Si-ФЭУ с n^+–n–p^+-структурой от 1,0 мкс при T = 303 К до 1,4 мкс при T = 203 К. При уменьшении температуры в этом диапазоне наблюдается рост амплитуды импульсов в 1,5 и 1,2 раза соответственно для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+- и n^+–n–p^+-структурой. Такое увеличение ампли-

туды импульсов обусловлено повышением коэффициента усиления фототока Si-ФЭУ с уменьшением температуры [6]. Отметим, что при понижении температуры значение квантового выхода остается постоянным.

Исследования вида фотоотклика показали, что отличие его длительности от длительности оптического импульса, формирующего этот фотоотклик, объясняется временем нарастания фронта и длительности спада. Измерения зависимостей длительности фронта нарастания импульсов фотоотклика $t_ф$ от перенапряжения ΔU для длины волны оптического излучения λ = 630 нм показали следующее. При T = 293 К для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой $t_ф$ = 340 нс и остается постоянной. Для Si-ФЭУ с n^+–n–p^+-структурой $t_ф$ немного уменьшается. Данное уменьшение от значения $t_ф$ = 260 нс для Si-ФЭУ с n^+–n–p^+-структурой, полученного для ΔU = 3 В, составляет не более 20 %.

Отличие во времени нарастания у исследуемых Si-ФЭУ и в поведении зависимостей $t_ф$ от ΔU связано с тем, что они имеют разные структуры. Отметим, что наименьшее значение $t_ф$ соответствует тем структурам, для которых наблюдаются меньшие значения коэффициента усиления фототока [7]. Величина $t_ф$, определяется следующими характеристиками структуры: коэффициентом усиления фототока, шириной области умножения носителей заряда, скоростью движения свободных носителей заряда, отношением коэффициентов ударной ионизации дырок и электронов [8]. На основании этого можно предположить, что к сокращению длительности $t_ф$ для Si-ФЭУ с n^+–n–p^+-структурой может привести уменьшение отношения коэффициента ударной ионизации дырок к электронам.

Понижение температуры при постоянном значении ΔU = 3 В приводит к небольшому увеличению длительности фронтов нарастания фотоотклико в для Si-ФЭУ с n^+–n–p^+-структурой. Такое увеличение не превышает 30 % от значения $t_ф$, соответствующего T = 293 К. Для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой $t_ф$ остается постоянной во всем исследуемом диапазоне температур.

При понижении температуры для всех исследуемых структур Si-ФЭУ коэффициент усиления фототока увеличивается [6]. Такое поведение зависимостей $t_ф$ от T связано с тем, что Si-ФЭУ с n^+–n–p^+-структурой имеют более сильную зависимость коэффициента усиления фототока от температуры, чем Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой. Поскольку Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой характеризуются менее сильной зависимостью коэффициента усиления фототока от температуры, то такое изменение выявить не удалось, так как оно не превышает погрешности измерения.

На рис.3 представлены зависимости длительности спадов фотоотклико в $t_с$ от перенапряжения ΔU для постоянной температуры T = 293 К. Как видно из полученных результатов, с увеличением перенапряжения спад фотоотклика уменьшается для всех исследуемых структур Si-ФЭУ. Это связано с тем, что увеличение перенапряжения в диапазоне 0–5 В приводит к уменьшению последовательного сопротивления Si-ФЭУ.

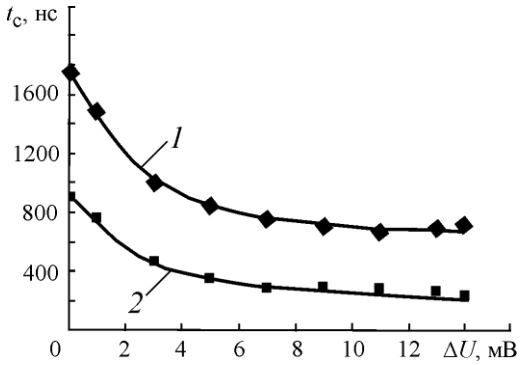


Рис.3. Зависимость длительности спада фотоотклика от перенапряжения при T = 293 К и λ = 630 нм: p^+–p–n^+-структура (кривая *1*); n^+–n–p^+-структура (кривая *2*)

Fig.3. Dependence of the photoresponse decay duration on overvoltage for constant temperature T = 293 K and wavelength λ = 630 nm: p^+–p–n^+-structure (curve *1*), n^+–n–p^+-structure (curve *2*)

При этом последовательное сопротивление для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой изменяется в диапазоне 7,2–3,7 кОм, с n^+–n–p^+-структурой – в диапазоне 3,7–1,1 кОм. Дальнейшее увеличение перенапряжения не приводит к изменению последовательного сопротивления. Емкость C_n остается неизменной при всех исследуемых перенапряжениях. Для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой C_n = 110 пФ, с n^+–n–p^+-структурой – C_n = 170 пФ. С увеличением перенапряжения наблюдается уменьшение спада фотоотклика t_c, затем он практически не меняется. Отметим, что более сильной зависимостью изменения времени спада импульса от перенапряжения характеризуются Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой. Так, для этой структуры $|\Delta t_c/\Delta U_c|$ = 96 нс/В, где Δt_c – изменение длительности спада импульса в диапазоне перенапряжений 0–14 В, ΔU_c = 14 В. Для n^+–n–p^+-структуры – $|\Delta t_c/\Delta U_c|$= 25 нс/В.

Проведено исследование влияния температуры на длительность спада фототклика для перенапряжений в диапазоне 0–14 В. На рис.4 представлены данные зависимости при ΔU = 3 В, имеющие характерный вид и позволяющие проводить сопоставления с результатами проведенных ранее исследований. Как видно из полученных результатов, с понижением температуры длительность спада фотоотклика для всех исследуемых структур Si-ФЭУ увеличивается. Это связано с тем, что уменьшение температуры приводит к увеличению последовательного сопротивления Si-ФЭУ. При этом в исследуемом диапазоне температур последовательное сопротивление для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой изменяется в диапазоне 3,7–11,1 кОм, с n^+–n–p^+-структурой – в диапазоне 1,1–6,9 кОм. Отметим, что емкости кремниевых фотоэлектронных умножителей изменяются незначительно с уменьшением температуры.

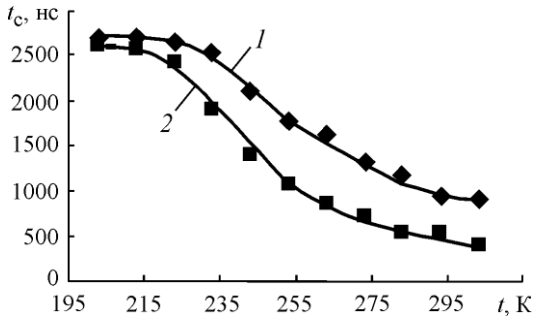


Рис.4. Зависимости длительности спада фотоотклика от температуры при ΔU = 3 В и λ = 630 нс: *1* – p^+–p–n^+-структура; *2* – n^+–n–p^+-структура

Fig.4. Dependence of the duration of the photoresponse decay on temperature for a constant overvoltage ΔU = 3 V and wavelength λ = 630 ns: *1* – for the p^+–p–n^+-structure, *2* – for the n^+–n–p^+-structure

Заключение. При воздействии оптическими импульсами с одинаковой длительностью, длиной волны и энергетической экспозицией на Si-ФЭУ при одинаковой температуре и одном и том же перенапряжении длительность фотоотклика больше для Si-ФЭУ с p^+–p–n^+-структурой. Длительность фронта нарастания фотоотклика зависит от коэффициента усиления фототока Si-ФЭУ и больше для Si-ФЭУ с более высоким значением коэффициента усиления фототока. Длительность спада Si-ФЭУ зависит от последовательного сопротивления. Большую длительность спада имеют Si-ФЭУ с большим значением последовательного сопротивления.

Литература

1. ***Гасанов А.Г., Головин В.М., Садыгов З.Я., Юсипов Н.Ю.*** Лавинный фотоприемник // Патент СССР № 1702831, A1 6H0131/06. 1989. Бюл. №18.

2. ***Гасанов А.Г., Головин В.М., Садыков З.Я., Юсипов Ю.Н.*** Лавинный фотоприемник на основе структур металл – резистивный слой – полупроводник // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 14. – Вып. 8. – С. 706–709.

3. ***Гасанов А.Г., Головин В.М., Садыков З.Я., Юсипов Ю.Н.*** Влияние локальных неоднородностей в полупроводниковой подложке на характеристики лавинных фотоприемников // Письма в ЖТФ. – 1990. – Т. 16. – Вып.1. – С. 14–17.

4. ***Гулаков И.Р., Зеневич А.О.*** Фотоприемники квантовых систем: монография. – Минск: УО ВГКС, 2012. – 276 с.

5. ***Грехов И.В., Сережкин Ю.Н.*** Лавинный пробой *p–n*-перехода в полупроводниках: монография. – Л.: Энергия, 1980. – 152 с.

6. ***Асаёнок М.А., Зеневич А.О., Горбадей О.Ю.*** Температурные характеристики кремниевых фотоэлектронных умножителей // Доклады БГУИР. – 2018. – №2 (112). – С. 54–58.

7. ***Асаёнок М.А., Зеневич А.О., Горбадей О.Ю.*** Коэффициент усиления кремниевого фотоэлектронного умножителя с низким напряжением питания // Проблемы инфокоммуникаций. – 2017. – №2 (6). – С. 82–86.

8. Техника оптической связи. Фотоприемники / ***Ф. Капассо, Т. Пирсолл, М.А. Поллак и др.*** / под ред. У. Тсанга. – М.: Мир, 1988. – 526 с.

Поступила в редакцию 21.02.2019 г.; после доработки 21.02.2019 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

Асаёнок Марина Анатольевна – аспирант Белорусской государственной академии связи (Республика Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Ф.Скорины, 8/2), m.asayonak@bsac.by

Зеневич Андрей Олегович – доктор технических наук, профессор, ректор Белорусской государственной академии связи (Республика Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Ф.Скорины, 8/2), a.zenevich@bsac.by

Новиков Евгений Владимирович – кандидат технических наук, доцент, директор Института современных технологий связи Белорусской государственной академии связи (Республика Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Ф.Скорины, 8/2), e.novikov@bsac.by

References

1. Gasanov A.G., Golovin V.M., Sadykov Z.Ya. Yusupov Yu.N. *Avalanche photodetector*. Patent SU, no. 1702831, A1 6 H 01 L 31/06, 1989. (In Russian).

2. Gasanov A.G., Golovin V.M., Sadykov Z.Ya., Yusupov Yu.N. Avalanche photodetector based on metal-resistive-semiconductor layer structures. *Pis'ma v ZHTF = Technical Physics Letters*, 1988, vol. 14, iss. 8, pp. 706–709 p. (In Russian).

3. Gasanov A.G., Golovin V.M., Sadykov Z.Ya., Yusupov Yu.N. The effect of local inhomogeneities in a semiconductor substrate on the characteristics of avalanche photodetectors. *Pis'ma v ZH·ETF* = Technical Physics Letters, 1990, vol. 16, iss. 1, pp. 14–17. (In Russian).

4. Gulakov I.R., Zenevich A.O. *Photodetectors of quantum systems: monograph*. Minsk, VGKS Publ., 2012. 276 c. (In Russian).

5. Grekhov I.V., Serezhkin Y.N. *Avalanche p–n junction breakdown in semiconductors: monograph.* Leningrad, Energiya Publ., 1980, 152 p. (In Russian).

6. Asayonak M.A., Zenevich A.O., Gorbadey O.Y. Temperature characteristics of silicon photoelectronic multipliers. *Doklady BGUIR*, 2018, no. 2, p. 112. (In Russian).

7. Asayonak M.A., Zenevich A.O., Gorbadey O.Y. Amplification factor of silicon photoelectronic multiplier with low voltage supply. *Problemy infokommunikatsiy*, 2017, no. 2 (6). (In Russian).

8. Capasso F., Pirsoll T., Pollak M.A., Caneda T., Forrest S.P., Campbell G. *Optical communication technology. Photodetectors.* Ed.by У. Tsanga. Moscow, Mir Publ.,1988. 526 p. (In Russian).

Received 21.02.2019; Revised 21.02.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Maryna A. Asayonak – PhD student, Belarusian State Academy of Communications (Belarus, 220114, Minsk, F. Skorina st., 8/2), m.asayonak@bsac.by

Andrey O. Zenevich – Dr. Sci. (Eng), Prof., Rector, Belarusian State Academy of Communications (Belarus, 220114, Minsk, F. Skorina st., 8/2), a.zenevich@bsac.by

Yauhen V. Novikau – Can. Sci. (Eng), Assoc. Prof., Director of the Institute of Modern Communication Technologies, Belarusian State Academy of Communications (Belarus, 220114, Minsk, F. Skorina st., 8/2), e.novikov@bsac.by

УДК 535.232.61 DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-398-406

Влияние параметров процесса формирования нанокомпозитного слоя «фталоцианин:фуллерен» на фотоэлектрические характеристики структур ZnPc:C_{60}/C_{60}

М.Д. Павлова, А.Э. Дегтерев, И.А. Ламкин, С.А. Тарасов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург, Россия

minaepanae@mail.ru

Для формирования органических фоточувствительных структур применяются два подхода. При использовании первого создаются фотоактивные элементы слоистого типа, в которых активные слои наносятся поочередно и имеют резкую гетерограницу. В работе использован второй подход, основанный на формировании в органических фоточувствительных структурах распределенного (объемного) гетероперехода между фталоцианином металла и фуллереном. Рассмотрено влияние параметров формирования нанокомпозитного слоя «фталоцианин:фуллерен» на оптические и фотоэлектрические характеристики структур FTO/ZnPc:C_{60}/C_{60}/Al и FTO/ZnPc:C_{60}/C_{60}/BPhen/Al. Методом вакуумного термического осаждения изготовлены четыре типа структур с различным составом активных слоев. Конфигурация активных слоев менялась в результате изменения массы испаряемого вещества. Для слоя на основе фталоцианина цинка проведено исследование влияния температуры нагрева подложки на качество осаждаемых слоев. Выявлено, что оптимальная температура, при которой слои получаются равномерными и характеризуются наибольшим поглощением, равна 60 ºС. Исследованы спектры поглощения, пропускания и фоточувствительности образцов. Спектры пропускания содержат две выраженные области сильного поглощения, соответствующие слоям фуллерена и фталоцианина цинка. Показано влияние изменения доли фуллереновой компоненты на транспортные и фотоэлектрические параметры нанокомпозитных слоев и структур. Установлена оптимальная конфигурация активных слоев ZnPc:C_{60}/C_{60}. Показано, что внедрение дополнительного слоя BPhen, блокирующего дырки и являющегося достаточно тонким для транспорта электронов, позволяет значительно увеличить фотоответ и расширить диапазон чувствительности исследуемой структуры.

Ключевые слова: органические фоточувствительные структуры; фталоцианин цинка ZnPc; нанокомпозит; фуллерен C_{60}

Для цитирования: Павлова М.Д., Дегтерев А.Э., Ламкин И.А., Тарасов С.А. Влияние параметров процесса формирования нанокомпозитного слоя «фталоцианин:фуллерен» на фотоэлектрические характеристики структур ZnPc:C_{60}/C_{60} // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 398–406. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-398-406

© М.Д. Павлова, А.Э. Дегтерев, И.А. Ламкин, С.А. Тарасов, 2019

Influence of Parameters of Nanocomposite Layer «Phthalociane:Fullerene» Formation Process on Photoelectric Characteristics of ZnPc:C_{60}/C_{60} Structures

M.D. Pavlova, A.E. Degterev, I.A. Lamkin, S.A. Tarasov

Saint-Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint-Petersburg, Russia

minaepanae@mail.ru

Abstract: For the formation of organic photosensitive structures two approaches are used. While using the first approach the photoactive elements of the layered type, in which the active layers are coated in turns and have a sharp heteroboundary, have been created. In the work, another approach, based on forming in the organic photosensitive structures of distributed (bulk) hetero-transition between metal phthalociane and fullerene, has been used. The influence of parameters of forming the nanocomposite layer «phthalociane:fullerene» on the optical and photoelectrical characteristics FTO/ZnPc:C_{60}/C_{60}/Al and FTO/ZnPc:C_{60}/C_{60}/BPhen/Al has been considered. The investigated samples have been created by the vacuum thermal deposition method. In the experiment 4 types of the structures with different composition of the active layers have been made. The configuration of the active layers has been changed by varying the evaporated substance mass. For the layer based on zinc phthalocianethe influence of the substrate preheating temperature on the quality of the deposited layers has been investigated and the optimum value of the given temperature has been revealed. The spectra of absorption, transmission and photosensitivity of created samples have been investigated. The transmission spectra contain 2 expressed regions of strong absorption, corresponding to fullerene and zinc phthalociane, respectively. It has been revealed how the change of the fullerene component fraction affects the transport and photoelectric parameters on the nanocomposite layers and structures. The optimum configuration of the active layers ZnPc:C_{60}/C_{60} has been established. It has been shown that implementation of an additional BPhen layer, blocking the holes, allows a significant increase of the fotoresponse and an extension of the investigated structure sensitivity range.

Keywords: organic photosensitive structures; zinc phthalocyanine; ZnPc; nanocomposite; fullerene, C_{60}

For citation: Pavlova M.D., Degterev A.E., Lamkin I.A., Tarasov S.A. Influence of parameters of nanocomposite layer «phthalociane:fullerene» formation process on photoelectric characteristics of ZnPc:C_{60}/C_{60} structures. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 398–406. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-398-406

Введение. В настоящее время примерно 85 % потребляемой энергии приходится на долю ископаемых источников. Однако их использование приводит к загрязнению воздуха, воды и почвы, а также способствует изменению климата из-за выброса углекислого газа и теплового загрязнения окружающей среды [1]. Возобновляемые источники энергии, получаемые из природных ресурсов, таких как солнечный свет, водные потоки, ветер, морские приливы, а также геотермальная энергия снижают вредное воздейст-

вие на окружающую среду [2]. Наиболее универсальными источниками «зеленой» энергии являются солнечные и ветряные электростанции. Последние имеют ряд недостатков: наличие значительного звукового шума, создаваемого при их работе, а также необходимость применения механизмов, содержащих движущиеся части. Солнечную энергию можно гарантированно получать в любом месте земного шара [3]. Наиболее эффективными и распространенными на сегодняшний день являются солнечные элементы на основе монокристаллического кремния. Эффективность преобразования таких батарей составляет 20–25 %. Однако следует отметить сложность их производства, высокую стоимость, значительные габариты, а также низкую механическую прочность, что усложняет транспортировку и установку модулей.

Высокий уровень развития современной органической химии позволяет синтезировать соединения с заданными оптическими и энергетическими характеристиками. Использование тонких пленок органических материалов позволяет упростить и удешевить технологию производства солнечных элементов [4, 5]. Подобные приборы характеризуются малой массой, высокой прочностью и пониженной стоимостью, обусловленной сравнительно простой технологией их изготовления [6]. Еще одно важное преимущество использования органических материалов – возможность создания гибких раскладываемых систем, позволяющих обеспечить энергопитание автономных мобильных устройств. Особенно перспективными являются структуры, содержащие нанокомпозитные слои на основе массивов наночастиц, распределенных в объеме низкомолекулярных или полимерных материалов. Среди них следует выделить структуры на основе фуллеренов и фталоцианинов металлов [7].

Цель настоящей работы – исследование влияния параметров формирования нанокомпозитного слоя «фталоцианин:фуллерен» на фотоэлектрические характеристики структур FTO/ZnPc:C_{60}/C_{60}/Al и FTO/ZnPc:C_{60}/C_{60}/BPhen/Al, изготовленных методом быстрого вакуумного термического осаждения.

Эксперимент. Существуют два подхода к формированию органических фоточувствительных структур. При использовании первого подхода создаются фотоактивные элементы слоистого типа, в которых активные слои наносятся поочередно и имеют единичную резкую гетерограницу. В таких структурах фотогенерированные электроны и дырки могут после их разделения беспрепятственно передвигаться к электроду в слоях акцепторного и донорного материалов соответственно. В органических материалах под действием света почти всегда образуются экситоны, разделить которые очень сложно [8]. Во многих случаях диссоциация экситонов возможна только на гетеропереходе. Длина свободного пробега и время жизни экситона в органических соединениях, как правило, малы [9]. В частности, характерное расстояние, которое преодолевает экситон за время жизни во фталоцианине цинка ZnPc, составляет примерно 10 нм [8]. Таким образом, вклад в фототок в таких структурах могут обеспечить только те фотоны, которые были поглощены вблизи области гетероперехода.

В настоящей работе используется второй подход, основанный на формировании в органических фоточувствительных структурах распределенного (объемного) гетероперехода между фталоцианином металла и фуллереном. Создан нанокомпозитный фоточувствительный (активный) слой ZnPc:C_{60}, в котором образуется множество гетерограниц между ZnPc и распределенными в нем частицами фуллерена. Это многократно уменьшает расстояние, которое должны пройти фотогенерированные экситоны до разделения, что существенно снижает потери на рекомбинацию экситонов.

Структуры изготавливались методом вакуумного термического испарения. Пленки органических материалов и металлические контакты формировались при давлении ос-

таточных газов около 10^{-5} мм рт. ст. и ниже. Во время процесса напыления органических слоев для улучшения адгезии материала подложка нагревалась. Вначале активный слой композита ZnPc (Zinc phthalocyanine (Sigma-Aldrich, чистота 97 %)):C_{60} (Fullerene (Sigma-Aldrich, чистота 99,5%)) осаждался на подложку из стекла или пленку полимера, покрытую слоем FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) [10], который играл роль полупрозрачного контакта. Исследования показали, что на границе нанокомпозитного слоя со вторым электродом возникает энергетический барьер, препятствующий транспорту разделенных носителей. Поэтому у всех исследованных структур сформирован вспомогательный слой на основе фуллерена (C_{60}), улучшающий переход носителей заряда во второй контакт (Al).

В эксперименте исследовалось влияние параметров формирования осаждаемой нанокомпозитной пленки на характеристики фоточувствительных структур. Метод быстрого резистивного распыления материала, используемый в работе, позволяет за счет малого времени температурного воздействия снизить вероятность разрушения структуры органических материалов. Установка для вакуумного резистивного распыления дает возможность с высокой точностью контролировать ток, пропускаемый через камеру испарения. Значение тока составляло около 65–70 А, что достаточно для быстрого распыления материала без его разрушения. Исследования, проведенные ранее, показали, что при быстром распылении наибольшее значение с точки зрения качества формируемого слоя имеет температура подложки. Поэтому для создания наиболее качественных структур вначале изучено влияние температуры нагрева подложки при нанесении органических соединений на коэффициенты пропускания и поглощения активных слоев.

Результаты и их обсуждение. На рис.1 представлены спектры пропускания ZnPc при разной температуре нагрева подложки. Исследование зависимости коэффициента

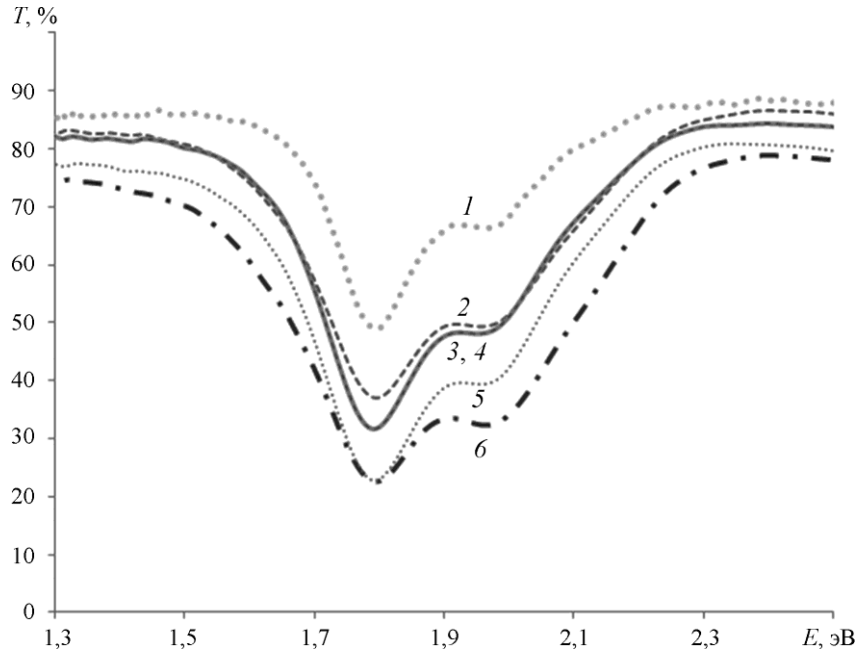


Рис.1. Спектр пропускания слоя фталоцианина цинка, выращенного при разной температуре нагрева подложки: 50, 55, 70, 75, 65, 60 ºС (кривые *1–6* соответственно)

Fig.1. Transmission spectrum of a zinc phthalocyanine layer grown at different substrate heating temperatures: 50, 55, 70, 75, 65, 60 ºC (curves *1–6*)

пропускания от энергии показало, что температура нагрева подложки, равная 50 и 55 °С, является недостаточной, так как на образце образуются области с неоднородным коэффициентом поглощения. При температуре нагрева подложки 60 °С и выше слои получаются более однородными и плотными. Однако увеличивающаяся температура в камере при испарении материала может приводить к таким нежелательным процессам, как вторичное испарение материала. Наилучшее поглощение наблюдается у структур, выращенных при температуре нагрева подложки 60 °С.

Для исследования влияния доли фуллерена в составе нанокомпозита на параметры фоточувствительных структур изготовлены образцы № 1–4 с различной конфигурацией активных слоев. Массы испаряемых веществ и полученные толщины активных слоев ZnPc:C_{60}/C_{60} представлены в таблице.

Конфигурации активных слоев ZnPc:C_{60}/C_{60}
Active layer configurations (ZnPc:C_{60}/C_{60})

Номер образца	Масса испаряемого вещества, мг			Толщина структуры, нм
	ZnPc:C_{60}	C_{60}	BPhen	
1	15: 15	25	-	385
2	15: 20	30	-	470
3	15: 10	20	-	340
4	15: 10	20	7	350

Толщина создаваемых структур контролировалась методом сканирующей электронной микроскопии (рис.2). Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Tescan MIRA3 LMU. Обнаружено увеличение толщины структуры от 340 до 470 нм при изменении массы фуллерена от 30 до 50 мг.

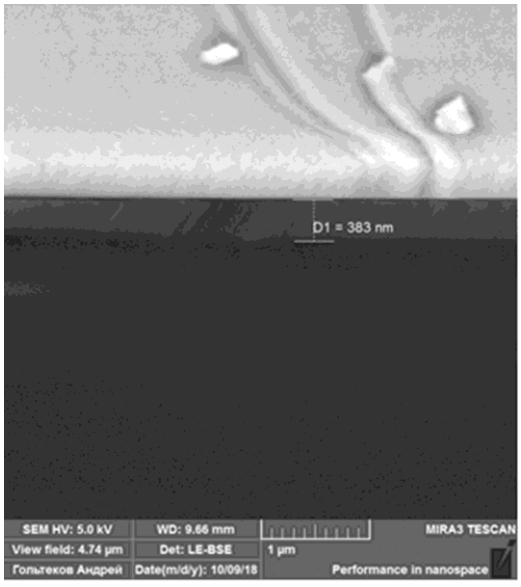


Рис.2. Изображение образца № 1, полученное с помощью электронного микроскопа (толщина слоев 385 нм)
Fig.2. Scan of sample N 1, examined with an electron microscope (the thickness of the layers is 385 nm)

Исследованы спектры пропускания образцов и отдельных слоев ZnPc и фуллерена (рис.3), а также зависимости поглощения созданных структур. Измерения проводились с использованием спектрометра быстрого сканирования OceanOptics USB4000 и галогеновой лампы в качестве источника засветки. Спектральные характеристики слоев ZnPc:C_{60}/C_{60} имеют два выраженных участка высокого поглощения. Первый участок находится в диапазоне энергий 2,5–3 эВ и соответствует поглощению в фуллереновой компоненте, что согласуется с работой [11]. Второй участок находится в диапазоне энергий 1,5–1,8 эВ и соответствует поглощению во фталоцианине цинка [12]. Чем больше доля фуллереновой компоненты в составе нанокомпозита, тем выше пропускание в диапазоне длин волн от 600 нм до 1 мкм.

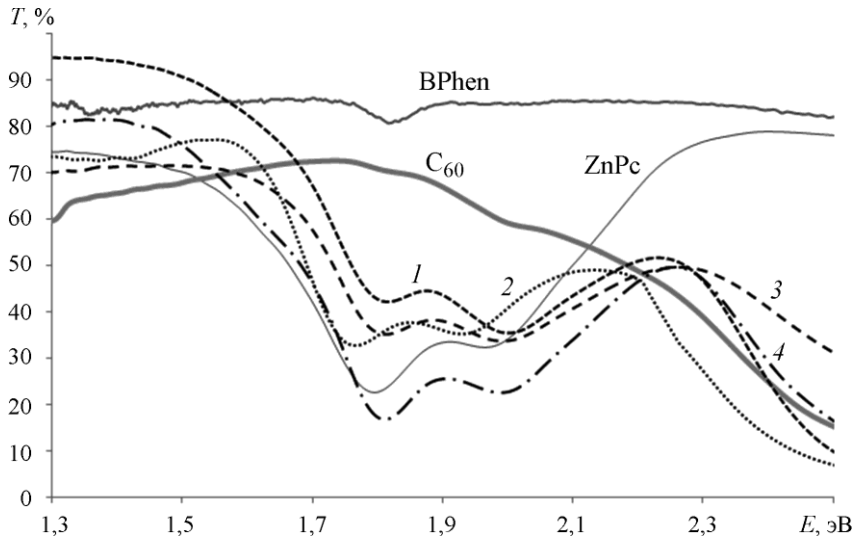


Рис.3. Спектры пропускания исследуемых образцов.
Кривые *1–4* соответствуют образцам № 1–4
Fig.3. Transmission spectrum of the studied structures.
Curves *1–4* correspond to the samples № 1–4

Поскольку исследуемые структуры предназначаются для создания солнечных элементов, то наиболее значимыми характеристиками для них являются спектры фоточувствительности. Спектры фоточувствительности (рис.4 и 5) исследованы с помощью дифракционного решеточного монохроматора с использованием пикоамперметра Keithley 6483. В качестве источника излучения также использовалась галогеновая лампа, которая засвечивала структуру со стороны подложки. Все измерения проводились при комнатной температуре в условиях атмосферы.

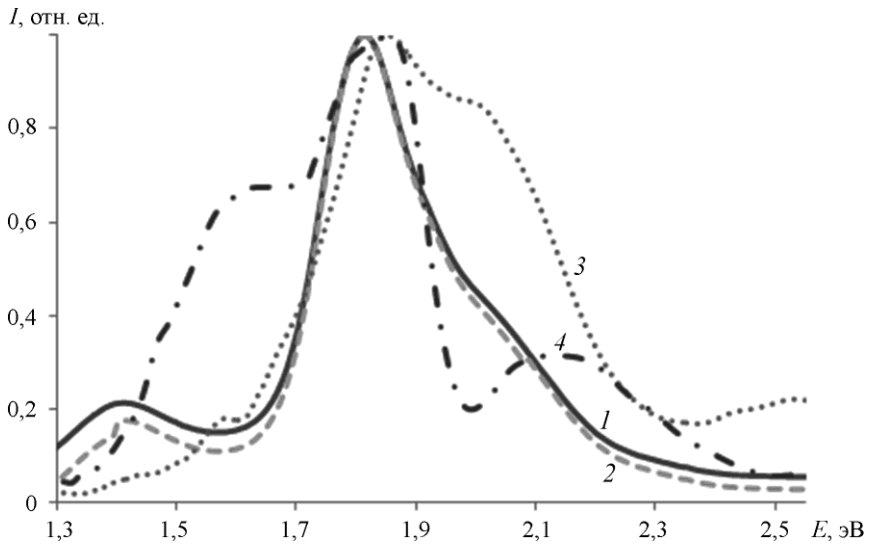


Рис.4. Спектры фоточувствительности образцов № 1–4 в относительных единицах (кривые *1–4* соответственно)
Fig.4. Spectrum of photosensitivity of samples № 1–4 in relative units (curves *1–4*)

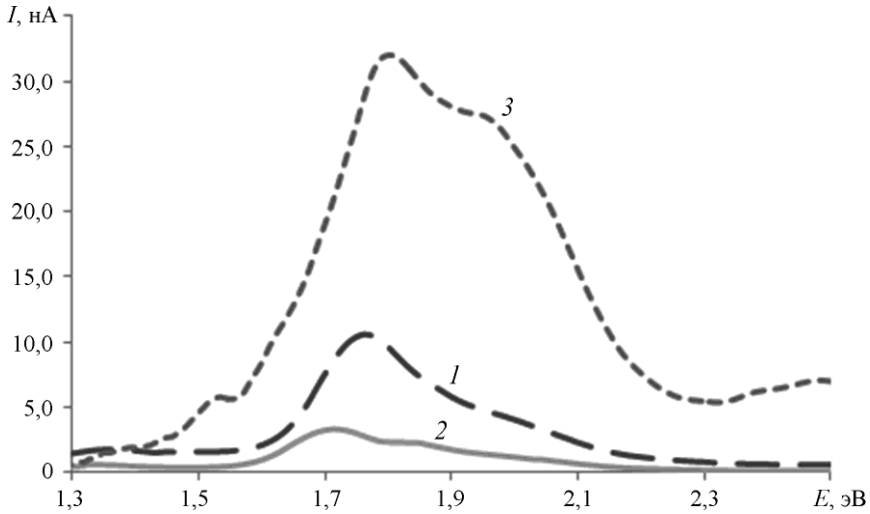


Рис.5. Спектры фоточувствительности образцов № 1–3 в абсолютных единицах (кривые *1–3* соответственно)
Fig.5. Spectrums of photosensitivity of samples № 1–3 in absolute units (curves *1–3*)

Из рис.4 видно, что снижение доли фуллерена приводит к смещению спектральной характеристики в сторону больших энергий (от 1,7 до 1,77 эВ). Это обусловлено возрастанием влияния эффектов поглощения в слое фталоцианина на форму спектра фоточувствительности, что подтверждается у образца № 3 более четким проявлением максимума при энергии 2 эВ, также наблюдаемого в спектре поглощения для ZnPc (см. рис.3). Из рис.5 следует, что фототок для этого максимума у образца № 3 приближается к 30 нА.

Транспортные свойства структуры ухудшаются при увеличении доли фуллерена, что подтверждается сравнением фотоответа для различных типов образцов (см. рис.5). Наилучшие параметры имеет образец № 3, в котором доля C_{60} наименьшая, что позволяет говорить об оптимальности использования структуры такого типа. Исследован образец № 4, который отличается от образца № 3 наличием дополнительного слоя BPhen (Bathophenanthroline(Sigma-Aldrich, чистота 97%)). Толщина нанесенного слоя BPhen по результатам измерений составила около 10 нм. Основные функции этого слоя заключаются в блокировании движения дырок в сторону верхнего контакта. При этом электроны эффективно передаются в алюминиевый контакт, поскольку слой BPhen является для них туннельно-прозрачным. Добавление этого слоя приводит к существенному возрастанию поглощения и фототока в длинноволновой части спектра (см. рис.4). Также добавление блокирующего слоя BPhen позволяет добиться существенного улучшения параметров чувствительности структуры, что подтверждено увеличением фотоответа с 35 нА до 1 мкА. Данный результат получен за счет блокирования дырок, а также повышения вероятности разделения фотогенерированных экситонов в верхней части структуры, расположенный вблизи слоя фуллерена. Это подтверждено уширением спектра чувствительности и существенным увеличением фототока на энергии порядка 1,5 эВ.

Заключение. Исследования влияния параметров формирования нанокомпозитного слоя «фталоцианин:фуллерен» на фотоэлектрические характеристики структур FTO/ZnPc:C_{60}/C_{60}/Al и FTO/ZnPc:C_{60}/C_{60}/BPhen/Al, изготовленных методом быстрого вакуумного термического осаждения, показали следующее.

При температуре нагрева подложки при нанесении активных слоев, равной 60 ºС, слои получаются наиболее равномерными и характеризуются наибольшим поглощением. Это позволяет говорить о том, что данная температура оптимальна.

Изучение влияния доли фуллерена в составе нанокомпозита на параметры фоточувствительных структур с различной конфигурацией активных слоев и исследование спектров пропускания образцов и отдельных слоев выявили наличие двух участков сильного поглощения излучения, соответствующих поглощению в фуллерене и фталоцианине. На спектрах фоточувствительности образцов сигнал наблюдается в диапазоне энергий 1,4–2,4 эВ. Снижение доли фуллерена приводит к смещению спектральной характеристики в сторону больших энергий, что обусловлено повышенным проявлением эффектов поглощения в слое.

Внедрение дополнительного слоя BPhen, блокирующего дырки, но являющегося достаточно тонким для транспорта электронов, позволяет увеличить фотоответ и расширить диапазон чувствительности структуры, в том числе за счет повышения вероятности разделения фотогенерированных экситонов в слое фуллерена.

Литература

1. ***Lewis N.S.*** Toward cost-effective solar energy use // Science. – 2007. – Vol. 315. – P. 798–801.

2. ***Owusu P.A., Asumadu-Sarkodie S.*** A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation // Cogent Engineering. – 2016. – Vol. 3. – P. 1 – 14.

3. ***Mohtasham J.*** Review article-renewable energies // Energy Procedia. – 2015. – Vol. 74. – P. 1289–1297.

4. Optimizing the organic solar cell efficiency: role of the active layer thickness/ ***D.H. Apaydın, D.E. Yıldız, A. Cirpan et al.*** // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2013. – Vol. 113. – P. 100–105.

5. Hybrid tandem quantum dot/organic solar cells with enhanced photocurrent and efficiency via ink and interlayer engineering / ***T. Kim, Y. Firdaus, A.R. Kirmani et al.*** // ACS Energy Letters. – 2018. – Vol. 3. – P. 1307–1314.

6. ***Peumans P., Yakimov A., Forrest S.R.*** Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells // J. of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93. – P. 3693–3723.

7. ***Hong Z.R., Huang Z.H., Zeng X.T.*** Investigation into effects of electron transporting materials on organic solar cells with copper phthalocyanine/C60 heterojunctions // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 425. – P. 62–65.

8. Thickness dependent charge transfer states and dark carriers density in vacuum deposited small molecule organic photocell // ***H. Shekhar, L. Tzabari, O. Solomeshch et. al.*** // Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 120. – P. 155501-10.

9. Design of multilayered nanostructures and donor–acceptor interfaces in solution-processed thin-film organic solar cells / ***H. Benten, M. Ogawa, H. Ohkita et al.*** // Advanced Functional Materials. – 2008. – Vol. 18. – P. 1563–1572.

10. Organic photodetective device based on metal phthalocyanine / ***M.D. Pavlova, I.A. Lamkin, S.A. Tarasov et al.*** // J. Phys.: Conf. Ser. – 2018. – Vol. 1038. – P. 012104.

11. Enhanced performances in inverted small molecule solar cells by Ag nanoparticles / ***F. Jin, B. Chu, W. Li et al.*** // Optics Express. – 2014. – Vol. 22. – P. 1669–1679.

12. Synthesis, characterization and photodynamic activity of a new amphiphilic zinc phthalocyanine/ ***E. Güzel, A. Atsay, S. Nalbantoglu et al.*** // Dyes and Pigments. – 2013. – Vol. 97. – P. 238–243.

Поступила в редакцию 03.04.2019 г.; после доработки 06.05.2019 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

Павлова Марина Дмитриевна – студентка Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (Россия, 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5), minaepanae@mail.ru

Дегтерев Александр Эдуардович – студент Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (Россия, 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5), alex.degterev@rambler.ru

Ламкин Иван Анатольевич – кандидат технических наук, ассистент кафедры фотоники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (Россия, 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5), ialamkin@mail.ru

Тарасов Сергей Анатольевич – доктор технических наук, доцент кафедры фотоники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (Россия, 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5), satarasov@mail.ru

References

1. Lewis N. S. Toward cost-effective solar energy use. *Science*, 2007, vol. 315, pp. 798–801.

2. Owusu P.A., Asumadu-Sarkodie S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering*, 2016, vol. 3, pp. 1–14.

3. Mohtasham J. Review Article-Renewable Energies. *Energy Procedia*, 2015, vol. 74, pp. 1289–1297.

4. Apaydın D.H., Yıldız D.E., Cirpan A. et al. Optimizing the organic solar cell efficiency: role of the active layer thickness. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2013, vol. 113, pp. 100–105.

5. Kim T., Firdaus Y., Kirmani A. R. et al. Hybrid tandem quantum dot/organic solar cells with enhanced photocurrent and efficiency via ink and interlayer engineering. *ACS Energy Letters*, 2018, vol. 3, pp. 1307–1314.

6. Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 93, pp. 3693–3723.

7. Hong Z.R., Huang Z.H., Zeng X.T. Investigation into effects of electron transporting materials on organic solar cells with copper phthalocyanine/C60 heterojunctions. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 425, pp. 62–65.

8. Shekhar H., Tzabari L., Solomeshch O. et. al. Thickness dependent charge transfer states and dark carriers density in vacuum deposited small molecule organic photocell. *Journal of FppliedPphysics*, 2016, vol. 120, pp. 155501–10.

9. Benten H., Ogawa M., Ohkita H. et al. Design of multilayered nanostructures and donor–acceptor interfaces in solution-processed thin-film organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2008, vol. 18, pp. 1563–1572.

10. Pavlova M.D., Lamkin I.A., Tarasov S.A. et al. Organic photodetective device based on metal phthalocyanine. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2018, vol. 1038, p. 012104.

11. Jin F., Chu B., Li W. et al. Enhanced performances in inverted small molecule solar cells by Ag nanoparticles. *Optics Express* , 2014, vol. 22, pp. 1669–1679.

12. Güzel E., Atsay A., Nalbantoglu S. et al. Synthesis, characterization and photodynamic activity of a new amphiphilic zinc phthalocyanine. *Dyes and Pigments*, 2013, vol. 97, pp. 238–243.

Received 03.04.2019; Revised 06.05.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Marina D. Pavlova – Master's Degree Student, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI» (Russian, 197376, St. Petersburg, Professora Popova st, 5), minaepanae@mail.ru

Alexander E. Degterev – Master's Degree Student, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI» (Russian, 197376, St. Petersburg, Professora Popova st, 5), alex.degterev@rambler.ru

Ivan A. Lamkin – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Lecturer of the Photonics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI» (Russian, 197376, St. Petersburg, Professora Popova st, 5), ialamkin@mail.ru

Sergey A. Tarasov – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Photonics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI» (Russian, 197376, St. Petersburg, Professora Popova st, 5), satarasov@mail.ru

МИКРО- И НАНОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА
MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNOLOGY

УДК 621.382.323 **DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-407-414**

Биосенсор на основе химически чувствительного нанопроволочного полевого транзистора с минимальным контактом к плавающему затвору

О.В. Губанова[1], Е.В. Кузнецов[1], Е.Н. Рыбачек[1], А.Н. Сауров[1,2]

[1]НПК «Технологический центр», г. Москва, Россия
[2]Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, г. Москва, Россия

o.chuyko@tcen.ru

Перспективным инструментом для детектирования межмолекулярных взаимодействий, в том числе биохимических, является ионно-чувствительный полевой транзистор – ISFET. С помощью ISFET возможно распознавание различных механизмов специфически адсорбируемых веществ. Также ISFET интегрируется с КМОП-технологией, что открывает новые возможности для создания интеллектуальных микро- и наносистем. В работе изучено влияние конструктивно-технологических параметров ISFET на чувствительность к заряду с использованием численного моделирования. Представлены два типа конструкции ISFET на основе полностью обедненной КНИ-структуры с плавающим затвором. Конструкции отличаются разным способом формирования контакта жидкостная среда – затвор. Получены аналитические зависимости, позволяющие проводить анализ чувствительности ISFET. Показано, что предельная чувствительность достижима на композитной нанопроволочной структуре с субмикронными размерами. Чувствительность рассмотренной конструкции ISFET, выполненного по технологическим нормам 1,2 мкм при адсорбции аналита, составила порядка 50 эффективных зарядов электронов. ISFET, выполненный с субмикронными физическими размерами (ширина проволоки 10 нм, длина 100 нм), имеет чувствительность 1-2 эффективных заряда электронов.

Ключевые слова: биосенсор; КНИ-структура; плавающий затвор; чувствительность; ISFET; Ta_2O_5

Для цитирования: Губанова О.В., Кузнецов Е.В., Рыбачек Е.Н., Сауров А.Н. Биосенсор на основе химически чувствительного нанопроволочного полевого транзистора с минимальным контактом к плавающему затвору // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 407–414. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-407-414

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-34-20020).

© О.В. Губанова, Е.В. Кузнецов, Е.Н. Рыбачек, А.Н. Сауров, 2019

Biosensor Based on Ion-Sensitive Field-Effect Transistor Using Minimum Contact to Floating Gate

O.V. Gubanova[1], E.V. Kuznetsov[1], E.N. Rybachek[1], A.N. Saurov[1,2]

[1]SMC «Technological Center», Moscow, Russia
[2]Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

o.chuyko@tcen.ru

Abstract: The promising tool for detecting the intermolecular interactions, including the biochemical interactions, is an ion-sensitive field effect transistor – ISFET. Using the ISFET the recognition of various mechanisms of the specifically adsorbed substances is possible. Also, ISFET is integrated with the CMOS technology, which opens the new perspectives in creation of the intellectual micro and nanosystems. In the work, the influence of the constructive-technological parameters of ISFET on the charge sensitivity has been described using the numerical simulation. The ISFET constructions based on a full depleted structure of silicon on insulator (SOI) with a floating gate have been presented. The constructions differ by the way of forming the contact liquid medium – gate. The analytical dependences of the charge sensitivity of ISFET have been obtained It has been shown that the limiting sensitivity is achievable on a composite structure with extremely small dimensions. The sensitivity of the considered construction of the ISFET-structure, designed by 1.2 μm norms with the analyte adsorbtion was 50 effective charges of electrons. The ISFET, designed with the submicron physical sizes (the wire width is 10 nm and length 100 nm), have sensitivity 1 – 2 electrons.

Keywords: biosensor; SOI; floating gate; sensitivity; ISFET; Ta_2O_5

For citation: Gubanova O.V., Kuznetsov E.V., Rybachek E.N., Saurov A.N. Biosensor based on ion-sensitive field-effect transistor using minimum contact to floating gate. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 407–414. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-407-414

Funding: the work has been financial supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 18-34-20020).

Введение. В настоящее время развитие микро- и наносистемной техники, а также сенсорных технологий направлено на создание интеллектуальных микроаналитических систем нового поколения [1, 2], характеризующихся высокой степенью миниатюризации, селективностью и точностью измерений. В качестве детектирующего элемента биосенсоров используется ISFET – ионно-чувствительный полевой транзистор на основе структуры полупроводник – диэлектрик – металл, в котором затворный металлический электрод заменен электролитом [3, 4]. В электролит помещается химическая или биологическая среда, изменения в которой приводят к изменению ВАХ транзистора. Поскольку предполагается, что рассматриваемые процессы не приводят к изменениям в твердотельной части прибора, а также электрических напряжений на внутренних электродах (сток, исток и подложка), то различие ВАХ описывается изменением потенциа-

ла на границе диэлектрик – жидкость. Изменение поверхностного потенциала зависит от электрохимического потенциала электронов в жидкости, всех емкостей, влияющих на этот потенциал, и связанных зарядов в рассматриваемой системе [5, 6].

В настоящей работе исследуются конструктивные и технологические особенности сенсорного элемента на основе ISFET.

Особенности конструкции нанопроволочного ISFET. На рис.1 представлена эквивалентная малосигнальная схема, поясняющая изменение поверхностного потенциала $\Delta\phi_s$ в зависимости от электрохимического потенциала и специфической адсорбции в растворе.

Анализируя емкостную схему ISFET, получаем выражение для чувствительности ISFET к заряду k:

$$k = \frac{1}{n\varphi_t}\left(\frac{C_e}{C_e + C_{ad}^{SC} + C_{in}}\right)\left(-\frac{\Delta\mu_e}{q} + \frac{\Delta Q_{ad}^e}{C_e}\right), \quad (1)$$

где n – отношение S/S_0; S – допороговый наклон ISFET; S_0 – идеальный допороговый наклон, равный 60 мВ/декаду тока при 300 К; φ_t – температурный потенциал; C_e – удельная емкость электролита; C_{ad}^{SC} – удельная адсорбционная емкость; C_{in} – удельная входная емкость транзистора; $\Delta\mu_e$ – электрохимический потенциал электронов в жидкости; q – элементарный заряд электрона; ΔQ_{ad}^e – удельный адсорбционный заряд.

Первое слагаемое в формуле (1) – это вклад изменений в объеме раствора, второе слагаемое связано с изменениями условий адсорбции в результате появления в растворе новых адсорбентов. Выражение (1) позволяет сформулировать требования к ISFET для достижения высокой чувствительности.

Чувствительность ISFET к детектированию рассматриваемых процессов будет выше у транзисторов с параметром n, близким к 1, и при условии, что $C_e >> C_{in}$, C_{ad}^{SC}. Адсорбционную емкость, связанную с изменением поверхностного потенциала, можно снизить за счет выбора материалов растворителя, растворенных ионов и изолирующего диэлектрика.

Если система предназначена для детектирования процессов, происходящих в растворе, то емкость электролита непосредственно не влияет на чувствительность прибора (однако может влиять косвенно на изменение $\Delta\mu_e$). В приборах для детектирования адсорбированных частиц чувствительность в значительной степени зависит от емкости C_e. Поэтому необходимо выбирать системы с минимально возможным значением C_e.

В качестве типа ISFET выбран n-канальный транзистор, имеющий большую подвижность и положительные значения рабочих напряжений на электроде затвора. ISFET изготовлены по КМОП КНИ-технологии с полностью обедненными или

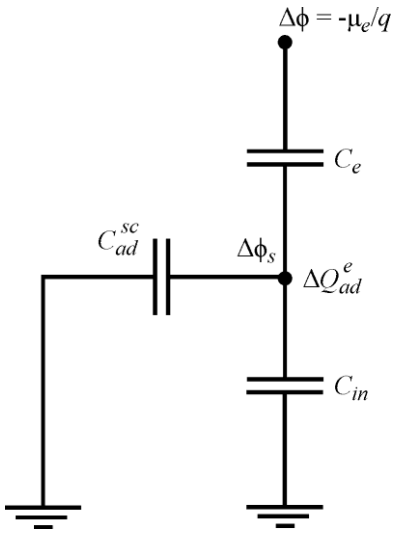


Рис.1. Эквивалентная малосигнальная схема изменения поверхностного потенциала $\Delta\phi_s$

Fig.1. ISFET small-signal equivalent scheme: explaining the change in surface interaction $\Delta\phi_s$

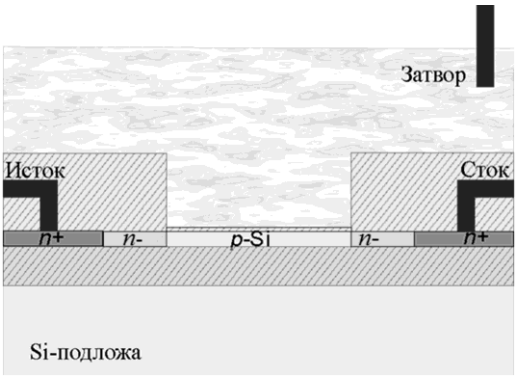


Рис.2. Конструкция ISFET на основе полностью обедненной КНИ-структуры
Fig.2. ISFET structure based on a fully depleted SOI

ультратонкими транзисторами, что позволяет совместить на одном чипе чувствительный элемент и схему обработки сигнала. Наиболее чувствительной будет конструкция полностью обедненного нанопроволочного транзистора (рис.2). Так, типовое значение n для полностью обедненного МОП-транзистора, изготовленного по КНИ-технологии, составляет 1,05–1,1.

В выражении (1) чувствительность ISFET не зависит от его размеров, поскольку все емкостные и зарядовые величины удельные и не зависят от ширины W и длины L транзистора. Этот случай характерен для относительно высоких концентраций аналита, когда ΔQ_{ad}^{e} не зависит от размера чувствительной области транзистора и характеризуется тем, что концентрация аналита в растворе не изменяется при адсорбции на поверхности ISFET.

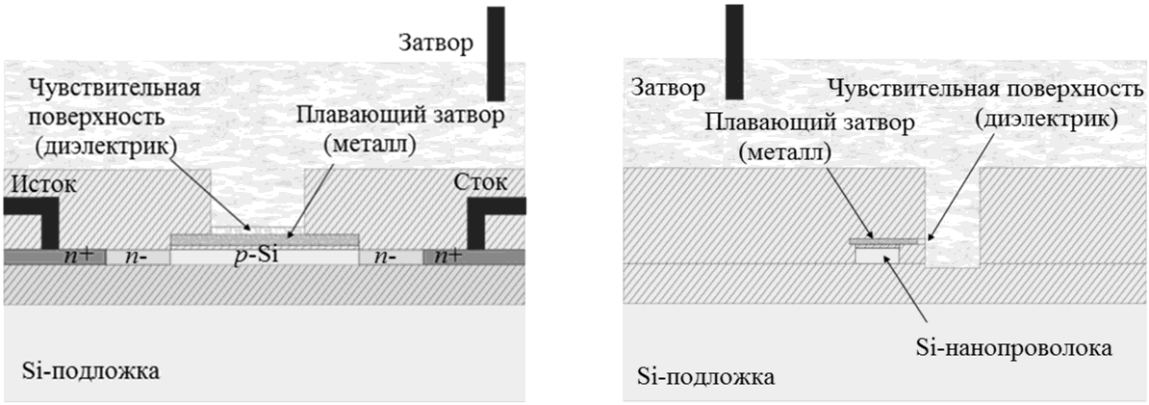
В случае следовых концентраций, когда концентрация аналита в растворе уменьшается при адсорбции его на поверхности, можно показать, что общее количество адсорбированных частиц на всей чувствительной поверхности будет определяться общим количеством частиц аналита в растворе. Тогда в выражении (1) необходимо заменить удельный заряд на единицу площади на абсолютный заряд Δq_{ad}^{e}. Запишем (1) без учета изменений электрохимического потенциала в растворе (в этом случае оно предельно мало) при условии $\Delta C_{ad}^{SC} = 0$. Чувствительность к детектированию заряда на поверхности ISFET в этом случае выражается формулой

$$k = \frac{1}{n\phi_t}\left(\frac{C_e}{C_e + C_{in}}\right)\frac{\Delta q_{ad}^{e}}{C_e WL}, \qquad (2)$$

где W и L – ширина и длина канала соответственно.

Из выражения (2) видно, что предел обнаружения зависит от размеров транзистора. Из всех возможных структур минимальную ширину канала имеет нанопроволочный транзистор, у которого ширина определяется диаметром нанопроволоки. ISFET с минимальной длиной канала на таких структурах имеет высокую чувствительность и наименьший нижний предел измеряемой концентрации.

Особенности конструкции ISFET с плавающим затвором. Чувствительность ISFET определяется C_eWL при условии $C_e >> C_{in}$. Минимальное значение входной емкости C_{in} достигается в режиме слабой инверсии [7]. Снизить емкость электролита C_e можно, если уменьшить площадь чувствительной поверхности, которая в конструкции нанопроволочного транзистора совпадает с размером транзистора. Предлагается конструкция ISFET (рис.3), в которой чувствительная часть не совпадает с размером транзистора, а связь между чувствительной частью и транзистором осуществляется через плавающий затвор.



а ***б***

Рис.3. ISFET с плавающим затвором (*а*) и торцевым контактом к затвору (*б*)
Fig.3. ISFET with a floating gate (*a*) and ISFET with end contact to the gate (*b*)

Рассмотрены две конструкции ISFET с плавающим затвором, отличающиеся способом формирования контакта затвор – среда: транзистор с затвором, соединенным непосредственно через контактное окно (рис.3,*а*) и транзистор с торцевым контактом к затвору (рис.3,*б*). В качестве материала затвора выбран оксид тантала (Ta_2O_5) из-за его высокой pH-чувствительности и устойчивости к водным растворам [8, 9]. Производство ISFET интегрировано в стандартный 1,2-мкм КМОП-маршрут с дополнительными операциями напыления тантала и его окисления в водном растворе.

Экспериментальные значения допорогового наклона ВАХ разработанных структур составили 70 мВ/дек тока для ISFET с затвором, соединенным непосредственно через контактное окно, и 90 мВ/дек тока для нанопроволочного транзистора с торцевым контактом к затвору (рис.4).

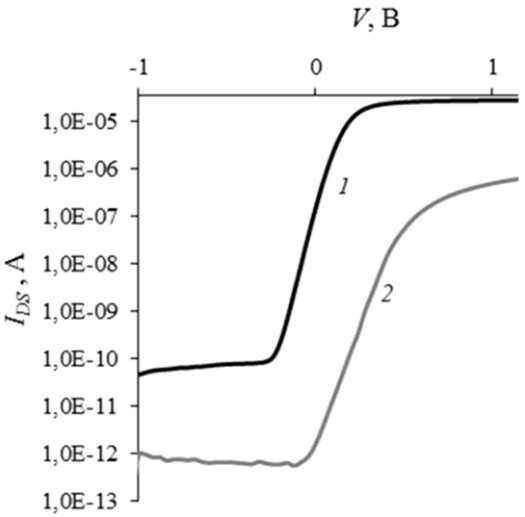


Рис.4. ВАХ: *1* – ISFET с плавающим затвором ($W \times L$ = 100 × 6 мкм, площадь чувствительной поверхности 96 × 2 мкм); *2* – ISFET с торцевым контактом к затвору ($W \times L$ =0,8 × 1,0 мкм, площадь чувствительной поверхности 0,8 × 0,05 мкм)
Fig.4. Typical I-V curves for the fabricated ISFET: *1* – ISFET with the floating gate ($W \times L$ = = 100 × 6 μm and a sensitive surface of 96 × 2 μm); *2* – ISFET with the end contact to the gate ($W \times L$ =0.8 × 1.0 μm and a sensitive surface 0.8 × 0.05 μm)

В результате анализа эквивалентной электрической схемы ISFET с плавающим затвором в режиме слабой инверсии (рис.5) выражение для чувствительности k можно записать как [10]

$$k = \frac{1}{I_D}\frac{\partial \Delta I_D}{\partial \phi_{FG}}\frac{\partial \phi_{FG}}{\partial \phi_s}\Delta\phi_s = \frac{\Delta\phi_s}{n\phi_t}\frac{\partial \phi_{FG}}{\partial \phi_s},$$

где I_D – ток стока; φ_{FG} – потенциал плавающего затвора.

Тогда выражение, аналогичное (1), при $C_{ad}^{SC} = 0$ имеет вид

$$k = \frac{\alpha}{n\phi_t}\frac{\Delta q_{ad}^e}{W_{sen}L_{sen}C_e + \left(LWC_{in} \,||\, W_{sen}L_{sen}C_{MO}\right) + C_p}, \qquad (3)$$

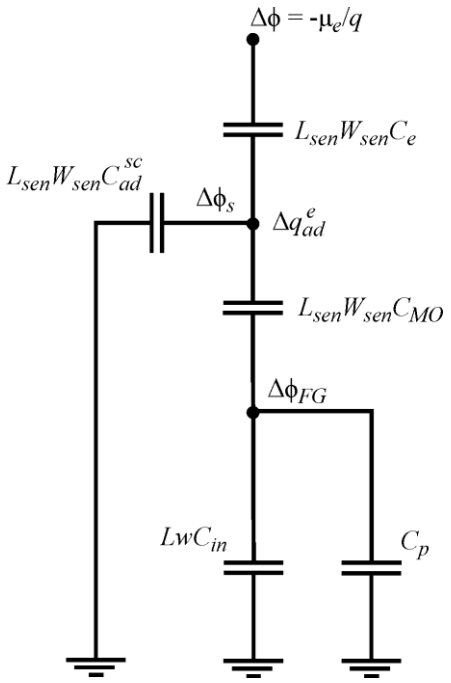


Рис.5. Малосигнальная емкостная электрическая схема ISFET с плавающим затвором
Fig.5. ISFET with a floating gate small-signal equivalent scheme

$$\alpha = \frac{1}{1+\dfrac{WL}{W_{sen}L_{sen}}\dfrac{C_{in}}{C_{MO}}},$$

где C_p – полная дополнительная паразитная емкость плавающего затвора; W_{sen} и L_{sen} – ширина и длина чувствительной области соответственно; C_{MO} – емкость изолирующего диэлектрика между плавающим затвором и электролитом, последовательная с входной емкостью.

С уменьшением W_{sen} и L_{sen} чувствительность k будет расти, пока выполняются следующие условия:

$$\frac{WLC_{in}}{W_{sen}L_{sen}C_{MO}} << 1 \text{ и } \frac{WLC_{in}}{W_{sen}L_{sen}C_e} << 1.$$

В этом случае

$$k \approx \frac{1}{n\phi_t}\frac{\Delta q_{ad}^e}{W_{sen}L_{sen}C_e + C_p}.$$

Более точный анализ можно провести, определив максимум функции (3), который достигается в точке

$$W_{sen}L_{sen} = WL\sqrt{\frac{C_{in}}{C_eC_{MO}}\frac{C_p}{WL}}. \quad (4)$$

Анализ электрической схемы подразумевает необходимость уменьшения паразитной емкости для достижения минимального значения допорогового наклона ВАХ транзистора. В предложенной самосовмещенной конструкции ISFET с плавающим затвором, контакт к каналу транзистора осуществляется через инверсионные области, образующиеся под изолирующим оксидом из-за наличия положительного заряда в нем. Выбран допороговый режим работы ISFET, в котором может быть достигнута более высокая чувствительность к изменениям поверхностного потенциала по сравнению с работой в условиях сильной инверсии [11]. Еще одно преимущество допорогового режима работы ISFET – это минимальное значение входной полупроводниковой емкости.

Численная оценка чувствительности ISFET. Для численной оценки чувствительности детектирующего элемента к заряду использованы методы приборно-технологического моделирования COMSOL Multiphysics. Моделирование позволяет проводить численные эксперименты и оптимизировать композитную наноструктуру, задавая различные конструктивные параметры структуры [12].

В качестве оценки чувствительности сенсорного элемента построен численный эксперимент при изменении числа адсорбированных частиц с эффективным зарядом $N_e = -q$. Выбраны следующие параметры: площадь чувствительного элемента $S_{sen} = LD_{nw}$ = 0,03 мкм^2, длина канала транзистора 0,9 мкм, диаметр нанопроволочной структуры 100 нм. Если выбрать в качестве порога чувствительности 10 %-ное измене-

ние тока стока, то она составит порядка 50 эффективных зарядов электронов. Датчик, построенный на такой структуре, может использоваться для измерения предельно малых концентраций веществ. На структурах с субмикронными физическими размерами при ширине проволоки 10 нм и длине 100 нм достижимо распознавание на уровне 1-2 эффективных зарядов электронов.

Заключение. Оценочный порог чувствительности датчика, построенного на основе нанопроволочного ISFET с технологическими нормами 1,2 мкм в случае адсорбции аналита, составил порядка 50 эффективных зарядов электронов. Для структур с субмикронными физическими размерами возможно молекулярное распознавание.

Рассмотренные структуры могут использоваться в качестве конструктивной элементной базы для создания высокоселективных химических детекторов и биосенсоров, а также в жидкостной и газовой средах с применением интегрированной системы доставки пробы [13]. Это позволяет расширить сферу задач современной микроаналитической системы.

Литература

1. ***Wasilewski T., Gębicki J., Kamysz W.*** Bioelectronic nose: current status and perspectives // Biosensors and Bioelectronics. – 2017. – Vol. 87. – P. 480–494.

2. ***Fitzgerald J., Fenniri H.*** Cutting edge methods for non-invasive disease diagnosis using e-tongue and e-nose devices // Biosensors. – 2017. – Vol. 7. – P. 59–65.

3. ***Bergveld P.*** Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements // IEEE Transactions on Biomedical Engineering. –1970. – Vol. 17. – P. 70–71.

4. ***Matsuo T., Esashi M.*** Methods of ISFET fabrication // Sensors and Actuators. – 1981. – Vol. 1. – P. 77–96.

5. ***Cui Y., Wei O., Pork H., Lieber C.*** Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species // Science. – 2001. – Vol. 293. – P. 1289–1292.

6. ***Kuznetsov E.V., Chuyko O.V.*** Study of the sensitivity of pH-sensors based on silicon MOS-nanotransistors // Russian Microelectronics. – 2014. – Vol. 43. – No. 7. –P. 511–515.

7. ***Schneider M.C., Galup-Montoro C.*** CMOS analog design using all-region MOSFET modeling. – Cambridge University Press, 2010. – 495 p.

8. ***Van Hal R.E.G., Eijkel J.C.T., Bergveld P.*** A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces // Advances in colloid and interface science. – 1996. – Vol. 69. – No. 1. – P. 31–62.

9. ***Poghossian A.S.*** The super-Nernstian pH sensitivity of Ta_2O_5-gate ISFETs // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1992. – Vol. 7. – No. 1. – P. 367–370.

10. ***Sze S.M., Kwok K.Ng.*** Physics of Semiconductor Devices. – John Wiley & Sons, Inc., 2006. – 835 p.

11. ***Colinge J.P.*** FinFETs and other multi-gate transistors. – N. Y.: Springer, 2008. – 335 p.

12. ***Arora N.*** Mosfet modeling for VLSI simulation: theory and practice. – World Scientific, 2007. – 445 p.

13. Aptamer based vanillin sensor using an ion-sensitive field-effect transistor / ***A. Kuznetsov, N. Komarova, M. Andrianova et al.*** // Microchimica Acta. – 2018. – Vol. 185. – № 1. – P. 3–11.

Поступила в редакцию 09.04.2019 г.; после доработки 09.04.2019 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

Губанова Оксана Вадимовна – младший научный сотрудник лаборатории перспективной элементной базы и технологических маршрутов НПК «Технологический центр» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), O.Chuyko@tcen.ru

Кузнецов Евгений Васильевич – начальник лаборатории перспективной элементной базы и технологических маршрутов НПК «Технологический центр» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), KEV@tcen.ru

Рыбачек Елена Николаевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории перспективной элементной базы и технологических маршру-

тов НПК «Технологический центр» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), REN@tcen.ru

Сауров Александр Николаевич – академик РАН, доктор технических наук, профессор, директор Института технологий микроэлектроники Российской академии наук (Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 32А), научный руководитель НПК «Технологический центр» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), org@inme-ras.ru

References

1. Wasilewski T., Gębicki J., Kamysz W. Bioelectronic nose: current status and perspectives. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, vol. 87, pp. 480–494.

2. Fitzgerald J., Fenniri H. Cutting edge methods for non-invasive disease diagnosis using e-tongue and e-nose devices. *Biosensors*, 2017, vol. 7, pp. 59–65.

3. Bergveld P. Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 1970, vol. 17, pp. 70–71.

4. Matsuo T., Esashi M. Methods of ISFET fabrication. *Sensors and Actuators*, 1981, vol.1, pp. 77–96.

5. Cui Y., Wei O., Pork H., Lieber C. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 2001, vol. 293, pp. 1289–1292.

6. Kuznetsov E.V., Chuyko O.V. Study of the sensitivity of pH-sensors based on silicon MOS-nanotransistors. *Russian Microelectronics*. 2014, vol. 43, no. 7, pp. 511–515.

7. Schneider M. C., Galup-Montoro C. *CMOS analog design using all-region MOSFET modeling*. Cambridge University Press, 2010. 495 p.

8. Van Hal R.E.G., Eijkel J.C.T., Bergveld P. A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces. *Advances in colloid and interface science*, 1996, vol. 69, no. 1, pp. 31–62.

9. Poghossian A.S. The super-Nernstian pH sensitivity of Ta2O5-gate ISFETs. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1992, vol. 7, no. 1, pp. 367–370.

10. Sze S.M., Kwok K.Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc, 2006. 835 p.

11. Colinge J.P. *FinFETs and other multi-gate transistors*. New York, Springer, 2008, 335 p.

12. Arora N. *Mosfet modeling for VLSI simulation: theory and practice*. World Scientific, 2007, 445 p.

13. Kuznetsov A., Komarova N., Andrianova M., Grudtsov V., Kuznetsov E. Aptamer based vanillin sensor using an ion-sensitive field-effect transistor. *Microchimica Acta*, 2018,vol. 185, no, pp. 3–11.

Received 09.04.2019; Revised 09.04.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Oksana V. Gubanova – Research Assistent of the Advanced IC's Laboratory, SMC «Technological Center» (Russia, 124498, Moscow, Shokin sq., 1), O.Chuyko@tcen.ru

Evgeniy V. Kuznetsov – Head of the Advanced IC's Laboratory, SMC «Technological Center» (Russia, 124498, Moscow, Shokin sq., 1), KEV@tcen.ru

Elena N. Rybachek – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research of the Advanced IC's Laboratory, SMC «Technological Center» (Russia, 124498, Moscow, Shokin sq., 1), REN@ tcen.ru

Alexander N. Saurov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academician of RAS, Director of the Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninsky Prospect, 32A), Scientific Adviser of the SMC «Technological Center» (Russia, 124498, Moscow, Shokin sq., 1), org@inme-ras.ru

ИНФОРМАЦИОННО-КОММУНИКАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
INFORMATION-COMMUNICATION TECHNOLOGIES

УДК 004.457:(01.004.6) **DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-415-422**

Разработка программного модуля динамического управления вводом-выводом библиографических данных

Е.Н. Петров, Л.Г. Гагарина

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

gagar@bk.ru

Сложность работы с библиографическими данными заключается в многообразии допустимых стандартов оформления и в отсутствии инструментов по обработке и переводу данных между форматами с возможностью гибкой настройки и расширения функционала. В работе описан программный модуль динамического управления вводом-выводом в составе программного комплекса обработки библиографических данных. Проведен анализ проблемной ситуации в рамках предметной области, связанной с обработкой множества форматов библиографических данных. Предложен способ решения данной проблемы за счет вынесения обрабатывающих подмодулей за пределы функционального ядра и создания декомпозиционной расширяемой системы. Сформулированы принципы разработки программного модуля в общем виде и даны детали реализации на языке программирования Python. Решена проблема многочисленности допустимых стандартов представления библиографических данных и собственных форматов организаций, занимающихся обработкой этих данных. Разработанный программный модуль динамического управления вводом-выводом может применяться в рамках программного комплекса обработки библиографических данных.

Ключевые слова: обработка данных; разработка программного обеспечения; язык программирования Python; динамическое управление программными модулями

Для цитирования: Петров Е.Н., Гагарина Л.Г. Разработка программного модуля динамического управления вводом-выводом библиографических данных // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 415–422. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-415-422

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках проекта «Разработка облачного сервиса преобразования библиографических данных на основе алгоритмов машинного обучения».

© Е.Н. Петров, Л.Г. Гагарина, 2019

Development of Software Module of Dynamic Control for Input/Output of Bibliographic Data

E.N. Petrov, L.G. Gagarina

National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

gagar@bk.ru

Abstract: The complexity of the bibliographic data processing lies in the variety of acceptable standards and the lack of multifunctional software that can be extended for new formats and can process data containing insignificant errors. The work describes the software input/output module dynamic control as a part of the software complex of bibliographic data processing. The analysis of the problem situation within the framework of the subject area, related to multiformat bibliographic data processing, has been carried out. A method of solving the given problem due to placing the processing modules beyond the functional nucleus and due to creating the decomposition extendable system has been proposed. The article includes the general principles of the software model and the implementation details in the programming language Python. The problem of multiple acceptable bibliographic data standards and numerous proprietary formats of the organizations engaged in bibliographic data processing has been solved. The developed software for input/output dynamic control can be applied within the framework of the software complex for bibliographic data processing.

Keywords: data processing; software development; Python; dynamic module selection

For citation: Petrov E.N., Gagarina L.G. Development of software module of dynamic control for input/output of bibliographic data. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 415–422. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-415-422

Funding: the work has been financial supported by FASIE as a part of «Development of bibliographical data processing cloud service» project.

Введение. Современные технологии и автоматизация рутинных задач по обработке информации применяются в таких предметных областях, как обработка библиографической информации и управление ею. Сложность работы с библиографическими данными заключается в необходимости учета множества допустимых форматов их представления, а также отклонений от этих форматов, возникающих из-за человеческого фактора.

Под допустимыми форматами представления библиографических данных понимается совокупность комбинаций стандартов оформления библиографических ссылок (ГОСТ 7.0.5-2008 [1], ISBD [2], MLA [3] и др.) и типов файлов (txt, doc, xls, html и др.), а также собственных форматов библиографических данных, создаваемых организациями для внутренних нужд. Под отклонениями от форматов, возникающими из-за человеческого фактора, понимаются опечатки, ошибки оформления и копирования данных.

Цель настоящей работы – разработка программного модуля динамического управления вводом-выводом в составе программного комплекса обработки библиографических данных.

Постановка задачи. Для создания программного комплекса эффективного управления библиографическими данными необходимо обеспечить поддержку множества допустимых форматов. Задачу будем решать с помощью программного модуля управления вводом-выводом в составе программного комплекса обработки библиографических данных.

Трудность решения поставленной задачи заключается в том, что число допустимых форматов представления библиографических данных велико и растет со временем. Среди всех возможных форматов наибольшая доля приходится на собственные форматы организаций, в том числе библиотек и вузов, занимающихся обработкой библиографических данных. Однако создание универсальной системы, учитывающей все возможные представления, нецелесообразно.

В качестве решения предлагается программный модуль динамического управления вводом-выводом, в основе которого лежат принципы декомпозиции, динамического выбора требуемых обрабатывающих подмодулей библиографических данных и расширения функционала.

Принцип декомпозиции разрабатываемого программного модуля можно описать таким образом. Программный модуль имеет комплексную структуру и состоит из функционального ядра и набора обрабатывающих подмодулей библиографических данных (рис.1).

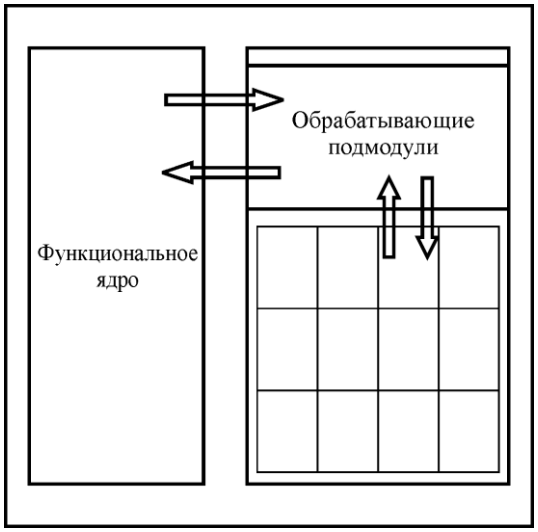


Рис.1. Структурная схема программного модуля
Fig.1. Software module structure

Функциональное ядро является основным компонентом разрабатываемого программного модуля и отвечает за выбор входного и выходного обрабатывающих подмодулей в зависимости от набора полученных аргументов. Также функциональное ядро отвечает за выполнение команд выбранных подмодулей, соответствующих единому программному интерфейсу. Исходя из задач, которые позволяет решать такой модуль, программный интерфейс функционального ядра должен состоять из команд ввода-вывода библиографических записей. Для каждой команды следует определить входные и выходные данные. Команда ввода принимает в качестве аргумента строку, содержащую адрес URL, по которому следует произвести считывание библиографических записей, и возвращает массив строк, в котором каждая строка является отдельной библиографической записью. Команда вывода принимает в качестве аргументов массив библиографических структур и строку, содержащую адрес URL, по которому следует сохранить результат работы команды.

Формат библиографической структуры учитывает наиболее востребованные логические компоненты библиографической записи [4]:

Библиографическая запись {
- автор(ы);
- название статьи;
- название журнала;
- год издания;
- номер издания;
- страницы.

}

При обработке в каждое поле структуры помещается строка, содержащая все слова, распознанные как принадлежащие заранее выбранным логическим компонентам:

Библиографическая структура {
Петров Е.Н.;
Восстановление простых линейных
и итерационных функций средствами
MATLAB;
Молодой ученый;
2017;
№5
52-55
}

Каждый обрабатывающий подмодуль представляет собой программную реализацию набора команд функционального ядра. Если подмодуль реализует только одну из команд (ввод или вывод), он является входным или выходным обрабатывающим подмодулем соответственно [5].

Принцип динамического выбора обрабатывающих подмодулей в рамках разрабатываемого модуля заключается в следующем: обрабатывающие подмодули выбираются во время исполнения программы на основе заданных пользователем параметров. В случае реализации интерфейса пользователя в виде командной строки в программный модуль передаются пути к файлам с обрабатывающими подмодулями. Если реализован графический интерфейс пользователя, обрабатывающие подмодули выбираются с помощью выпадающего меню, формируемого по результатам поиска в директории с доступными подмодулями.

Современные языки, используемые для промышленного программирования, позволяют загружать отдельные модули или динамические библиотеки «на лету» [6, 7]. Это верно не только для интерпретируемых языков программирования (Python, Perl), но и для компилируемых (C), поэтому для большинства систем этот принцип реализуется в рамках одного исполняемого файла. Если для разработки выбирается язык программирования, не поддерживающий динамическую загрузку библиотек, функциональное ядро строится на основе модели «клиент – сервер». В этом случае клиентское приложение реализуется с помощью выбранного языка, а серверное – на языке программирования, поддерживающем динамическую загрузку библиотек.

За счет единого программного интерфейса команд код функционального ядра не зависит от того, какой подмодуль выбран. Таким образом достигается взаимозаменяемость подмодулей и возможность расширения их списка.

Принцип расширения функционала в рамках разрабатываемого модуля реализован за счет декомпозиции программного модуля на функциональное ядро и набор обрабатывающих подмодулей, а также за счет динамического выбора подмодулей. Это делает возможным увеличение числа поддерживаемых форматов во время эксплуатации программного комплекса без повторной компиляции и обновления.

Единый программный интерфейс команд позволяет создавать дополнительные обрабатывающие подмодули силами разработчиков программного комплекса, отделами разработки организаций, которым такие дополнительные модули понадобятся, либо третьими лицами на заказ. Следовательно, обрабатывающие подмодули могут создаваться по требованию и учитывать специфичные запросы конкретных организаций, использующих программный комплекс. Внедрение таких модулей происходит без обновления всей системы и не влияет на уже существующие в организациях рабочие процессы.

Программная реализация. Рассмотрим практическую реализацию перечисленных принципов в рамках разработки программного модуля динамического управления вводом-выводом библиографических данных с помощью языка программирования Python. Интерпретируемость выбранного языка программирования позволяет реализовать программный модуль без использования модели «клиент – сервер» и хранить обрабатывающие модули локально (рис.2) [8].

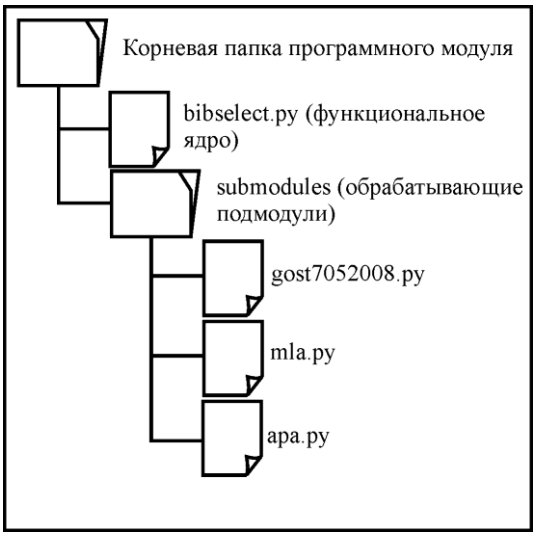


Рис.2. Файловая структура программного модуля
Fig.2. Software module file structure

Файл bibselect.py содержит программный код функционального ядра, программные файлы обрабатывающих подмодулей вынесены в отдельную папку для удобства работы с ними. Название нужного обрабатывающего модуля передается в программу с помощью интерфейса командной строки, поддерживающего следующие аргументы:

- --input_module: входной обрабатывающий модуль (по умолчанию – gost7052008.py);
- --output_module: выходной обрабатывающий модуль (по умолчанию – gost7052008.py);
- --input_file: путь к входному файлу;
- --output_file: путь к выходному файлу (по умолчанию – output.txt);
- --version: сведения о программном модуле;
- --help: сведения об аргументах интерфейса командной строки.

Аргументы командной строки программного модуля имеют следующие приоритеты и соответствующие им режимы работы: если указан аргумент --help, то программный модуль выводит только сведения об аргументах интерфейса командной строки; если указан аргумент --version, но не указан аргумент --help, то программный модуль выводит только сведения о программном модуле; если не указаны ни аргумент --version, ни аргумент --help, то программный модуль считывает значения остальных аргументов и передает пути к входному и выходному файлам в соответствующие обрабатывающие модули. Разбор строки аргументов проводится с помощью библиотеки getopt.

Принцип динамического выбора обрабатывающих подмодулей реализуется с помощью библиотеки importlib, предоставляющей функционал для загрузки программных модулей во время выполнения основного приложения. Основная функция библиотеки – import_module, т.е. принимать на вход путь к классу и возвращать его в виде объекта этого класса. Таким образом, при соблюдении единого программного интерфейса команд реализуется независимость программного кода функционального ядра от выбранного обрабатывающего модуля, так как объекты каждого из этих модулей имеют одинаковый набор методов.

Приведем фрагмент кода для загрузки выбранного модуля на языке Python:

```
    import importlib
    input_bibl_handler_module = importlib.import_module( 'submodules.' +
input_module )
    output_bibl_handler_module = input_bibl_handler_module
    if input_module != output_module:
    output_bibl_handler_module = importlib.import_module( 'submodules.' +
output_module )
```

Функции программного интерфейса. Итоговый набор команд единого программного интерфейса для корректной работы программного модуля должен содержаться в классе BibliographyHandler и включать одну или несколько функций.

Функция load(path) принимает на вход строку – путь к файлу, считывает библиографические данные по указанному пути и осуществляет их предобработку (очистку и нормализацию). Результат предобработки в виде массива строк возвращается в функциональное ядро и передается в модуль классификации, входящий в программный комплекс обработки библиографических данных.

Функция save(path, biblio_array) принимает на вход строку – путь к файлу, в который необходимо сохранить результат обработки, и массив библиографических структур, являющихся результатом обработки модуля классификации. Эта функция проводит перегруппировку библиографических структур в виде библиографических записей в определенном подмодулем формате с последующим сохранением в файл заданного типа.

Фрагмент кода для получения объекта обрабатывающих подмодулей, импорта и экспорта библиографических данных на языке Python имеет следующий вид:

```
    input_bibl_handler = getattr( input_bibl_handler_module,
'BibliographyHandler')
    output_bibl_handler = getattr( output_bibl_handler_module,
'BibliographyHandler')
    raw_bibliographic_data = input_bibl_handler.load( input_file )
    processed_bibliographic_data = None
    # Обработка raw_bibliographic_data и заполнение pro-
cessed_bibliographic_data
    output_bibl_handler.save( output_file, processed_bibliographic_data)
```

Программный код простейшего обрабатывающего подмодуля для загрузки данных из файла, разбиения на отдельные строки и сохранения в другой файл следующий:

```
    class BibliographyHandler:
      def load( path ):
            f = open( path )
            return f.read().split( '\n' )
      def save( path, data ):
            f = open( path, 'w' )
            f.writelines( data )
```

Заключение. Разработанный программный модуль динамического управления вводом-выводом библиографических данных позволяет решить задачу поддержки множества входных и выходных форматов в рамках работы над программным комплексом обработки библиографических данных.

Вынесение обрабатывающей логики в отдельные подмодули позволяет ограничить исходное количество форматов библиографических данных и проводить расширение и обновление функционала по требованию со стороны заказчика с учетом индивидуаль-

ных запросов. За счет декомпозиции программного модуля на функциональное ядро и набор обрабатывающих подмодулей, а также динамического их выбора становится возможным увеличение числа поддерживаемых форматов во время эксплуатации программного комплекса без повторной компиляции и обновления. Программный интерфейс команд позволяет выбирать целевой формат входных и выходных библиографических данных при каждом вызове программного модуля без изменения программного кода функционального ядра и обеспечивает единство поведения дополнительных обрабатывающих подмодулей сторонних разработчиков.

Таким образом, решена проблема многочисленности допустимых стандартов представления библиографических данных и собственных форматов организаций, занимающихся обработкой библиографических данных.

Литература

1. ГОСТ 7.0.5-2008. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления. – М.: Изд-во стандартов, 2008. – 22 с.

2. ISBD: International Standard Bibliographic Description. Consolidated Edition. – ISBD Review Group, 2011. – 364 p.

3. ***Iverson C., Christiansen S., Flanagin A.*** AMA manual of style. – 10 ed. – N.Y.: Oxford University Press, 2007. – 1010 p.

4. ***Tkaczyk D., Collins A., Sheridan P., Beel J.*** Machine learning vs. rules and out-of-the-box vs. retrained: An evaluation of open-source bibliographic reference and citation parsers // arXiv preprint arXiv:1802.01168. – 2018. – 10 p. – URL: https:/arxiv.org/pdf/1802.01168.pdf (дата обращения: 21.06.2019).

5. Citeseerx: Ai in a digital library search engine / ***J. Wu, K. Williams, H. Chen et al.*** // AI Magazine. – 2015. – Vol. 36. – No. 3. – P. 35–48.

6. A dynamic and service-oriented component model for python long-lived applications / ***T. Calmant, J.C. Americo, O. Gattaz et al.*** // Proceed. of the 15th ACM SIGSOFT symposium on Component Based Software Engineering. – 2012. – P. 34–40.

7. ***Yallop J., Sheets D., Madhavapeddy A.*** A modular foreign function interface // Science of Computer Programming. – 2018. – Vol. 164. – P. 82–97.

8. ***Гагарина Л.Г., Акимов К.С.*** Метод ускоренной разработки прототипов программного обеспечения // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2013. – №1 (117). – С. 3–5.

Поступила в редакцию 27.03.2019 г.; после доработки 27.03.2019 г.; принята к публикации 14.05.2019 г.

Петров Евгений Николаевич – аспирант Института системной и программной инженерии и информационных технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), fiddenmar@gmail.com

Гагарина Лариса Геннадьевна – доктор технических наук, профессор, директор Института системной и программной инженерии и информационных технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), gagar@bk.ru

References

1. GOST 7.0.5-2008. *Citations. General requirements and composition*. ISPF. Moscow, Standarty Publ. 2008. 22 p. (In Russian).

2. *ISBD: International Standard Bibliographic Description. Consolidated Edition.* ISBD Review Group, 2011. 364 p.

3. Iverson C., Christiansen S., Flanagin A. *AMA Manual of Style*. 10 ed. N.Y.: Oxford University Press, 2007. 1010 p.

4. Tkaczyk D., Collins A., Sheridan P., Beel J. Machine learning vs. rules and out-of-the-box vs. retrained: An evaluation of open-source bibliographic reference and citation parsers. *arXiv preprint arXiv:1802.01168*, 2018. 10 p.

5. Wu J., Williams K., Chen H. Citeseerx: Ai in a digital library search engine. *AI Magazine*, 2015, vol. 36, no. 3, pp. 35–48.

6. Calmant T., Americo J.C., Gattaz O., Donsez D., Gama K. A dynamic and service-oriented component model for python long-lived applications. *Proceedings of the 15th ACM SIGSOFT symposium on Component Based Software Engineering*. 2012, pp. 34–40.

7. Yallop J., Sheets D., Madhavapeddy A. A modular foreign function interface. *Science of Computer Programming*, 2018, vol. 164, pp. 82–97.

8. Gagarina L.G., Akimov K.S. Method of rapid software prototype developing. *Oboronnyj kompleks – naucno-tehniceskomu progressu Rossii = Defense Industry Achievements – Russian Scientific and Technical Progress*, 2013, no.1 (117), pp. 3–5. (In Russian).

Received 27.03.2019; Revised 27.03.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Evgeny N. Petrov – PhD student of the Institute of System and Software Engineering and Computer Science, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), fiddenmar@gmail.com

Larisa G. Gagarina – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director of the Institute of System and Software Engineering and Computer Science, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), gagar@bk.ru

Вниманию читателей журнала
«Известия высших учебных заведений. Электроника»

Подписку на печатную версию журнала можно оформить:

- **по каталогу** «Газеты, журналы» АО Агентство «Роспечать» в любом почтовом отделении. Подписной индекс 47570
- **по прямой подписке** в АО Агентство «Роспечать»: www.press.rosp.ru
- **по объединенному каталогу** «Пресса России» ООО «Агентство «Книга-Сервис» в любом почтовом отделении. Подписной индекс 38934
- **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 «УП Урал-Пресс»:** www.delpress.ru
- **ООО «ИВИС»:** www.ivis.ru

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
BRIEF REPORTS

УДК 004.94 **DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-423-427**

Имитационная модель для оценки эффективности процессов сбора и переработки промышленных отходов

С.С. Лупин

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

sergeylypin.jr@gmail.com

В настоящее время количество неутилизированных отходов в нашей стране оценивается приблизительно в 82 млрд т, а средний уровень вторичного их использования составляет всего 35%. В работе представлена имитационная модель для повышения эффективности информационной поддержки процесса управления в автоматизированных системах сбора и переработки промышленных отходов. Описаны программная реализация имитационной модели и функционал, который позволяет оценивать различные варианты стимулирующих воздействий и выбирать эффективную стратегию управления жизненным циклом отходов. Полученные результаты можно использовать при моделировании процессов в разных предметных областях.

Ключевые слова: имитационное моделирование; системы управления; промышленные отходы; стратегия управления

Для цитирования: Лупин С.С. Имитационная модель для оценки эффективности процессов сбора и переработки промышленных отходов // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 423–427. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-423-427

Imitation Model for Estimating Efficiency of Industrial Wastes Collection and Recycling

S.S. Lupin

National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

sergeylypin.jr@gmail.com

Abstract: Currently, the quantity of non-utilized wastes in our country is estimated as 82 billions, and the average level of their secondary use is only 35%. In the work, the imitation model of improving the efficiency of the information support of the control process in the automated systems of the industrial wastes collection and recycling has been presented. A description of the proposed software implementation of the model as well as the functional, allowing an estimation of various options of stimulating impacts and choosing of the most effective waste lifecycle management strategy, have been given. The results can be used in the modeling processes and in various subject areas.

Keywords: simulation modeling; control systems; industrial waste; management strategy

For citation: Lupin S.S. Imitation model for estimating efficiency of industrial wastes collection and recycling. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 423–427. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-423-427

© С.С. Лупин, 2019

Проблема сбора, накопления, хранения и утилизации промышленных отходов крайне острая для России. В настоящее время объем неутилизированных отходов по стране оценивается приблизительно в 82 млрд т. При этом если в Европе перерабатывается более 50% отходов, то в России средний уровень вторичного использования промышленных отходов 35%, а твердых бытовых – не более 4%. Тяжелыми металлами, нефтепродуктами, пестицидами загрязнено более 75 млн га земли. Уровень прироста отходов ежегодно повышается, и за последние несколько лет составил 15–16 %. Данная проблема в нашей стране приобрела особую актуальность в связи с так называемой «мусорной реформой» [1–3].

Для технологий утилизации промышленных отходов необходимы средства информационной поддержки процессов управления в автоматизированных системах сбора и переработки отходов, в том числе средства имитационного моделирования, цель которого – воспроизведение поведения исследуемой системы на основе результатов анализа наиболее существенных взаимосвязей между ее элементами.

Представленная в работе модель для оценки эффективности процессов сбора и переработки промышленных отходов является итерационным временным процессом, на каждой итерации которого обновляются значения основных параметров в соответствии с разработанной ранее математической моделью [2]. Алгоритм имитационного моделирования, в соответствии с которым реализуется соответствующая программа, приведен на рис.1. Методика имитационного моделирования отдельных факторов воздействия на жизненный цикл сбора и переработки промышленных отходов включает в себя следующие этапы.

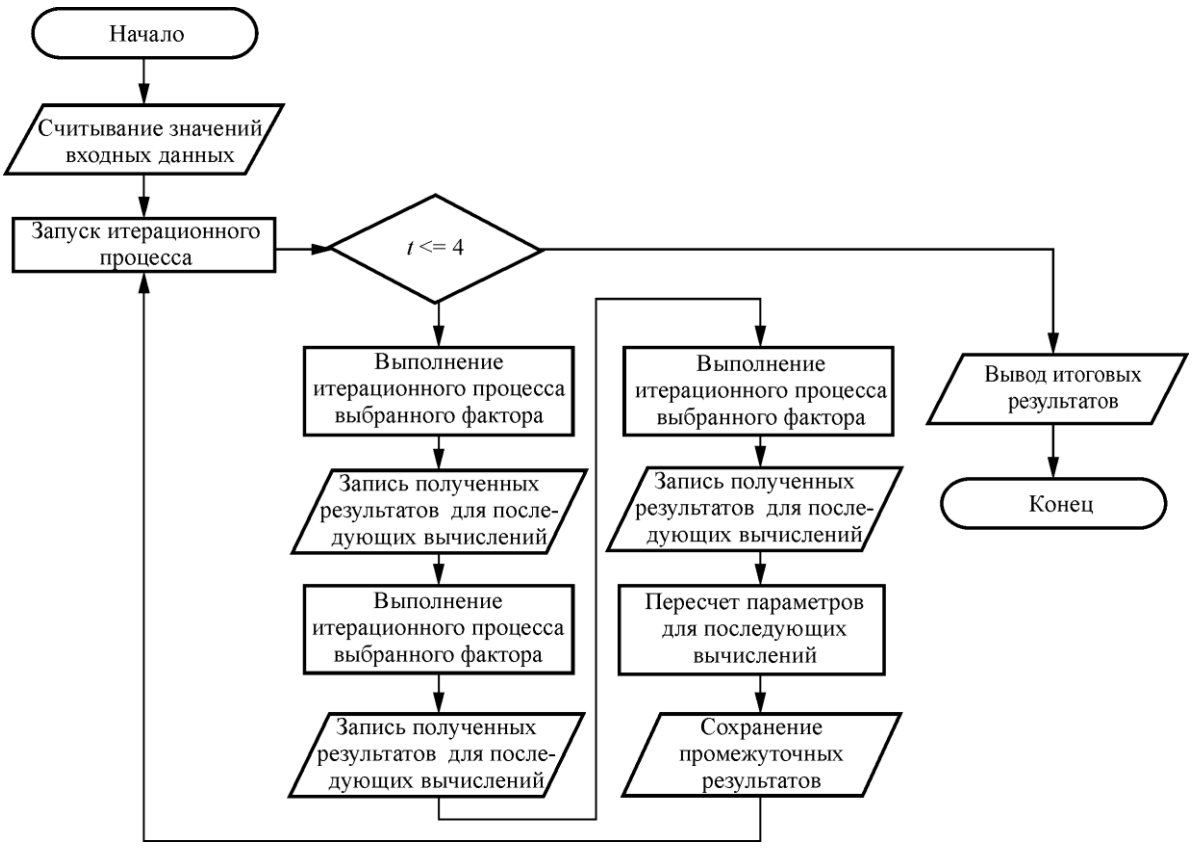


Рис.1. Схема алгоритма имитационной модели воздействия разных факторов на сбор и переработку отходов
Fig.1. The scheme of the simulation model of the impact of public policy on the collection and recycling

Этап 1. *Выбор соответствующего подхода к синтезу имитационной модели.* В данном случае предпочтителен системный подход с использованием объектно-ориентированной парадигмы, в рамках которой применяется объектно-ориентированный подход к структуризации системы [2]. Структуризация проводится с помощью специализированных программных средств.

Этап 2. *Определение классов для симуляции предложенных математических моделей. Составление описаний классов с перечислением их свойств и методов.* При имитационном моделировании используется парадигма объектно-ориентированного программирования, при этом образуются совокупности объектов, каждый их которых представлен экземпляром некоторого класса [4].

Класс «Ячейка» описывает прямоугольный фрагмент территории, где располагаются домашние хозяйства, производственные или перерабатывающие предприятия. Класс «Город» описывает всю рассматриваемую в модели территорию – город как совокупность ячеек. В программной реализации модели существует единственный экземпляр данного класса. Класс «Фактор» – факторы, оказывающие влияние на долю домохозяйств и промышленных предприятий, выполняющих сортировку производимых твердых бытовых отходов. Класс «Фактор» является абстрактным, так как не предусматривает генерации экземпляров непосредственно данного класса, а только объектов классов-наследников [4].

Этап 3. *Разработка диаграммы классов и связывающих их отношений.* На рис.2 проиллюстрированы описанные классы и связывающие их отношения.

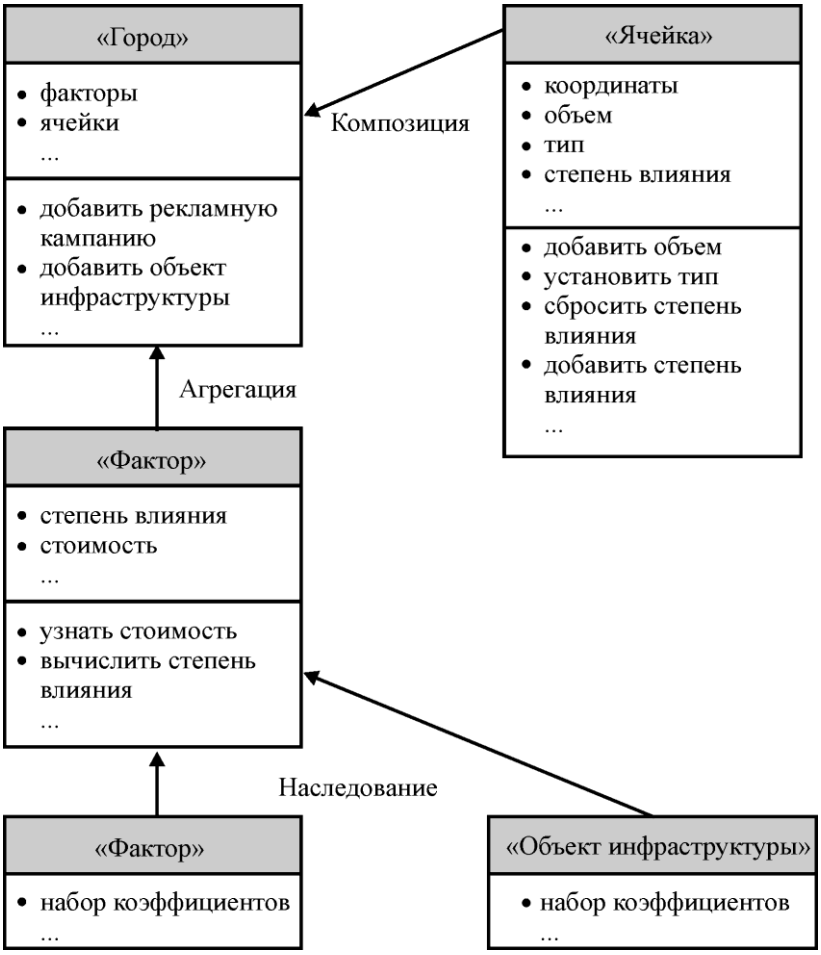


Рис.2. Классы для имитационной модели и отношения между ними
Fig.2. Classes for the simulation model and the relationship between them

Этап 4. *Определение модельного времени.* Перевод времени, которое представлено свойством «время» экземпляра класса «Город» в стандартный формат времени, производится следующим образом:

years:=[*t*/365]
t:=*t*-years×365
months:=[*t*/31]mod12
t:=*t*-months×31
days:=*t*.

Здесь years, months, days – количество лет, месяцев, дней соответственно; квадратными скобками обозначена операция взятия целой части; символом «×» – операция умножения; символом «:=» – операция присваивания нового значения; mod – операция взятия остатка от деления.

Этап 5. *Выбор средств моделирования.* Известно, что выбор средств моделирования зависит от выбора вида моделирования и других существенных факторов [5].

Этап 6. *Определение основных стратегий моделирования.* В процессе исследований пользователь задает количество способов обращения с отходами *n*. Входные параметры модели, полученные из базы данных, инициализируют момент ее запуска. Пользователь также может самостоятельно задать начальные значения с помощью интерфейса имитационной модели. Результирующий набор параметров системы вычисляется для каждого сценария – оценка нагрузки на экосистему, объем отходов, собранных на каждом объекте утилизации, количество собранного вторсырья и т.д. – и экспортируется в базу данных. После реализации заданного количества сценариев на основе входных и выходных данных проводится поиск эффективных сценариев стратегии управления процессами жизненного цикла твердых бытовых отходов. В случае использования внешнего Java-приложения становятся доступны просмотр данных и выбор эффективного сценария [6, 7].

Этап 7. *Моделирование и оценка результатов моделирования.* Для выбора средств моделирования в ходе исследования анализировались потенциальные альтернативы, которые можно использовать для создания имитационной модели. В качестве альтернатив рассматривались платформы Arena, ExtendSim, AnyLogic, AutoMod, ProModel. Анализ проводился с учетом следующих факторов: наличие специального языка разработки, интегрированного в среду; поддерживаемые виды имитационного моделирования; возможность создания графических интерфейсов.

На основании анализа существующих систем имитационного моделирования целесообразно применять систему AnyLogic, однако в данном случае использована авторская разработка в инструментальной среде Visual Studio 2017 или Eclipce 4.6.2 [8]. Для простоты реализации выбраны язык программирования JavaScript и язык разметки HTML версии 5. Такой выбор обусловлен простой реализацией графической составляющей; возможностью размещения готового программного продукта на веб-странице; отсутствием необходимости установки программы – среды разработки; отсутствием необходимости компиляции программы; возможностью использования в качестве интерпретатора любого веб-браузера, поддерживающего графический интерфейс.

В языке программирования JavaScript нет встроенной поддержки реализации классов, однако есть система прототипов, которая позволяет выполнить программную реализацию с применением объектно-ориентированной парадигмы, т.е. без использования дополнительных ресурсов (программных, организационных, финансовых и т.д.).

Результаты имитационного моделирования показывают, что, если не принимать во внимание возможные затраты, эффективна стратегия, подразумевающая применение наибольшего числа инструментов. Очевидно, что в реальности использование такой стратегии невозможно ввиду чрезмерных бюджетных затрат [9]. В случае дефицита ресурсов более рациональными представляются стратегии, которые не достигают столь высокого результата, но могут быть использованы в определенных условиях. Предложенная модель удобна для непосредственных производителей отходов с целью выбора наилучшей стратегии управления в области утилизации отходов.

Литература

1. ***Волынкина Е.П., Кузнецов С.Н.*** Анализ моделей управления отходами и разработка интегрированной модели для регионального управления твердыми бытовыми отходами // Вестник СибГИУ. – 2013. – № 3(5). – С. 50–55.

2. ***Лупин С.С.*** Классификация промышленных отходов как основа инфологической модели системы управления их переработкой и утилизацией // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2018. – Вып. 12. – С. 300–307.

3. Разработка генератора верификационных тестов для многоядерных структур / ***А.В. Гаращенко, Л.Г. Гагарина, Е.А. Федотова и др.*** // Информатизация и связь. – 2017. – № 4. – С. 20–25.

4. ***Лупин С.С., Гагарина Л.Г.*** Автоматизация процедуры анализа инвестиционных рисков в инновационных проектах // 7-я Всероссийская межвузовская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы информатизации в науке, образовании и экономике – 2014». – М.: МИЭТ, 2014. – С. 184.

5. Мотивация граждан к сортировке бытовых отходов путем проведения информационных мероприятий. Закономерности и тенденции инновационного развития общества: сб. ст. по итогам Международной научно-практической конференции (Стерлитамак, 28 января 2019 г.): в 2 ч. Ч.1. – Стерлитамак: АМИ, 2019. – 192 с.

6. ***Брауде Э.*** Технология разработки программного обеспечения. – СПб.: Питер, 2004. – 655 с.

7. ***Владимиров В.В., Портнов Е.М.*** Моделирование государственной политики в области переработки твердых бытовых отходов // Гуманитарные науки в XXI веке. – 2017. – № 1. – С. 514–519.

8. ***Гагарина Л.Г., Смирнов Д.П.*** Объектно-ориентированное моделирование производственных процессов сетями Петри // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2016. – № 2 (130). – С. 34–39.

9. ***Лупин С.С.*** Имитационная модель для оценки влияния политики государства на эффективность процессов сбора и переработки отходов // Естественные и технические науки. – 2019. – № 3 (192) – С. 210–213.

Поступило в редакцию 27.03.2019 г.; после доработки 27.03.2019 г.; принято к публикации 14.05.2019 г.

Лупин Сергей Сергеевич – старший преподаватель кафедры экономики, менеджмента и финансов Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1), sergeylupin.jr@gmail.com

References

1. Volynkina E.P., Kuznetsov S.N. Analysis of waste management and the development of an integrated model for regional management of solid household waste. *Avtomatizatsiya i informatsionnyye tekhnologii. SibGIU = Automation and information technology. SibGIU,* 2013, pp. 50–55. (In Russian).

2. Lupin S.S. Classification of industrial wastes as the basis of the infological model of the management system for their recycling and disposal. *Proceedings of Tula State University: Technical Sciences Issue*, 2018, no. 12 pp. 300-307(In Russian).

3. Lupin S.S., Gagarina L.G. Automation of the procedure for analyzing investment risks in innovative projects. *7th All-Russian Intercollegiate Scientific-Practical Conference: «Materials of the Conference Actual problems of informatization in science, education and economics – 2014»*. Mozcow, MIET, 2014, p. 184. (In Russian).

4. Gagarin L.G. et al. Development of a verification test generator for multi-core structures. *Informatizatsiya i svyaz' = Informatization and communication,* 2017, no. 4, pp. 20–25. (In Russian).

5. Braude E. *Technology software development*. Saint-Petersburg, Piter Publ., 2004. 655 p. (In Russian).

6. Citizens' motivation to sort household waste through informational activities. Patterns and trends in the innovative development of society: *Collection of articles on the results of the International Scientific and Practical Conference. 2 parts*. Sterlitamak, AMI Publ., 2019, part 1. pp. 29–32. (In Russian).

7. Vladimirov V.V. Portnov E.M. Modeling state policy in the field of recycling of solid household waste. *Gumanitarnyye nauki v XXI veke = The humanities in the XXI century,* 2017, no. 1, pp. 514–519. (In Russian).

8. Gagarin L.G., Smirnov D.P. Object-oriented modeling of production processes with Petri nets. *Oboronnyy kompleks – nauchno-tekhnicheskomu progressu Rossii = The defense complex to the scientific and technical progress of Russia*, 2016, no. 2 (130), pp. 34–39. (In Russian).

9. Lupin S.S. A simulation model for assessing the impact of government policies on the effectiveness of waste collection and recycling processes. *Estestvennyye i tekhnicheskiye nauki = Natural and Technical Sciences,* 2019, no. 3(192), pp. 210–213. (In Russian).

Received 27.03.2019; Revised 27.03.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the author:

Sergey S. Lupin – Senior Lecturer of the Economics, Management and Finance Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), sergeylupin.jr@gmail.com

УДК 621.383.8 DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-428-432

Оптимизация усилительной способности двухкамерных электронно-оптических преобразователей

И.Н. Гончаров, Е.Н. Козырев, В.В. Урумов

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), г.Владикавказ, Россия

goncharov-scgtu@mail.ru

Рассмотрена проблема повышения коэффициента преобразования двухкамерных электронно-оптических преобразователей, используемых в технике ночного видения. В работе приведены результаты исследования влияния технологии вакуумной обработки обеих камер данных изделий на их усилительную способность. Предложены способы повышения уровня коэффициента преобразования путем изменения температурно-временного режима обработки фотокатода первой камеры прибора и оптимизации процессов напыления хрома на слюдяную подложку катода второй камеры. В ходе исследований использовались инструментальный, экспертный и статистический анализы, неразрушающий и разрушающий технологический контроль. В результате выход годных изделий по уровню коэффициента преобразования повысился на 35 %, прирост среднего значения η составил около 65 %.

Ключевые слова: электронно-оптический преобразователь; прибор ночного видения; коэффициент преобразования; интегральная чувствительность; вакуумная обработка; температурно-временной режим; щелочные металлы; слюдяная подложка; напыление металлов; катодолюминесцентный экран; светоотдача

Для цитирования: Гончаров И.Н., Козырев Е.Н., Урумов В.В. Оптимизация усилительной способности двухкамерных электронно-оптических преобразователей // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 428–432. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-428-432

Increase of Conversion Factor Level in Multi-Camera Electronic Optical Converters

I.N. Goncharov, E.N. Kozyrev, V.V. Urumov

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

goncharov-scgtu@mail.ru

Abstract: The problem of increasing the conversion coefficient of two-chamber electro-optical converters used in the night vision technique has been considered. The results of the study on the influence of the vacuum processing technology for both chambers of the given products on their amplifying ability have been given. The methods have been proposed for increasing the level of conversion by changing the temperature-time mode of processing the photocathode of the first chamber of the device, as well as optimizing the sputtering of chromium on the mica substrate of the cathode of the second chamber. During the research, instrumental, expert and statistical analysis the non-destructive and destructive technological control have been used. As a result, an increase of the yield of products in terms of the conversion rate has become 35 %, an increase of the average value of η has become 65 %.

© И.Н. Гончаров, Е.Н. Козырев, В.В. Урумов, 2019

Keywords: electron-optical converter; night vision device; conversion factor; integrated sensitivity; vacuum processing; temperature-time mode; alkali metals, mica substrate; metal sputtering; cathodoluminescent screen; light output

For citation: Goncharov I.N., Kozyrev E.N., Urumov V.V. Increase of conversion factor level in multi-camera electronic optical converters. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 428–432. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-428-432

Коэффициент преобразования – один из важнейших параметров электронно-оптических преобразователей (ЭОП), используемых в технике ночного видения. Наряду с высокими чувствительностью фотокатода и разрешающей способностью ЭОП, минимальной яркостью темнового фона, отсутствием аберраций изображений, формируемых электронными линзами, он обеспечивает оптимальную дальность действия прибора ночного видения в целом.

Цель настоящей работы – повышение уровня коэффициента преобразования η двухкамерного ЭОП.

Коэффициент преобразования η определяется отношением светового потока, излучаемого катодолюминесцентным экраном ЭОП, к соответствующему световому потоку, возбуждающему его фотокатод. Для квазимонохроматического потока квантов, падающих на фотокатод, η определяется соотношением [1]

$$\eta = \frac{eY(\lambda_1)U_a\gamma_э}{hc}\frac{\int \lambda p(\lambda)d\lambda}{p(\lambda)d\lambda},$$

где e – заряд электрона; $Y(\lambda_1)$ – квантовый выход фотокатода ЭОП (определяет отношение числа эмитированных катодом фотоэлектронов к числу квантов длиной волны λ_1, падающих на фотокатод ЭОП); U_a – ускоряющее напряжение между фотокатодом и анодом ЭОП; $\gamma_э$ – энергетический выход экрана; h – постоянная Планка; c – скорость света; $p(\lambda)$ – спектральная характеристика излучения экрана.

Оптимальное значение η, как правило, составляет от одного до нескольких десятков тысяч. Снижение данного порога радикально сокращает дальность действия построенной на ЭОП техники ночного видения, превышение – осложняет темновую адаптацию глаза при включении изделия [2].

В последнее время в двухкамерных ЭОП, производимых на предприятии, зафиксировано снижение уровня коэффициента преобразования (согласно ТУ $\eta \geq 16\,000$). Среднее значение η по результатам статистических наблюдений на 20 % ниже нормы. На рис.1 представлена схема ЭОП.

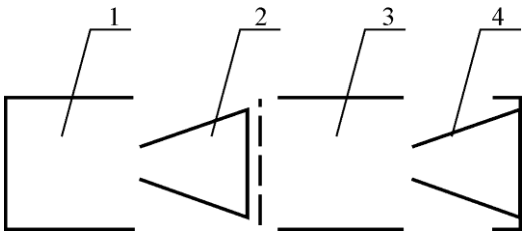


Рис.1. Двухкамерный ЭОП: 1 – колба катодная; 2 – узел анодный; 3 – камера перехода; 4 – стакан экранный

Fig.1. Two-chamber electron-optical converter: 1 – cathode flask; 2 – anode assembly; 3 – transition chamber; 4 – screen glass

Уравнение, характеризующее усилительную способность ЭОП и используемое в расчетах коэффициента преобразования, имеет вид

$$\eta = \frac{\pi\varphi_\Sigma\gamma U_a}{\Gamma_{эо}^2},$$

где φ_Σ – интегральная чувствительность фотокатода, мкА/лм; γ – светоотдача экрана, кд/Вт; $\Gamma_{эо}$ – электронно-оптическое увеличение системы.

Для двухкамерного ЭОП проводили отдельный расчет η для каждой из камер и полученные результаты перемножали. В ходе исследования особое внимание уделялось факторам эффективности катодов и люминесцентных экранов обеих камер, а значения $\Gamma_{эо}$ и $U_{экр}$ конструктивно и технологически фиксировались.

Процедура вакуумной обработки многощелочных фотокатодов ЭОП включает в себя предварительный прогрев и обезгаживание в течение 12 ч при температуре, ступенчато поднимаемой от

120 до 360 °С. Далее следует напыление сурьмы и последовательная многочасовая ее проработка в парах металлов Na, K, Cs с варьированием температуры от 160 до 295 °С с контролем проявляющегося фототока [3]. При существующей технологии формирования фотокатодов наблюдаются незначительные отклонения в температурно-временном режиме, обусловленные особенностями обработки и функционирования различного откачно́го оборудования.

Изготавливаемые изделия имели требуемые согласно ТУ значения интегральной чувствительности фотокатода 1 ($\varphi_\Sigma \approx 250$ мкА/лм), высокую эффективность фотокатода 2 при его оптическом возбуждении на отражение через окошко в камере 1. Исходный уровень светоотдачи катодолюминесцентных экранов обеих камер (промежуточного экрана синего свечения и выходного экрана желто-зеленого свечения), как показывает регулярный инструментальный контроль, удовлетворителен. При этом среднее значение коэффициента преобразования низкое ($\eta \approx 11000$), что значительно меньше нормы ТУ и минимального теоретического предела. Нередко при прочих равных условиях приборы имели еще более низкое значение η (до 6 000–7 000).

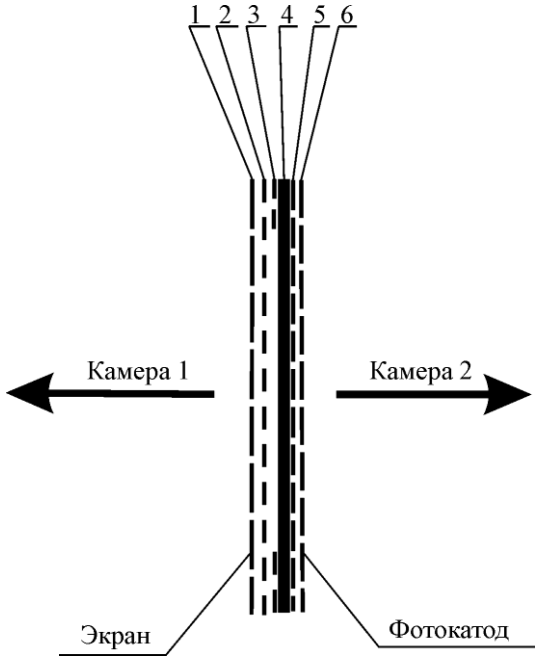


Рис.2. Схема сборочной единицы экран – фотокатод: 1 – алюминиевая пленка; 2 – катодолюминофор К-67; 3 – хромовое контактное кольцо; 4 – слюдяная подложка; 5 – подслой хрома; 6 – слой сурьмы, обрабатываемый в пара́х щелочных металлов

Fig.2. Diagram of the assembly unit screen 1 – photocathode 2: 1 – aluminum film; 2 – K-67 cathodolumines; 3 – chrome slip ring; 4 – mica substrate; 5 – chromium sublayer; 6 – antimony layer treated with alkali metal vapor

Для выяснения причин снижения η особое внимание уделено уровню эффективности экранов обеих камер, снижающейся в ходе вакуумной обработки. Экспертиза обработанных изделий, т.е. проведение разрушающего контроля, показала, что некоторой деградации в ходе вакуумной обработки подвергался экран 1 (рис.2), слюдяная основа которого одновременно служит подложкой для фотокатода 2. При наблюдении со стороны слюдяной подложки слой люминофора превращался из белого в серый. Его светоотдача, контролируемая с помощью ультрафиолетовой лампы, в различных случаях снижалась на 25–50 % относительно исходной. Очевидно, данный экран подвергался негативному влиянию высокой температуры предварительного прогрева в составе изделия в вакууме (до 360 °С) либо излишнему вредному воздействию паров щелочных металлов при повышенной температуре в процессе формирования фотокатода камеры 1. Результаты дальнейших исследований показали, что деградация экрана происходит именно при обработке входного фотокатода изделия щелочными металлами. Формирование входного многощелочного катода довольно длительный процесс (более 4 ч). При этом проводится его последовательная обработка в пара́х трех щелочных металлов при высокой температуре: натрием при t = 290 °С в течение 1 ч 40 мин, калием при t = 210 °С – 40 мин, цезием при t = 160 °С – 12 мин. Для предохранения от проработки пара́ми люминесцентного слоя экрана 1, находящегося в одном замкнутом объеме с входным катодом (см. рис.1), в камере 1 в пара́х предусмотрена защита в виде кольца с ситаллоцементом-геттером. Определив конкретный этап вакуумной обработки, неприемлемый для сохранения эффективности экрана, необходимо внести требуемые изменения в технологический процесс.

Из результатов экспертного анализа следует, что необходимо изменить этап обработки катода в пара́х Na, в частности сократить его на 10 мин (до 1 ч 30 мин), а также, возможно, снизить температуру в печи на 15 °С (до 280 °С). Изменения, внесенные в технологию обработки катода в пара́х натрия с целью защиты люминофора экрана, незначительны, так как важно

не допустить снижения квантового выхода фотокатода. На первом этапе сокращено лишь время обработки. Уровень чувствительности при этом практически не изменился. Значение η удалось несколько увеличить (на 15 %).

Снижение температуры обработки катода в парáх Na на 10 °С позволило добиться существенных результатов при незначительных потерях по уровню спектральной (красной) чувствительности $\varphi_{сп}$ (по ТУ $\varphi_{сп} \geq 100$ мкА/лм). Прирост среднего значения η составил примерно 65 %, $\varphi_{сп}$ сократилось не более чем на 6–8 %. Значения достигнутых характеристик ЭОП приведены в таблице.

Из таблицы видно, что коэффициент преобразования достигает высоких значений. Однако в некоторых случаях отмечено значительное уменьшение величины спектральной чувствительности фотокатода. Поэтому возникла необходимость поднять на 5 °С температуру обработки катода в парáх Na в следующем режиме: время – 1ч 30 минут, температура – 285 °С.

Результаты эксперимента
Experimental results

Номер эксперимента	φ_{Σ}, мкА/лм	$\varphi_{сп}$, мкА/лм	η
1	237	121	18000
2	223	105	17000
3	241	114	19500
4	235	116	22000
5	256	102	22000
6	225	119	21000
7	236	109	20000
8	249	103	21100
9	223	110	19000

Результаты анализа изделий с низким значением η показали, что на катод камеры 2 напылен слишком плотный контактный подслой хрома (см. рис.2). Напыление Cr проводилось до 25 % прироста отражающей способности подложки, оцениваемой фотоэлементом [4], что установлено при разрушающем контроле изделия. На подложке наблюдалось плотное покрытие при электрическом контакте катода с металлической оправой. Отметим, что данный фотокатод формируется на слюдяной подложке, являющейся одновременно основой экрана 1 ЭОП. Очевидно, что слишком плотный слой хрома, предназначенный для подачи электрического питания на фотокатод, может значительно задержать излучение экрана 1, необходимое для возбуждения фотокатода 2. Установлено также, что экран 1 не был проработан щелочными металлами, как в рассмотренных случаях, а фотокатод камеры 2 эффективен.

Исследовалась возможность сокращения плотности слоя распыляемого хрома. При этом необходимо было не допустить превышения минимума толщины, что могло негативно сказаться на полноценности электрического питания катода 2. Установлено, что напыление Cr следует проводить до 20 % прироста отражающей способности подложки, оцениваемой фотоэлементом. Это, в свою очередь, также способствовало повышению η на 15 %.

Таким образом, оптимизация уровня коэффициента преобразования η двухкамерного ЭОП заключалась в совершенствовании процессов формирования фотокатодов обеих камер изделия. Изменение температурно-временного режима обработки позволило сохранить высокую эффективность экрана 1, что положительно повлияло на η. В результате оптимизации процессов напыления Cr квантовый выход фотокатода повысился и, как следствие, повысился η. Проведенные экспериментальные исследования позволили сократить потери изделий по уровню коэффициента преобразования на 35 %, прирост среднего значения η составил около 65 %.

Литература

1. ***Грузевич Ю.К.*** Оптико-электронные приборы ночного видения. – М.: Физматлит, 2014. – 276 с.

2. ***Тарасов В.В., Якушенков Ю.Г.*** Инфракрасные системы «смотрящего типа». – М.: Логос, 2004. – 450 с.

3. Многощелочные фотокатоды для электронно-оптических преобразователей / ***И.Н. Гончаров, А.В. Жуков, А.И. Малдзигати и др.*** // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы IX Междунар. научн. конференции. – Нальчик: Изд-во Каб.-Балк. ун-та, 2017. – С. 404–408.

4. ***Гончаров И.Н., Козырев Е.Н., Маркина В.А.*** Основные направления совершенствования электронно-оптических преобразователей // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Сер. Естественные науки. – 2007. – №3. – С. 36–38.

Поступило в редакцию 28.03.2019 г.; после доработки 28.03.2019 г.; принято к публикации 14.05.2019 г.

Гончаров Игорь Николаевич – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры электронных приборов Северо-Кавказского горно-металлургического института (государственного технологического университета) (Россия, 362021, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44), goncharov-scgtu@mail.ru

Козырев Евгений Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электронных приборов Северо-Кавказского горно-металлургического института (государственного технологического университета) (Россия, 362021, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44), kozyrev@skgmi-gtu.ru

Урумов Владимир Владимирович – аспирант кафедры электронных приборов Северо-Кавказского горно-металлургического института (государственного технологического университета) (Россия, 362021, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44), m.o.r.b.i.u.s@mail.ru

References

1. Gruzevich Yu.K. *Opto-electronic night vision devices*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2014. 276 p. (In Russian).

2. Tarasov V.V., Yakushenkov Yu.G. *Infrared systems of «looking type»*. Moscow, LOGOS Publ., 2004. 450 p. (In Russian).

3. Goncharov I.N., Zhukov A.V., Maldzigati A.I., Emanova Yu.S. Pitskhelauri D.Z. Multi-alkaline photocathodes for electron-optical converters. *Micro and nanotechnology in electronics: Materials IX International scientific conference.* Nalchik, Publishing house of Kabardino-Balkar state University, 2017, pp. 404–408. (In Russian).

4. Goncharov I.N., Kozyrev E.N., Markina V.A. The main directions of improvement of electron-optical converters. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya «Estestvennyye nauki» = Scientific-educational and applied journal «University news North-Caucasian region». Technical sciences series,* 2007, no. 3, pp. 36–38. (In Russian).

Received 28.03.2019; Revised 28.03.2019; Accepted 14.05.2019.

Information about the authors:

Igor N. Goncharov – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., Prof. of the Electronic Devices Department, North Caucasus Mining and Metallurgical Institute (State Technological University) (Russia, 362021, Vladikavkaz, Nikolaev st., 44), goncharov-scgtu@mail.ru

Evgeny N. Kozyrev – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Electronic Devices Department, North Caucasus Mining and Metallurgical Institute (State Technological University) (Russia, 362021, Vladikavkaz, Nikolaev st., 44), kozyrev@skgmi-gtu.ru

Vladimir V. Urumov – PhD student of the Electronic Devices Department, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University) (Russia, 362021, Vladikavkaz, Nikolaev st., 44), m.o.r.b.i.u.s@mail.ru

Уважаемые авторы!

С правилами оформления и опубликования научных статей можно ознакомиться на нашем сайте: http://ivuz-e.ru