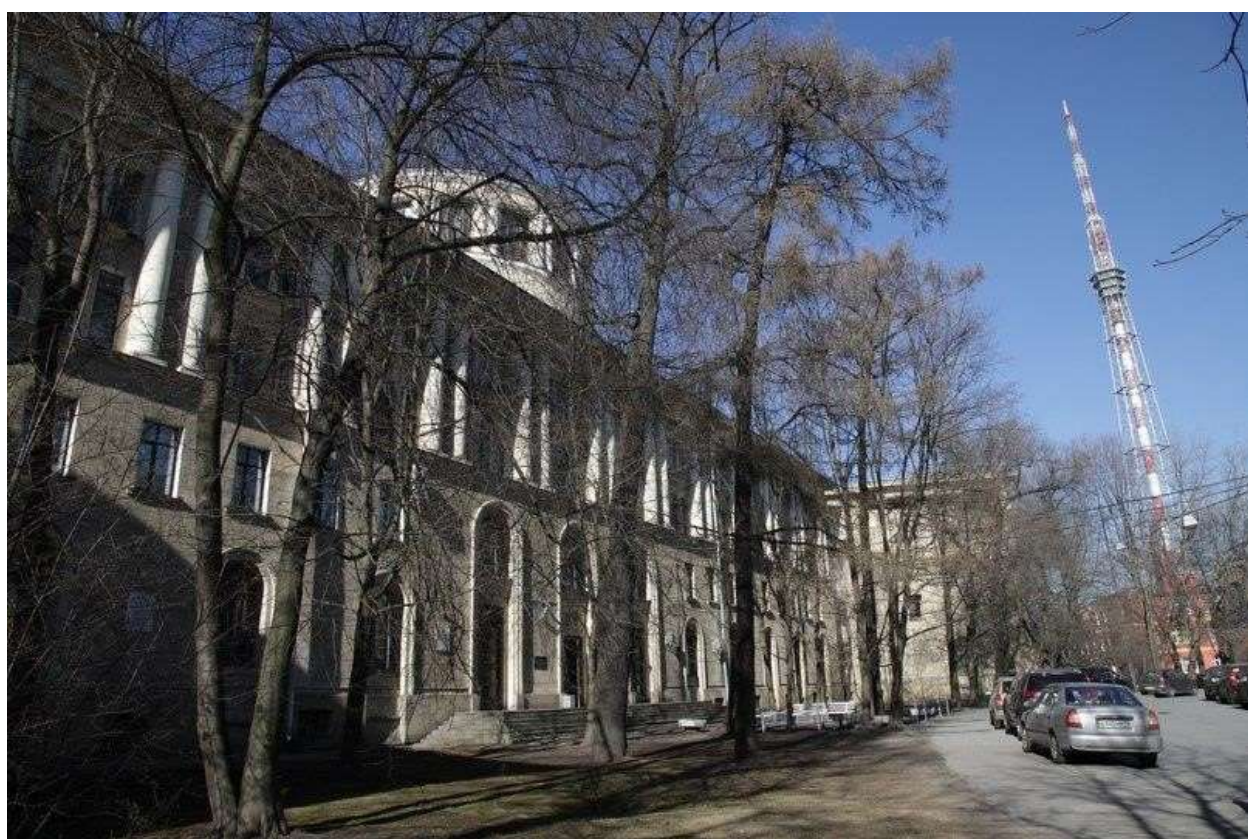


Министерство образования и науки РФ  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)

**XI НАУЧНО- ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ  
«НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО»  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**



**Сборник материалов конференции  
18 – 20 мая 2023**

Том I

Санкт-Петербург  
2023

**XI НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО» ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ. Том 1. Сборник материалов конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. 275 с.**

**Организаторы:**

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Национальный медицинский исследовательский центр имени В. А. Алмазова, АО «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ «ВЕКТОР», ООО «Ультразвуковая техника - ИНЛАБ», дочерние общества и организации ПАО «Газпром».

**Тематика конференции включает следующие направления**

- *Биотехнические системы и технологии*
- *Приборостроение*
- *Техносферная безопасность*
- *Электропривод, автоматика и электротехнологии*
- *Мехатроника и робототехника*
- *Лингвистика*
- *Реклама и связи с общественностью*
- *Информатика и управление в технических системах и ВТ*
- *Системный анализ и информационная безопасность*
- *Программная инженерия и автономные интеллектуальные системы*
- *Алгоритмическая математика*
- *Искусственный интеллект в прикладных областях*
- *Электроника, нанотехнологии, наноматериалы*
- *Технологическое предпринимательство: от проектного замысла к рыночному позиционированию*
- *Радиотехнические и телекоммуникационные системы*

Сборник материалов содержит доклады, представленные на XI Научно-практической конференции с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых, состоявшейся 18 – 20 мая 2023 года в Санкт-Петербурге. Основной задачей конференции является развитие творческой активности студентов, привлечение их к решению актуальных задач в области науки и техники. Все доклады проходят рецензирование.

**Научно-практическая конференция проведена при финансовой поддержке  
СПбГЭТУ «ЛЭТИ».**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПЛЕРНАЯ СЕКЦИЯ</b> .....	<b>9</b>
В.А. Мошников МЕТОДЫ НАНОДИАГНОСТИКИ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ .....	9
В.А. Давыдова ЕСТЕСТВЕННАЯ ЗВУКОИЗОБРАЗИТЕЛЬНОСТЬ В ВЫМЫШЛЕННЫХ ЯЗЫКАХ .....	12
<b>СЕКЦИЯ ЭЛЕКТРОНИКА И НАНОЭЛЕКТРОНИКА</b> .....	<b>16</b>
Аввакумов Т.В., Вереницин А.И., Кириллова С.А. СИНТЕЗ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ СИСТЕМЫ ОКСИД КАЛЬЦИЯ – ДИОКСИД КРЕМНИЯ – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ .....	16
Александров В.В., Андреева А.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫРАБОТКИ МОЩНОСТИ КОНЦЕНТРАТОРНОГО СОЛНЕЧНОГО МОДУЛЯ С КПД СВЫШЕ 30% НА ОСНОВЕ ЛИНЗЫ ФРЕНЕЛЯ И МНОГОПЕРЕХОДНОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА АЗВ5 .....	20
Александрова М.Д., Садчиков Н.А. КОМБИНИРОВАННАЯ РАДИАЛЬНАЯ ЛИНЗА ФРЕНЕЛЯ ДЛЯ НАЗЕМНЫХ КОНЦЕНТРАТОРНЫХ МОДУЛЕЙ .....	24
И.Е. Ануфриев, Е.Н. Муратова АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ .....	28
Д.М. Ахмеров МЕТОДИКА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЦИФРОВЫХ ФИЛЬТРОВ ОБРАБОТКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ .....	32
Балашов А.В., Агафонова Д.С. ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА ОБЪЕМНЫХ СВЧ РЕЗОНАТОРОВ .....	35
В.А. Богданов РАЗРАБОТКА ГИДРОПОННОЙ УСТАНОВКИ С ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМОЙ УПРАВЛЕНИЯ .....	38
В.Д. Бриллиантов ВЫБОР МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЁНОК В ВА- КУУМЕ .....	42
П.А. Бронников, О.А. Рыжов ПРОИЗВОДСТВО МИКРОСХЕМ .....	46
Л.С. Ведерников, А.Б. Устинов ИССЛЕДОВАНИЕ АЧХ МАГНОННОГО КРИСТАЛЛА .....	50
Е.Н. Джураева, А.И. Максимов ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК .....	54
Д.Ц. Димитров ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛА С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ И ГЕТЕРОПЕРЕХОДАМИ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАНИЯ .....	57

---

А.П. Дудкин, Н.В. Андреева ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ АППАРАТНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ НЕЙРОМОРФНЫХ УСТРОЙСТВ .....	59
С.И. Егорова, С.В. Сидорова ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ РАБОТЫ ИСТОЧНИКА ИОНОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ .....	63
И.А. Зорин, М.Д. Павлова, А.Н. Ерофеева, В.А. Нестеров, И.А. Ламкин ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР С ОБЪЕМНЫМ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВЕ СМЕСИ РСДТВТ:РСВМ.....	67
М.С. Истомина ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗЕЛЕННОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ГИБРИДНЫХ ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ .....	71
Г.А. Касапиди, Н.Н. Жогаль, А.В. Соломникова ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРИМЕСИ БОРА В АЛМАЗЕ НА ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ.....	73
С.В. Кирьянов, С.В. Сидорова ВНЕДРЕНИЕ ОСТРОВКОВОЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ В СТМР-ДАТЧИК .....	76
С. А. Корягин, И. Д. Максименко, Н. А. Харьковчук ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ АВТОМАТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИФРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ НАГРУЗКИ .....	80
А.В. Красавин РАЗРАБОТКА ПУЛЬТА УПРАВЛЕНИЯ МОБИЛЬНОЙ АНТЕННОЙ ОПОРОЙ .....	84
В. Крохманский, В. Любимов, И. О. Тестов СРАВНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТА ПЕРЕДАЧИ.....	89
М.И. Кузьменко, Г.М. Чеботарев, Е.А. Фомина РАЗРАБОТКА МОДУЛЬНОЙ РЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ФЕРРИМАГНИТНОГО $Fe_2O_3$ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ .....	93
А.Д. Купцов, С.В. Сидорова РАЗРАБОТКА МОДУЛЯ КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ .....	95
О.Е. Лакунцова, К.Е. Брусина, А.В. Соломникова АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ПОСТ-РОСТОВОЙ ОБРАБОТКИ .....	99
И.А. Лаппо, В.А. Парфёнов, В.О. Тишкин ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСВЕЩЕНИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ 3D-СКАНИРОВАНИЯ .....	103
А.В. Лапухов, Г.Э. Мелконян ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОЗДАНИЯ МАСОК И МОДИФИКАЦИИ ПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ СИЛОВОЙ ЛИТОГРАФИИ .....	107
С.С. Легкоступ, И.В. Скипин ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ.....	109

---

В. Любимов, В. Крохманский, И.О. Рыбаков ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОАКСИАЛЬНОЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ .....	111
И.А. Маврин, Е.А. Рындин, Н.В. Андреева РАЗРАБОТКА АНАЛОГОВОЙ ИМПУЛЬСНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ .....	114
П.А. Мадисон ДИФРАКЦИОННАЯ АПЕРИОДИЧЕСКАЯ КВАЗИРЕШЕТКА.....	118
Д.А. Мальков, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПЛЕНОК ИТТЕРБИЯ С ПОМОЩЬЮ АД- СОРБЦИИ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА.....	120
В.С. Мальцев, С.В. Сидорова МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ.....	124
О.А. Александрова, А.О. Лебедев, Е.В. Мараева О РАЗРАБОТКЕ УЧЕБНИКА «ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЮ МАТЕРИАЛОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ» .....	128
О.М. Медведева, К.Р. Минько ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПЛЕНОК С ЗАДАННЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ ФОТОН- НОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ .....	129
О.М. Медведева, К.Р. Минько ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ГИБКИХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОЛЛОИДНОГО ШАБЛОНА В МИКРОСФЕРНОЙ ЛИТОГРАФИИ .....	132
А.А. Монак, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИ- ЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ИТ- ТЕРБИЯ НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ .....	135
И. Музелевский ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКСТРУЗИОННОЙ 3Д-ПЕЧАТИ МИКРОКАНАЛЬНЫХ СИСТЕМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ И НЕЙЛОНОМ .....	139
М.А. Бегунов, Е.А. Дмитриева, А.Е. Кемелбекова, Д.О. Мурзалинов ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ЧАСТИЦ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ИЕРАРХИЧЕ- СКОЙ ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ZNO/SIO <sub>2</sub> /SI СТРУКТУР .....	142
С.С. Налимова, Е.Н. Муратова О РАЗРАБОТКЕ ВИДЕОКУРСА «НАНОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ».....	146
В.А. Нестеров, М.Д. Павлова, И.А. Зорин, И.А. Ламкин ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЯ РЗНТ:РСВМ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬ- НЫХ СТРУКТУР .....	149
А.И. Никифоров, Г.А. Шульмейстер, Д.В. Королев РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЛИОФИЛИЗАЦИИ ЛИПОСОМАЛЬНЫХ ФОРМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПА- РАТОВ .....	153
В.А. Никонова, А.И. Максимов ДРОПЛЕТ-ЭПИТАКСИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, ЭКСПЕРИМЕНТ .....	159

---

И.А. Новиков РАСШИРЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПУ- ТЕМ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ЗОНДА.....	162
М.Л. Нэту, А.А. Романов, А.В. Афанасьев ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК АЛМАЗА ДЛЯ ПРОЦЕС- СОВ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА .....	164
А.В. Орехов ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕЗИСТИВНЫХ СЛОЕВ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИК- РОСКОПИИ .....	168
И.Е. Пименов, А.Д. Купцов, С.В. Сидорова ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И СПОСОБЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ДЕФЕКТОВ ИОННОГО ТРАВЛЕ- НИЯ.....	169
С.Д. Поздеев ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КА- ТАЛИЗАТОРОВ .....	174
А.А. Потапова, С.А. Марцынюков, Д.К. Кострин АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДУКЦИИ СОЗДАВАЕМОГО СИСТЕМОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТОВ ПОЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В СРЕДЕ FLEXPDE.....	178
А.А. Потапова, Д.К. Кострин, С.А. Марцынюков АНАЛИЗ РАБОТЫ АНАЛОГОВЫХ И ЦИФРОВЫХ СХЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ ДАТЧИКОВ С ПРИМЕНЕ- НИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В СРЕДЕ LTSPICE .....	181
Д.Н. Прокопьев НОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ СЕНСОРИКИ, ФОТОКАТАЛИЗА И СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ .....	185
Д.Г. Радайкин ОБЗОР ПЕРЕДОВЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СТОЧНЫХ ВОД .....	188
Д.Г. Радайкин ПРОБЛЕМА МИКРОПЛАСТИКА И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ.....	192
В.Е. Ремеле, М.А. Митцев, М.В. Кузьмин ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ – КРЕМНИЙ (1 1 1) ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ.....	196
И.О. Рыбаков, И.О. Тестов РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ НАГРЕВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРИ ИССЛЕ- ДОВАНИИ ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТА ПЕРЕДАЧИ .....	200
А.А. Рыбина, С.С. Бузовкин ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР СТАННАТА ЦИНКА .....	204
В.П. Рябченко, В.С. Горяинов, А.Ю. Дворников ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЗОННОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРОФИЛЛА В КАРСКОМ МОРЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ДАННЫМ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ .....	207

---

П.Ф. Самсыгин ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ГИБРИДНОЙ МОДЫ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА.....	212
В.М. Сергеева ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО МОДУЛЯТОРА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	215
Е.А. Смирнов, Д.Л. Сонин, Г.А. Шульмейстер, А.И. Никифоров, Ю.В. Чебуркин, Д.В. Королев РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИНКАПСУЛЯЦИИ ПЕПТИДНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ЕГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ В ПЛАЗМЕ КРОВИ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ .	219
Смирнова В.О., Пудова А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ .....	223
О.А. Смирнова, А.А. Рябко, А.И. Максимов ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА .....	226
Б.Р. Сорокин, Г.А. Коноплёв СОЗДАНИЕ МАКЕТА ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ НЕИНВАЗИВНОГО МОНИТОРИНГА ГЕМАТОКРИТА В ПРОЦЕССЕ ГЕМОДИАЛИЗА .....	230
К.В. Сухорученков, О.А. Александрова, Е.В. Мараева ВИРТУАЛЬНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ И ВЫРАЩИВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ.....	235
Н.С. Телицын, Н.Н. Жогаль, Г.Е. Яковлев ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ БОРА В АЛМАЗЕ ОПТИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ .....	236
И.А. Новиков, Е.Г. Тесленко, Д.А. Козодаев ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ.....	240
А.А. Фельде, С.В. Сидорова ЭЛАСТИЧНЫЙ ДАТЧИК ТЕМПЕРАТУРЫ.....	243
К. Халугарова КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДА ЗЕЛЕННОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ .....	248
С.Д. Холмес, Я.И. Давлетшин, Ю.А. Демидов ВЛИЯНИЕ ЯДРА НА СВЕРХТОНКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СПЕКТРОВ .....	252
К.Н. Чекмезов, И.А. Рябцев, А.А. Никитин, А.Б. Устинов МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИСТЕРЕЗИСА МОЩНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ МИКРОКОЛЬЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРОВ ПРИ ЗАРЯДОВОЙ БИСТАБИЛЬНОСТИ .....	253
А.Д. Чупрова СИНТЕЗ И ДИАГНОСТИКА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР .....	257
А.А. Шалаевский, Ю.А. Демидов АДСОРБЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ АСТАТА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА.....	261

Г.С. Шидаков, С.А. Хахулин, О.С. Комков ИССЛЕДОВАНИЕ ВСТРОЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В СТРУКТУРАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ.....	262
Н.О. Юркин, С.В. Сидорова ЭЛЕМЕНТ ПАМЯТИ НА ОСТРОВКОВОЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ .....	264
Д.Д. Поляков ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РИТВЕЛЬДА ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ.....	268
Е.А. Фомина, М.И. Кузьменко, Г.М. Чеботарев ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО E-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> МЕТОДОМ ПРОПИТКИ СИЛИКАГЕЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ.....	272



---

## ПЛЕРНАЯ СЕКЦИЯ

### МЕТОДЫ НАНОДИАГНОСТИКИ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

Мошников В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Данный пленарный доклад посвящен рассмотрению специальных методов на основе эффекта внутреннего трения (ВТ) для анализа процессов нанотехнологии, однородности наноматериалов, процессов деградации и др. Основное внимание уделено методикам на базе измерения температурных зависимостей ВТ по обращенного маятника.

*Ключевые слова:* принципы активной метрики, миграция жидких зон, анализ самолегирования, методики анализа процессов гидролиза, поликонденсации и синерезиса в золь-гель-технологии.

Развитие нанотехнологий и получение новых наноматериалов требует развитие новых методов нанодиагностики. В данной работе рассматриваются специальные методы на основе эффекта внутреннего трения, разработанные в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» с использованием принципов активной метрики, обеспечивающих новые возможности диагностирования.

В качестве методов измерения внутреннего трения используют информацию о затухании свободных колебаний (продольных, поперечных, крутильных, изгибных). Также известны методы, основанные на изучении резонансной кривой для вынужденных колебаний и относительного рассеяния за один период колебаний. Для исследователей, которые будут использовать метод ВТ, рекомендуем работы [1-4].

Поясним физическую сущность наблюдаемого опытным путем затухания свободных изгибных колебаний пластины на примере рассмотрения термоупругого эффекта. При изгибе равномерно нагретой тонкой пластинки из материала, расширяющегося при нагреве, растянутые участки образца охладятся, а сжатые – нагреются. Таким образом, деформирование вызовет нарушение теплового равновесия. Выравнивание температуры сопровождается необратимым переходом упругой энергии в тепловую и является одной из причин затухания колебаний. Такой процесс восстановления нарушенного равновесия называют релаксацией. Если в твердом теле одновременно протекает несколько релаксационных процессов с различным временем релаксации  $\tau_i$ , то совокупность всех времен релаксации образует так называемый релаксационный спектр. При этом, изменяя частоту вынужденных колебаний можно выделить последовательность резонансных пиков ВТ. Для целей анализа пленочных наноматериалов и технологических процессов наиболее эффективны конструкции типа обращенного маятника [5]. В таких схемах измерения деформационным воздействиям пластинчатых образцов подвергаются только поверхностные слои и тем самым реализуется возможность интегрально получать информацию о свойствах всего слоя покрытия. Разработки методов анализа физико-химических свойств фаз переменного состава и композитов – тематика научной школы, заложенной выдающимся советским физико-химиком проф. Ормонтом Б.Ф. [6].

С развитием нанотехнологий кроме влияния кинетических и термодинамических условий получения и обработки на состав и свойства материалов стало необходимым дополнительно учитывать размерные эффекты, форму наночастиц и другие факторы. В

работе [7] были предложены и применены принципы активной метрики, обеспечившие получение информации ранее считавшейся принципиально недоступной. В качестве примера приведем способ определения состава конгруэнтного плавления внутри узкой области гомогенности фаз переменного состава при высоких температурах [8,9]. Впервые этот метод физико-химического анализа (ФХА) был реализован на основе рентгеноспектрального микроанализа, но возможность получения информации по всему слою в методах ФХА на основе ВТ делает их более предпочтительными.

Кратко о сущности эффекта внутреннего трения (ВТ). ВТ в твердых телах – это свойство необратимо превращать в теплоту механическую энергию, сообщенную твердому телу в процессе его деформирования. Свойство внутреннего трения в газах и жидкостях принято называть вязкостью.

В данной-лекции мы рассмотрим:

- Физические основы метода внутреннего трения.
- Измерение температурной зависимости внутреннего трения по методике обращенного маятника.
- Принципы активной метрики
- О термомиграции жидких зон в твердом теле в градиенте температуры [10-13].
- Способ контроля особенностей возникновения неоднородностей состава полупроводниковых твердых растворов на фронте кристаллизации [14,15].
- Способ диагностики процессов, протекающих в образцах, получаемых галогенным методом. Эффект самолегирования [16-20].
- Способ жертвенного легирования и анализа укрупнения пор [21-24].
- Методики на основе ВТ для тестирования электретных структур [25-27].
- Анализ нановключений в сетчатых фрактально-перколяционных газочувствительных слоях [28,29].
- Методики анализа процессов гидролиза, поликонденсации и синерезиса в золь-гель-технологии [30,31].
- Перспективы развития методов нанодиагностики на основе ВТ, в том числе для развития технологии перовскитных систем солнечной энергетики

### Список литературы

1. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. -М.: Металлургия, 1974
2. Александров Л.Н., Зотов М.И. Внутреннее трение и дефекты в полупроводниках. Новосибирск: Наука, 1979
3. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1975.
4. Митрохин В.И. Релаксационные и резонансные методы исследования дефектов в твердых телах: Учеб. пособие. Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2004. 93 с
5. Митрохин В.И., Рембеза С.И., Ярославцев Н.П. и др. Способ определения инородных включений в твердых телах - Авторское Свидетельство СССР No 1179183, 1985
6. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников- М.: Высшая школа, 1982-528 с
7. Мошников В.А. Локальные энергетические воздействия в исследовании и получении полупроводниковых твердых растворов Диссертация на соиск. уч. ст. д.ф.-м.н. СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 1996
8. Дедегкаев Т.Г., Мокроусов Н.Е., Мошников В.А., Яськов Д.А О положении экстремальной температуры Т-х диаграммы состояния системы для Pb1-yTeу // Журнал физической химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1556-1557
9. Dedegkaev T.T., Mokrousov N.E., Moshnikov V.A., Yaskov D.A. The study of inclusions in lead-tin al-loys//Crystal Research and Technology. 1983. V. 18. № 11. С. K119-K120
10. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах- М.: Металлургия, 1971-344 с.
11. Середин Б. М. Физико-технические основы технологии силовых кремниевых приборов с использованием метода термомиграции жидких зон Диссертация на соиск. уч. ст. д.т.н. Новочеркасск, 2017

12. Дедегкаев Т.Т., Мокроусов Н.Е., Мошников В.А. Управление передвижением микровключений второй фазы в кристаллах твердых растворах теллурида свинца-теллурида олова //Известия ЛЭТИ. 1984. Вып.338. С. 64-70
13. Дедегкаев Т.Т., Лагкуев Д.Х., Мошников В.А. Об изменении однородности твердых растворах теллурида свинца-теллурида олова в условиях градиента температуры// Журнал технической физики. 1983. Т. 53. № 2. С. 404
14. Измайлов Н.В., Ильин Ю.Л., Мошников В.А. и др. Изучение однородности твердых растворов (Pb 0.9 Sn 0.1)1-YSeY методом внутреннего трения //Журнал физической химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1370-1373.
15. Измайлов Н.В., Ильин Ю.Л., Мошников В.А. и др. Изучение однородности твердых растворов (Pb 0.9 Sn 0.1)1-YSeY методом внутреннего трения //Журнал физической химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1370-1373.
16. Квестроу В. Получение халькогенидов и пниктидов при низкой температуре //В кн.: Препаративные методы в химии твердого тела / М.: Мир, 1976. С. 592-602.
17. Assenov R., Moshnikov V.A., Saunin et.al. X-Ray study of the Reaction Products in Tin Telluride Synthesized by a Low-Temperature Iodide Method // Cryst. Res. Techn. 1986. Vol. 21, № 12
18. Assenov R., Moshnikov V.A., Saunin et.al. X-Ray study of the Reaction Products in Obtained Lead Telluride by a Low-Temperature Iodide Method // Cryst. Res. Techn. 1987. Vol. 22, № 9. P. 1153-1157
19. Assenov R., Moshnikov V. A., Yaskov D. A. On the Behaviour of Iodine in PbTe and SnTe. // Phys. Stat. Sol. 1985. Vol. 88. K27-K30
20. Assenov R., Izmailov N.V., Moshnikov V.A. et.al. Investigation of acoustic attenuation in lead and tin tellurides obtained by the iodide method //Crystal Research and Technology. 1987. Т. 22. № 9. С. 1189-1193
21. Мошников В.А (ред.) Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение /Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б.-СПб.: Технолит, 2008. - 240 с.
22. Бестаев М.В., Димитров Д.Ц., Ильин А.Ю. и др. Исследование структуры поверхности слоев диоксида олова для газовых сенсоров атомно-силовой микроскопией // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 6. С. 654-657
23. Андреев Ю.Н., Бестаев М.В., Димитров Д.Ц. et.al. Методика исследований субмикровыделений в поликристаллических материалах методом внутреннего трения //Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. № 7. С. 841-843
24. Андреев Ю.Н., Даринский Б.М., Мошников В.А. и др. Внутренне трение при изменении формы малых включений// Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. № 6. С. 644-646
25. Козодаев Д.А. Электретный эффект в структурах Si-SiO<sub>2</sub> и Si-SiO<sub>2</sub> – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина). Санкт-Петербург, 2002
26. Ильин А.С., Козодаев Д.А., Митрохин В.И. и др. Внутреннее трение в электризованных структурах Si-SiO<sub>2</sub> – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> //В сб.: Твердотельная электроника и микроэлектроника. Межвузовский сборник научных трудов. Воронежский государственный технический университет. Воронеж, 2003. С. 16-20
27. Андреев Ю.Н., Даринский Б.М., Козодаев Д.А. и др. Контроль дефектов в пластинах кремния, покрытых слоем окисла методом низкочастотного внутреннего трения// В сб.: Температуроустойчивые функциональные покрытия. -Тула, 2001, ч.1, с.207-209
28. Ильин А.С., Максимов А.И., Мошников В.А., Ярославцев Н.П. Внутреннее трение в полупроводниковых тонких пленках, полученных методом золь-гель технологии // Физика и техника полупроводников- 2005. Т. 39. № 3. С. 300-304 Разработка 4-х сенсорной газовой микросистемы на подложках из пористого анодного оксида алюминия
29. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов- СПб.: ООО Техномедиа Изд-во Элмор, 2008. (2-е издание)-255с
30. Смирнова И.В., Шилова О.А., Мошников В.А. Применение наноразмерных гибридных органо-неорганических пленок в качестве источников высокотемпературной диффузии бора в монокристаллический кремний //Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2004. № 12. С. 3-9
31. Смирнова И.В., Мошников В.А., Шилова О.А. Исследование методом внутреннего трения состава и структуры стекловидных боросиликатных пленок, полученных из золей. //Нано- и микросистемная техника. 2005. № 7. С. 28-31

## ЕСТЕСТВЕННАЯ ЗВУКОИЗОБРАЗИТЕЛЬНОСТЬ В ВЫМЫШЛЕННЫХ ЯЗЫКАХ

ДАВЫДОВА В.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Работа посвящена исследованию примарной звукоизобразительной номинации на материале вымышленных языков в контексте теории фоносемантики. В результате исследования, проведенного с применением методов фоносемантического анализа и направленного психолингвистического эксперимента показано, что словообразование в вымышленных языках следует моделям и закономерностям естественного словообразования.

*Ключевые слова:* звукоизобразительность, вымышленные языки, искусственные языки, фоносемантика, примарная номинация

### **Введение**

Под звукоизобразительностью в лингвистике понимается мотивированная связь между звуковой формой слова и его значением [2], или, иначе, подобие формы слова и обозначаемого им объекта неязыковой реальности. Исследование данного феномена связано с такими базовыми философскими и лингвистическими вопросами как отображение действительности в языке, происхождение слов и, шире, происхождение языка. От первого упоминания в диалоге Платона «Кратил» и вплоть до настоящего времени, феномен изоморфности слов и обозначаемых ими объектов рассматривался в разных аспектах такими выдающимися умами своего времени как Ж.Ж.Руссо, Г. фон Лейбниц, В. фон Гумбольдт, В. Вундт, Ч. Дарвин, Л. М. Ломоносов, К. Леви-Стросс, А. А. Потебня, Р. О. Якобсон, У. Эко и другие [см. 3, 5]. В настоящее время исследования в данной области находятся на переднем крае лингвистики и входят в программу исследований таких быстро развивающихся отраслей как когнитивистика, семантика и нейролингвистика.

Во второй половине XX в. изучение звукоизобразительности привело к выделению новой области лингвистических знаний – фоносемантики. Благодаря трудам основателя данного направления С.В.Воронина и работ его учеников [1, 2, 4, 8] установлено, что совокупность звукоизобразительных слов любого языка – это сложно организованная система со своими собственными законами и составными элементами, причем данная система носит универсальный характер и обнаруживается во всех языках.

Как показали новейшие исследования [7], звукоизобразительная система языка – это «зона роста» всей лексической системы языка. Именно здесь постоянно появляются примарные слова, которые в дальнейшем пополняют основной лексический фонд. В связи с этим возникает вопрос о случайности либо закономерности примарного словообразования на современном этапе развития языка. Определяют ли установленные путем анализа звукоизобразительные модели и механизмы звуковой состав вновь возникающих слов, или их форма совершенно произвольна?

### **Материал исследования**

Перспективным материалом для исследования данного вопроса являются вымышленные языки – особый тип искусственно сконструированных языков, создаваемый

для персонажей вымышленных миров из художественных произведений. Данный тип искусственных языков разрабатывается авторами как характеристика воображаемых миров и их обитателей, поэтому их звучание изобразительно, а изобретаемые формы слов должны соответствовать невербальным образам вымышленной реальности. Данная ситуация максимально приближена к ситуации естественного словосоздания, где звукоизобразительное слово отражает объект внеязыковой реальности (а не кодирует готовое вербально выраженное лексическое значение), и, следовательно, процесс конструирования данных языков можно рассматривать как модель естественной примарной номинации.

Источником материала исследования послужили четыре вымышленных языка, созданных современными англоязычными авторами: лэпин (автор Р. Адамс), эльфийские языки (автор Дж. Р. Р. Толкиен), язык на'ви (автор П. Фроммер) и клингонский язык (автор М.Окранд) [6, 10, 12, 13, 14, 15]. Все авторские словоизобретения в данных языках являются априорными, то есть созданными как акустические образы впервые, без привлечения уже существующего языкового материала. Все языки создавались при полном отсутствии ограничивающей языковой нормы, и следовательно, авторская свобода ничем не ограничивалась.

Гипотеза исследования заключалась в том, что звукоизобразительные слова вымышленных языков изоморфны звукоизобразительным словам естественных языков и в своей мотивации и строении реализуют универсальные звукоизобразительные закономерности.

#### **Теоретические основания и методика исследования**

Теоретической и методологической основой исследования послужили труды С.В.Воронина и представителей его школы [1, 2, 8, 9, 11]. Основным постулатом данной теории является положение об универсальности звукоизобразительности как языкового явления и об изобразительном происхождении языка.

Согласно исследованиям С.В.Воронина характер связи между звуками слова и его значением имеет материальную природу и может быть объективно установлен с помощью процедур фоносемантического анализа. Гомоморфизм звукоизобразительного слова и номинируемого объекта достигается на уровне сходства артикуляторных и акустических свойств звуковой формы языкового знака и свойств денотата (обозначаемого объекта). Основной единицей в звукоизобразительной системе языка является фонотип – акустический или артикуляторный признак речевого звука, на основании которого может быть установлено сходство между формой слова и обозначаемым им объектом. Чтобы считаться звукоизобразительным, слово должно содержать хотя бы один фонотип, отражающий природу денотата.

#### **Результаты и обсуждение**

На предварительных этапах искусственная лексика вымышленных языков была исследована с применением метода фоносемантического анализа. При этом были выявлены звуко-смысловые ассоциации, установленные исследователями для звукоизобразительного словообразования в естественных языках. Звукоизобразительно мотивированная лексика оказалась представлена в словарном составе всех исследованных языков, при этом она обнаруживает системную организацию, отдельные элементы которой соответствуют основным классам и типам звукоизобразительной таксономии естественных языков [см. 8, 9].

Также было установлено, что базовые элементы построения вымышленных слов – фонотипы – используются авторами-конструкторами языков в соответствии с их функциями, описанными для естественных языков. В целом, можно сделать вывод о том, что лексика вымышленных языков демонстрирует универсальные черты, характерные для звукоизобразительной лексики естественных языков. Особенно впечатляет полученный результат, если принять во внимание, что авторы не стремились копировать известные им естественные языки и не были ограничены никакими языковыми нормами.

В целях верификации выводов исследования был проведен психолингвистический эксперимент по методике направленных ассоциаций, где респондентами были носители русского и английского языков. Вопрос был поставлен так: смогут ли испытуемые в ходе эксперимента распознавать значение вымышленного слова, задуманное автором, на основании его звуковой формы? В качестве стимулов были использованы слова из исследованного материала. К каждому стимулу предлагалось три толкования, одно из которых являлось авторским переводом. Стимулы предъявлялись только в аудиозаписи, в результате чего респонденты могли ориентироваться только на слух. Проверка полученных результатов проводилась с помощью критерия  $\chi^2$ .

В ходе эксперимента подтвердилась способность испытуемых успешно распознавать значения звукоизобразительных слов, причем реакции испытуемых-носителей русского и английского языков на предложенные слова-стимулы оказались одинаковыми. Сходство в распределении ответов респондентов показано в таблице:

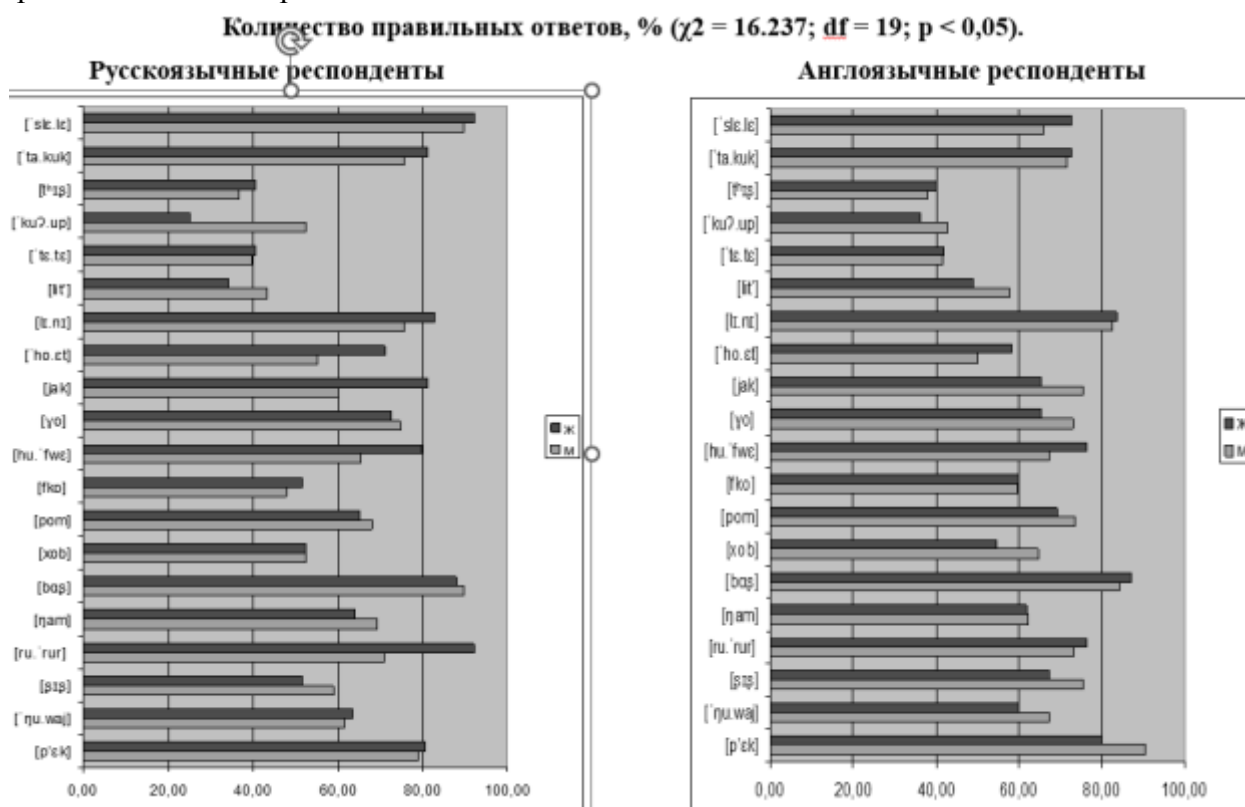


Рис. 1. Восприятие вымышленных слов англоязычными и русскоязычными респондентами

### **Заключение**

Результаты исследования позволяют утверждать, что авторы вымышленных языков в своих словоизобретениях реализовали универсальные фоносемантические законы языка. Это свидетельствует о продуктивности механизмов звукоизобразительного примарного словопорождения для современных языков. Возможность классификации искусственно сконструированных слов, их разложимость на фонотипы, а также возможность опознавания задуманного автором значения на основе звуковой формы, свидетельствует о том, что на современном этапе развития языка человек чувствителен к звукоизобразительным аспектам речевых звуков, может мыслить параметрами звукоизобразительных моделей и использовать их для создания новых звукоизобразительных слов.

### **Список литературы**

1. Воронин, С.В. Английские ономатопы: фоносемантическая классификация / С.В. Воронин. – СПб.: Изд-во Ин-та иностр. языков, 2004. – 192 с.
2. Воронин, С.В. Основы фоносемантики / С.В. Воронин. – М.: ЛЕНАНД, 2006. – 2-е изд. – 239 с.
3. Михалёв, А.Б. Фоносемантика: от античности до современности / А.Б. Михалёв // Вестник ПГЛУ. – 2012. – №1. – С. 92–96.
4. Фоносемантика: Опыт междисциплинарного исследования. Монография / Флакман М.А., Ткачева Л.О., Седёлкина Ю.Г., Лавицкая Ю.В., и др. / отв. ред. Н.К. Алимova. М.: Мир науки, 2022 // Сетевое издание. Дата обращения 08.02.2023. URL: <https://izdmn.com/PDF/69MNNPM22.pdf>.
5. Шляхова, С.С. Тень смысла в звуке: введение в русскую фоносемантику: учебное пособие / С.С. Шляхова. – Пермь: ПГПУ, 2003. – 217 с.
6. Adams, R. (2005). *Watership Down* / R. Adams. New York: Scribner.
7. Flaksman, M.A. Iconic treadmill hypothesis. The reasons behind continuous onomatopoeic coinage (summary) / M.A. Flaksman // *Dimensions of Iconicity*, by Bauer, Matthias, Angelika Zirker, Olga Fischer and Christina Ljungberg (eds.) [ILL 15]. – Amsterdam; Philadelphia: John Benjamins Publishing Company, 2017. – P. 15–38.
8. Flaksman, M.A. Stanislav Voronin's Universal Classification of Onomatopoeic Words (Part 1) / M.A. Flaksman // *Discourse*. – 2020b. – Vol.6. – №4. – P. 132–149.
9. Flaksman, M.A. Stanislav Voronin's Universal Classification of Onomatopoeic Words: A Critical Approach (Part 2) / M.A. Flaksman // *Discourse*. – 2021. – Vol.7. – №1. – P. 92–102.
10. Frommer, P. Na'vi / *English Dictionary*: last update by Titstewan. URL: <https://learnnavi.org/navi-vocabulary> (accessed May 26, 2022).
11. Klimova, S.V. Etymological analysis of iconic word groups: different approaches / *Anglistics of the XXI century*, vol.2 Phonosemantics: in commemoration of Professor Dr. Stanislav Voronin's 80th anniversary. St. Petersburg state univ., ed by M.A. Flaksman, O.I. Brodovich. – St. Petersburg, 2016. – P. 61–65.
12. Okrand M. (1992) *The Klingon Dictionary*, 2nd ed. New York: Simon & Schuster.
13. Tolkien, J.R.R. (1937). *The Hobbit*. London: George Allen & Unwin.
14. Tolkien, J.R.R. (2009) *The Lord of the Rings (50th Anniversary Edition)*. E-reader version. NY: HarperCollins ebooks.
15. Tolkien, J.R.R., Tolkien Ch. (1999). *The Silmarillion*. London: Allen HarperCollins, 1999.

---

## СЕКЦИЯ ЭЛЕКТРОНИКА И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

### СИНТЕЗ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ СИСТЕМЫ ОКСИД КАЛЬЦИЯ – ДИОКСИД КРЕМ- НИЯ – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ

АВВАКУМОВ Т.В., ВЕРЕНИЦИН А.И., КИРИЛЛОВА С.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Получены порошки на основе цирконата кальция и силикатов кальция со сложной иерархически организованной пористой структурой методом глицин-нитратного синтеза. Материалы перспективны в качестве сорбентов, катализаторов и носителей катализатора, при создании функциональной керамики на основе исследуемой системы.

*Ключевые слова:* силикат кальция, цирконат кальция, глицин-нитратный синтез, иерархически организованная пористая структура

Проблема получения и применения силикатов и гидросиликатов кальция привлекает все больше внимания в связи с возрастанием масштабов использования природных и синтетических силикатных материалов в различных отраслях промышленности, техники и науки [1]. Синтетические силикаты кальция, в отличие от природных, более однородны по составу и строению, содержат меньше примесей, характеризуются мелкокристаллическим строением частиц, имеющих размер вплоть до нескольких нанометров.

Цирконат кальция ( $\text{CaZrO}_3$ ) обладает рядом уникальных химических и физических свойств. Вследствие высокой температуры плавления, химической стабильности, относительно небольшой плотности и хороших диэлектрических свойств  $\text{CaZrO}_3$  широко используется в качестве электроизоляционных и термобарьерных материалов, сенсоров кислорода для высокотемпературных расплавов. Нанокристаллические порошки цирконата кальция являются основой для создания новых катализаторов. Кроме того это соединение проявляет свойства ионных проводников (имеет комбинированную ионно-электронную проводимость  $p$ -типа) и может быть использовано в качестве твердых электролитов с протонной проводимостью в устройствах водородной энергетики. Цирконат кальция до  $1500^\circ\text{C}$  не взаимодействует с такими оксидами, как  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поэтому его включают в состав многих огнеупорных материалов. В ряде случаев им можно заменить стабилизированный диоксид циркония. Цирконат кальция, легированный катионами европия и магния или тербия и магния, проявляет интенсивную трехцветную люминесценцию.

Сочетание силикатов и цирконатов может обеспечить новые технологические и функциональные преимущества материалам на основе этих соединений. В связи с этим актуально получение новых данных о фазообразовании в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  в нанодисперсном состоянии, отработка технологии материалов с высокой удельной поверхностью, перспективных в качестве сорбентов, катализаторов и носителей катализатора, и создание функциональной керамики на основе исследуемой системы.

Состав, структура, свойства наночастиц и материалов на их основе во многом зависят от того, из каких исходных материалов, каким путем и при каких условиях они получены. Одним из перспективных методов направленного синтеза наноструктурированных оксидных материалов является метод формирования наночастиц в волне горения и, в



частности, глицин-нитратный синтез. Этот способ позволяет получать наноразмерные оксидные частицы как с аморфной, так и с кристаллической структурой. Высокая скорость протекания процесса, сопровождающегося выделением газообразных веществ, препятствует спеканию и перекристаллизации, и тем самым обеспечивает высокую дисперсность продукта.

Условия глицин-нитратного синтеза позволяют получить ультрадисперсные порошки цирконата кальция, однако необходимо отслеживать наличие оксида кальция, карбоната кальция, гидрокарбоната кальция в получаемых материалах [2]. Использование глицин-нитратного синтеза для получения силикатов кальция ограничено и затруднено введением и распределением кремнийсодержащей составляющей в реакционном пространстве, а также много вопросов возникает при создании изотермической зоны на начальном этапе синтеза. В этом случае компиляция условий глицин-нитратного синтеза и термической обработки на воздухе несмотря на усложнение процедуры синтеза позволяет обеспечить высокую дисперсность и однородность продукта [1].

В качестве исходных реактивов использовали цирконил азотнокислый 2-водный, нитрат кальция 4-водный, аэросил (А-300), глицин. В работе варьировали следующие параметры: соотношение исходных реагентов, включая соотношение топливо : нитрат и условия термообработки (способ нагрева, температура).

Выполнен физико-химический анализ ультрадисперсных продуктов горения и образцов, полученных при последующей термической обработке. Элементный состав и морфологические особенности порошкообразных проб образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH, оснащенный микрозондовой системой Oxford Instruments PentaFET X-Act, а также на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570, оснащенный системой микроанализа Bruker Quantax 200.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Corporation SmartLab 3, а также рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Н ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match (порошковая база данных ICDD PDF-2), комплекса программного обеспечения Rigaku SmartLab Studio II и базы данных кристаллических структур COD (Crystallography Open Database). На основании анализа данных об уширении рентгеновских дифракционных пиков был рассчитан средний размер кристаллитов.

На рисунках 1 и 2 представлены данные РФА, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ/РСМА) материалов на основе системы  $\text{CaO-ZrO}_2$ , на рисунках 3 и 4 приведены данные для образца, отвечающего стехиометрии  $\text{CaSiO}_3$ , полученного методом глицин-нитратного синтеза при  $900^\circ\text{C}$ .

В условиях глицин-нитратного синтеза при отклонении от стехиометрии  $\text{CaZrO}_3$  в сторону большего содержания  $\text{CaO}$  в значимом количестве формируется  $\text{CaCO}_3$ . В зависимости от соотношения «топливо/нитраты металлов» наблюдается характерное изменение параметров микро- и наноструктуры порошков. При  $\text{Gly} = 0.75, 1.0, 1.25$  основная фаза цирконат кальция, при  $\text{Gly} = 0.5$  образуется, по-видимому, твердый раствор на основе  $t\text{-ZrO}_2$ . При  $\text{Gly} = 1.5$  наряду с основной фазой цирконата кальция происходит формирование значительного количества твердого раствора на основе тетрагональной модификации диоксида циркония.

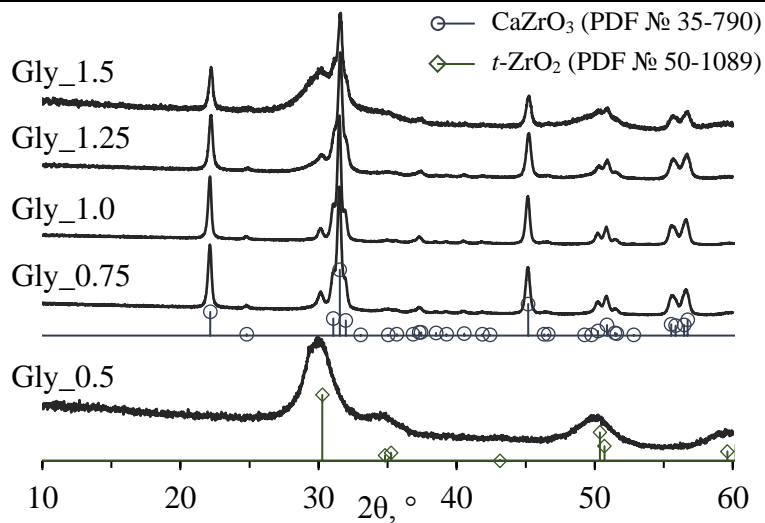


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов состава на соединение  $\text{CaZrO}_3$  в зависимости от количества топлива (Gly = 1.0 соответствует количеству глицина на стехиометрию реакции горения до продуктов полного сгорания; 0.5, 0.75 от стехиометрического соотношения и сверх – 1.25, 1.5)

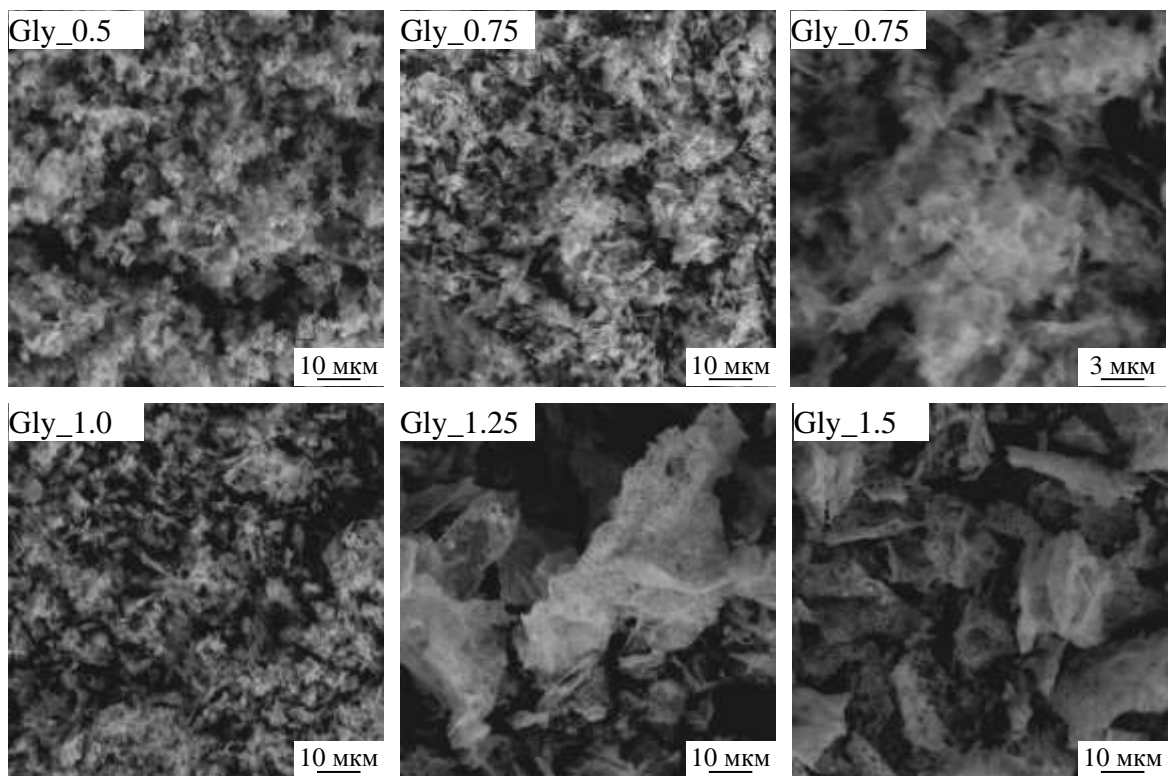


Рис. 2. Микрофотографии образцов состава на соединение  $\text{CaZrO}_3$  в зависимости от количества топлива (Gly = 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5)

Обнаружено, что независимо от соотношения  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  первоначально образуется соединение  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Формирование волластонита возможно только при соотношении компонентов  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$  по реакции  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ . В остальных случаях  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  является наиболее устойчивой химической формой. Не прореагировавший на стадиях горения и обжига  $\text{SiO}_2$  находится в рентгеноаморфном состоянии.

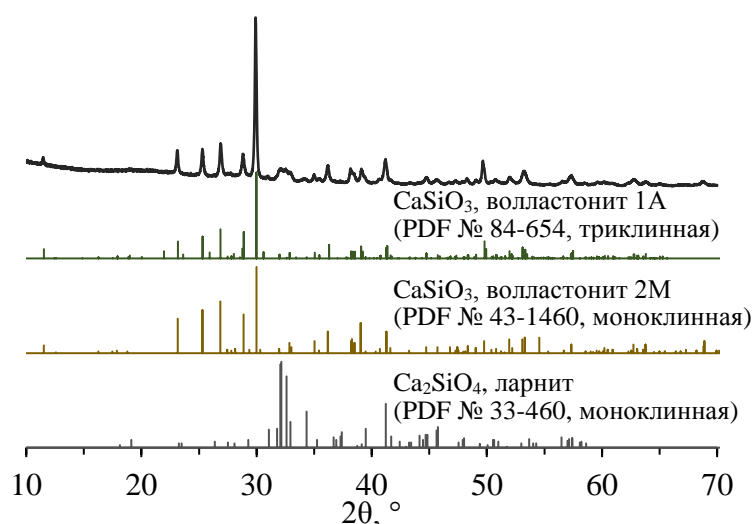


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца #CaSiO<sub>3</sub>\_Gly\_1\_TO\_900°C\_1h

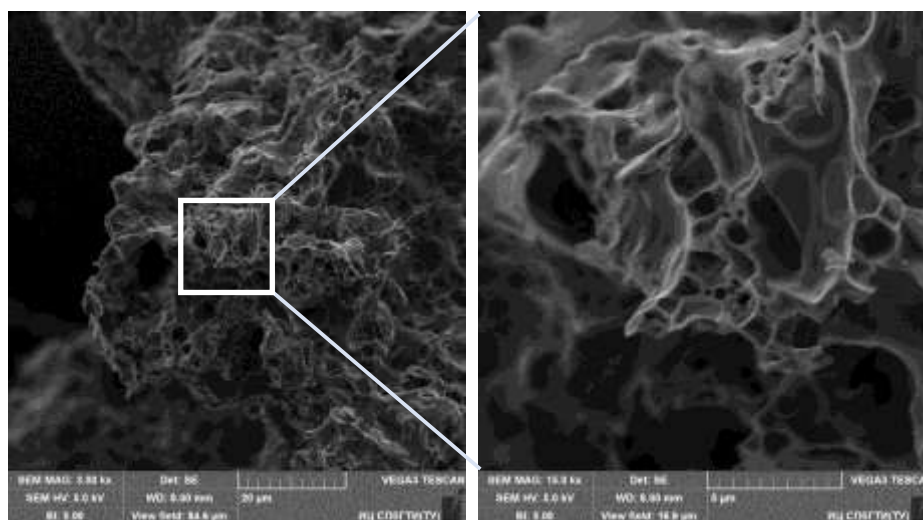


Рис. 4. Микрофотографии образца #CaSiO<sub>3</sub>\_Gly\_1\_TO\_900°C\_1h

Следует отметить, что для образца, отвечающего стехиометрии  $\text{CaSiO}_3$ , полученного методом глицин-нитратного синтеза при  $900^\circ\text{C}$  основная фаза – силикат кальция, волластонит, однако отличить триклинную и моноклинную модификации этой фазы методом рентгеновской дифракции крайне сложно. Все полученные методом горения образцы имеют сложную иерархически организованную пористую структуру, отличающуюся масштабом и дисперсией пор в зависимости от условий синтеза. Продукты горения в случае цирконата кальция имеют больше острых кромок в пористом каркасе, каркасы на основе силикатов кальция в основном имеют округлую форму.

### Список литературы

1. Вереницин А.И., Кириллова С.А., Альмяшев В.И. Влияние наноразмерной добавки на основе системы CaO–SiO<sub>2</sub> на прочностные свойства портландцементного камня // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 7. С. 309–316.
2. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Ermakova L.V. Synthesis of Submicron CaZrO<sub>3</sub> in Combustion Reactions // Physics of Atomic Nuclei. 2015. V. 78, No. 12. P. 1382–1388.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫРАБОТКИ МОЩНОСТИ КОНЦЕНТРАТОРНОГО СОЛНЕЧНОГО МОДУЛЯ С КПД СВЫШЕ 30% НА ОСНОВЕ ЛИНЗЫ ФРЕНЕЛЯ И МНОГОПЕРЕХОДНОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА АЗВ5

АЛЕКСАНДРОВ В.В.<sup>1</sup>, АНДРЕЕВА А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

**Аннотация.** Высокоперспективным направлением совершенствования технологии концентраторных фотоэлектрических систем, применяемых для сокращения затрат в полупроводниковых материалах пропорционально кратности концентрации солнечного излучения на поверхность солнечного элемента, является теоретическое моделирование параметров концентраторных модулей и сравнение теоретических результатов с измерениями лабораторных прототипов. Главной целью этой работы является разработка теоретической базы для моделирования выработки мощности концентраторного солнечного модуля на основе линзы Френеля и многопереходного солнечного элемента. Эта теоретическая модель будет использоваться при установке КФЭМ на местности, так как точные рассчитанные теоретические характеристики модуля способствует наиболее эффективному и рациональному применению потенциала каскадных ФЭП и модулей на основе концентраторов в различных климатических и географических условиях.

**Ключевые слова:** линза Френеля, многопереходный СЭ, концентраторный фотоэлектрический модуль, выходные энергетические характеристики.

Высокоперспективной отраслью среди альтернативных источников энергии является солнечная энергетика, то есть преобразование солнечного излучения (СИ) в энергию электричества на основе фотоэлектрического эффекта. В элементах, преобразующих солнечную энергию, используется свойство полупроводниковых материалов, а именно выбивание электрона с внешней орбитали атома под воздействием квантов света, попадающих на плоскость полупроводника, например, на кремний.

Для увеличения масштабов поглощения требуемой энергии применяются более про-рывные каскадные солнечные элементы (СЭ), состоящие из нескольких (3-6) фоточувствительных р-п-переходов. Они эффективнее используют СИ, так как каждый каскад со своей шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) отвечает за определенный спектр, что приводит к увеличению коэффициента полезного действия (КПД) и снижению внутренних потерь энергии.

Теоретическая модель для расчета прямого нормального и диффузного горизонтального спектрального излучения на поверхность Земли для условия безоблачного неба и с учетом наличия наклонной принимающей поверхности базировалась на следующих положениях:

Прямое излучение на поверхность, перпендикулярную направлению Солнца на уровне Земли для определенной длины волны  $\lambda$  определяется выражением:

$$I_{d\lambda} = H_{o\lambda} D T_{r\lambda} T_{a\lambda} T_{w\lambda} T_{o\lambda} T_{u\lambda}, \quad (1)$$

- $H_{0\lambda}$  - это внеземное излучение на среднем расстоянии Земля-Солнце для длины волны  $\lambda$ ;
- $D$  - поправочный коэффициент для расстояния Земля-Солнце;
- $T_{g\lambda}$ ,  $T_{a\lambda}$ ,  $T_{w\lambda}$ ,  $T_{o\lambda}$  и  $T_{u\lambda}$  - функции поглощения атмосферы на длине волны  $\lambda$  для молекулярного (рэлеевского) рассеяния, затухания аэрозолями, поглощения водяного пара, озона и однородно смешанного газа, соответственно.

Прямая освещенность, измеряемая в Вт/м<sup>2</sup>, получается путем умножения уравнения (1) на  $\cos(Z)$ , где  $Z$  - зенитный угол Солнца. В результате выводится генерируемая каскадным СЭ сила тока [1,2].

На прямую освещенность влияет такая величина как атмосферная масса, определяющая динамику изменения интенсивности света при прохождении через атмосферу и поглощении различных молекул с рассеиванием на воздушных частицах. Определяется АМ как показатель длины пути падающей интенсивности СИ в атмосфере Земли, равный  $1/\sin h$ , где  $h$  - высота видимого положения Солнца над горизонтом.

Используемая теоретическая модель для расчета выходных характеристик модуля опиралась на программу SMARTS2, “Программу для расчета профиля радиальной линзы Френеля с переменным размером микропризм и оптимизированным распределением фототока в фокальном пятне” за авторством Садчикова Н.А., а также на метеорологические данные, предоставленные ФГБУ «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды».

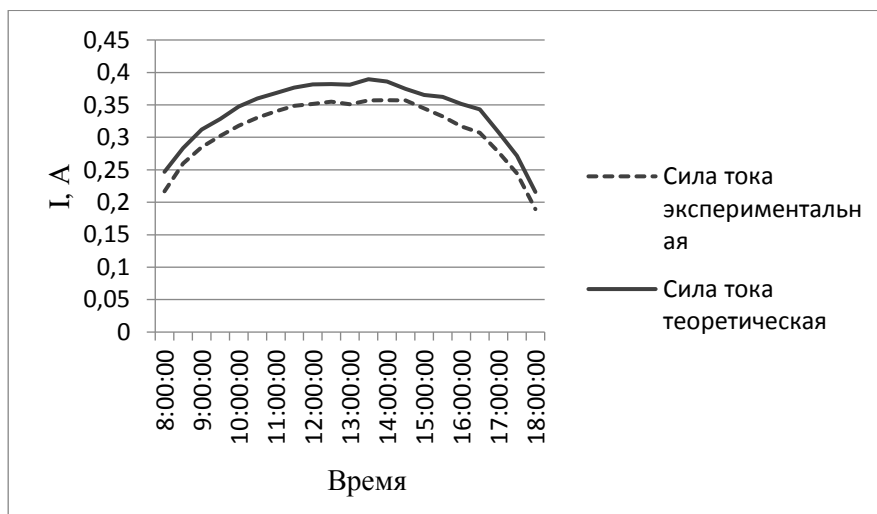


Рис. 1. Зависимость сгенерированной силы тока от времени.

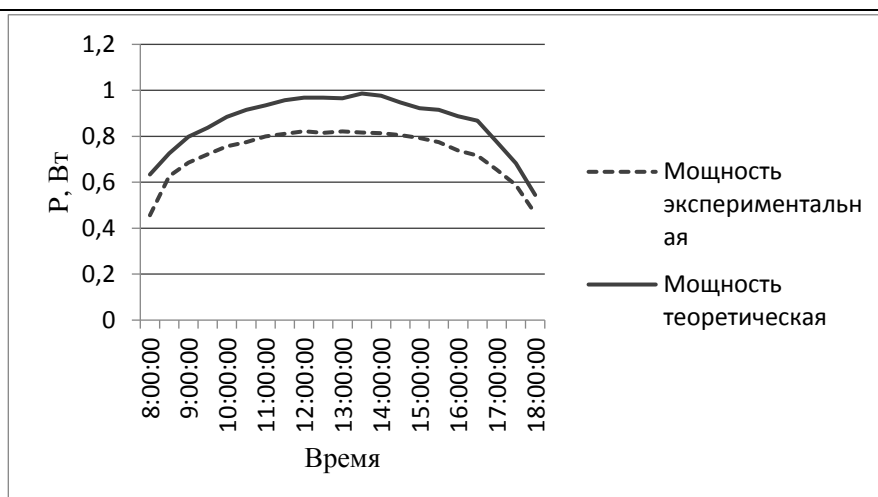


Рис. 2. Зависимость мощности от времени.

Используемый в экспериментах модуль включает в себя линзу Френеля размером 60 х 60 мм, с фокусным расстоянием 105 мм СЭ InGaP/GaAs/Ge размером 3 х 3 мм – геометрическая концентрация 400 Солнц. Каскадный элемент на основе InGaP/InGaAs/Ge типа 3С44-3х3мм<sup>2</sup> с 3 р-п переходами находится на электрощите и поглощает СИ в фокусе линзы. Основным элементом при создании передней поверхности линзы Френеля и силовой панели послужило силикатное стекло, которое является механической защитой не только для электрощита, но и для СЭ в электрогенерирующей платы. СЭ установлен в специальной выемке металлических теплоотводящих оснований (ТО) с шагом 60 мм, определенным как расстояние между центрами фокальных пятен СИ. Также модуль оборудован алюмооксидной теплоотводящей платой на алюминиевом теплоотводящем основании для предотвращения разрушения кристаллической структуры каскадного СЭ [3].

Система управления ориентацией установки включает в себя модуль часов реального времени, датчики точного слежения за Солнцем и исполнительное устройство с датчиками углового положения конструкции модуля. Система мониторинга фотоэлектрических характеристик модулей построена на базе электронного регистратора, который измеряет фотоэлектрические параметры модулей и накапливает базу собранных данных о значениях выработанной электроэнергии, о температуре воздуха на поверхности модулей, температуре окружающей среды и уровне солнечной инсоляции. Ориентация фотоприемной поверхности модулей по нормали к Солнцу осуществляется системой управления трекера по сигналу с фотоэлектрического датчика системы слежения за Солнцем [4-6].

Также, наряду с КФЭМ, использовался изотопический спектральный датчик BlackPhoton, измеряющий спектральный состав концентрированной иррадиации и выходные энергетические параметры отдельного р-п перехода каскадного элемента. Датчик включает в себя верхнюю ячейку с соответствующим изотипом решетки ( $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ ), среднюю ячейкой ( $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ ) и нижнюю ячейку (Ge). Все три ячейки загерметизированы в непроницаемых корпусах с пропускным окном, необходимым для проникновения только прямого СИ. Также в датчике есть коллиматор с углом обзора  $\pm 2.5^\circ$  и выше для исключения рассеянного излучения. Датчики BlackPhoton были предварительно откалиброваны в соответствии с AM1.5D ASTM G173 со спектром при 1000 Вт/м<sup>2</sup> [7].

Основным типом измерений при проведении испытаний являлось измерение ВАХ в натуральных и лабораторных условиях (с использованием имитатора солнечного излучения) с

оценкой получаемых фотоэлектрических параметров, в их числе сила тока, напряжение, интенсивность падающего излучения на единичную площадь и вырабатываемая мощность.

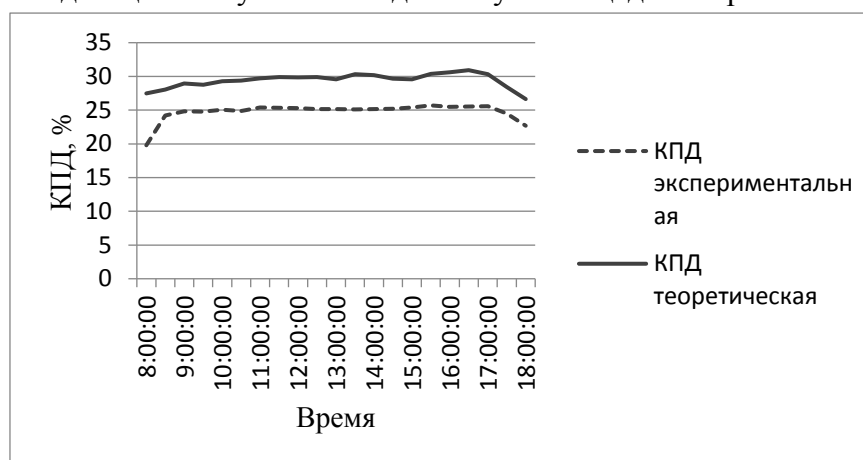


Рис. 3. Зависимость КПД модуля от времени.

В ходе проведенной работы была выведена теоретическая модель, описывающая динамику изменения генерируемой силы тока и мощности КФЭМ в зависимости от времени суток, траектории Солнца по небосклону, прямого СИ, достигающего фотопринимающей поверхности КФЭМ. Выявлена погрешность в значениях мощности в размере порядка 9.27%. Обусловлена она, прежде всего, погрешностями при сборке модуля, несовершенствами во внутреннем устройстве СЭ и линзы Френеля, а также перекошенным спектром в утреннее и вечернее время. В дальнейшем, при проведении дополнительных аппроксимирующих алгоритмов, итоговый результат достигнет еще большей точности в сравнении с реальными данными натуральных испытаний. Это связано с учетом в зависимостях прямого нормального горизонтального спектрального излучения от времени всех факторов, связанных с атмосферой и поглощением на различных частицах и ведущих, по итогу, к изменению генерируемой мощности КФЭМ. Также стоит учитывать фактор изменения положения наклонной принимающей поверхности модуля, температурных колебаний выходных энергетических характеристик солнечного каскадного элемента в зависимости от климатических особенностей местности, на которой проводятся испытания.

Выводы:

- 1) Минимальное значение воздушной массы АМ за период исследования равно 1,791 в 12:30;
- 2) Рассчитанная теоретически мощность модуля в среднем отличается от практически выработанной на 9.27%;
- 3) Максимальное значение КПД, рассчитанное для КФЭМ, равно 30.33%, измеренное в натуральных испытаниях – 25.7%;
- 4) Теоретическая модель, рассматриваемая в работе, показала, что фотогенерируемая сила тока и мощность КФЭМ близки по значениям с показателями выходных энергетических характеристик натуральных испытаний и, следовательно, эта модель может быть успешно использована на практике при установке модулей в разных климатических и географических условиях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда в соответствии с соглашением № 22-29-20190 от 23.03.2022, а также за счет гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением № 30/2022 от 14.04.2022.

#### Список литературы

1. Bird, R. and Riordan, C. 1984. Simple Solar Spectral Model for Direct and Diffuse Irradiance on Horizontal and Tilted Planes at the Earth's Surface for Cloudless Atmospheres. Solar Energy Research Institute, Colorado.
2. F. Dimroth, T. Kramer, J. Bauerschmidt, G. Siefert, T. Schulte, M. Springer, S. W. Glunz. III-V multijunction solar cells for concentrator photovoltaics // *physica status solidi (RRL)* – Rapid Research Letters, 2013. Vol. 7, Issue 10. P. 815-819.
3. Azur Space Enabling Technology [Электронный ресурс]. URL: <http://www.azurspace.com/index.php/en/> (дата обращения: 20.04.23).
4. Eds. Luque A., Andreev V. Concentrator Photovoltaics. Springer Ser. in Optical Sciences. 2007. V. 130. 346 p.
5. Андреев В.М., Давидюк Н.Ю., Малевский Д.А., Паньчак А.Н., Румянцев В.Д., Садчиков Н.А., Чекалин А.В., Luque A. // *ЖТФ*. 2014. Т. 84. В. 11. С. 72-79.
6. Д. А. Малевский, П. В. Покровский, В. Р. Ларионов, А. В. Малевская, В. М. Андреев, Система контроля точности слежения за Солнцем концентраторных фотоэнергоустановок, Письма в ЖТФ, 2020, том 46, выпуск 11, 11–13.
7. Muller, Matthew & Marion, Bill & Kurtz, Sarah & Ghosal, Kanchan & Burroughs, Scott & Libby, Cara & Enbar, Nadav. (2016). A side-by-side comparison of CPV module and system performance: CPV Module and System Performance Comparison. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 24. 940-954. 10.1002/pip.2736.

## КОМБИНИРОВАННАЯ РАДИАЛЬНАЯ ЛИНЗА ФРЕНЕЛЯ ДЛЯ НАЗЕМНЫХ КОНЦЕНТРАТОРНЫХ МОДУЛЕЙ

АЛЕКСАНДРОВА М.Д.<sup>1</sup>, САДЧИКОВ Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

<sup>2</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

**Аннотация.** Для стандартной ЛФ характерно формирование пятна сконцентрированного излучения с перепадом освещенности от центра к краю. Такой перепад приводит к высокой локальной плотности фототока, генерируемого р-п переходом в центре СЭ (СЭ) и к повышению потерь мощности на внутреннем сопротивлении всех субэлементов. Перераспределение световой энергии более равномерно по поверхности многопереходного СЭ решается посредством модификации френелевского профиля, чтобы перенаправить часть энергии, концентрируемой частью внутренних микропризм линзы, из центра фокуса в периферийную область пятна. В результате в центре фокального пятна снижается локальный коэффициент концентрации, а распределение освещенности становится в целом более равномерным.

**Ключевые слова:** линза Френеля, многопереходный СЭ, хроматическая аберрация, распределение локальной концентрации.

Линза Френеля (ЛФ) любого типа строит изображение солнечного диска на поверхности СЭ. Главным качеством ЛФ как концентратора солнечной энергии является оптико-энергетическая характеристика. Алгоритм расчета параметров полной ЛФ основан на алгоритме расчета прохождения лучей через единичную микропризму, при этом промежуточные результаты расчетов распределения солнечного излучения (СИ) на поверхности СЭ от каждой микропризмы объединяются в распределение СИ от полной ЛФ [1-5].

Для расчета оптико-энергетических характеристик (ОЭХ) ЛФ использован метод трассировки лучей. Метод основан на прослеживании хода множества лучей от источника излучения через концентрирующую систему к приемнику (СЭ). При расчете прохождения солнечной энергии учитывается также хроматическая аберрация, возникающая из-за дисперсии показателя преломления силиконового компаунда, являющаяся главным фактором размытия пятна сконцентрированного излучения в фокальной плоскости на поверхности СЭ. При прохождении лучей через микропризмы ЛФ на поверхности СЭ формируется спектрально и пространственно - неоднородное распределение солнечной энергии.



Важно отметить, что ЛФ в концентраторных модулях работает в паре с многопереходным СЭ, например, СЭ с тремя р-п-переходами InGaP/GaAs/Ge, обладающим спектральной чувствительностью в диапазоне 300-1800нм, содержащим три спектральных поддиапазона. Поэтому вторым этапом расчета профиля ЛФ является расчет пространственного распределения плотности фототока на поверхности СЭ где ОЭХ (профиль распределения солнечной энергии в фокальном пятне) используются в качестве входных данных. В СЭ с тремя р-п-переходами InGaP/GaAs/Ge, фоточувствительные слои (субэлементы) соединены последовательно, при этом плотность фототока каждого субэлемента не равны друг другу. Величины плотности фототока  $J$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$  - InGaP=15.56, GaAs=14.91, и Ge=18.16. Субэлемент с наименьшим фототоком ограничивает фототок всего элемента.

Для оценки влияния уровней концентрации солнечной энергии на фотоэлектрические параметры солнечного элемента размером 3x3мм были проведены измерения зависимости фототока, напряжения и мощности солнечного элемента с тремя р-п-переходами InGaP/GaAs/Ge при концентрации солнечной энергии в пределах от 10 до 4000 кратного уровня световой мощности. В качестве измерительного оборудования был использован импульсный имитатор солнечного излучения, позволяющий проводить измерения фотоэлектрических параметров солнечных элементов при спектре излучения AM1.5. Измерения показали, что величина максимального КПД фотопреобразования такого солнечного элемента (свыше 42%) достигается в диапазоне концентрации солнечного излучения 350-900 крат. При уровне концентрации свыше 1500 крат КПД падает до 40%, при уровне концентрации свыше 2000 крат – до 38% (Рис.1).

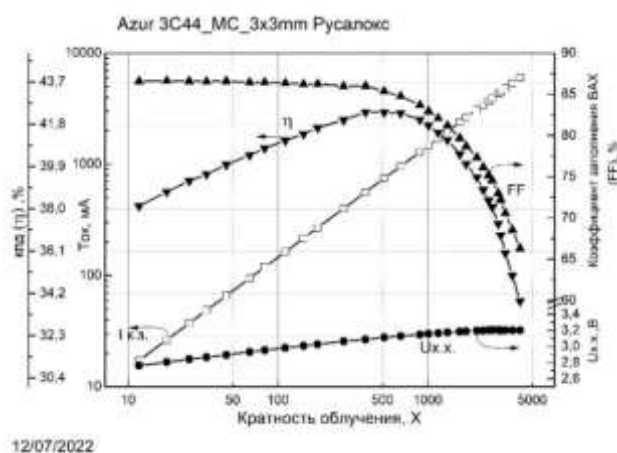


Рис. 1. Зависимость фотоэлектрических параметров солнечного элемента InGaP/GaAs/Ge от уровня концентрации солнечной энергии.

Главной причиной снижения КПД солнечного элемента при высоких уровнях концентрации солнечного излучения являются резистивные потери, резко возрастающие при увеличении плотности солнечного излучения, падающего на поверхность солнечного элемента. Вторым фактором, ограничивающим КПД солнечного элемента, работающего в паре с линзой Френеля, является спектральная и пространственная неоднородность солнечного излучения в фокальном пятне линзы Френеля.

В связи с этим, была предложена к разработке комбинированная линза Френеля с переменным шагом профиля, с целью поисков подходов к уменьшению пространственной и спектральной неоднородностей мощности концентрированного солнечного излучения в фокальном пятне, формируемом линзой Френеля на поверхности многопереходного солнечного элемента [6-8].

При расчете классической линзы Френеля с размером 60x60мм, шагом профиля Френеля 0.25мм и фокусным расстоянием 105мм для использования с солнечным элементом размером 3x3мм (геометрическая концентрация 400 крат) был проведен анализ вклада оптико-энергетических характеристик центральной зоны линзы Френеля в формирование общего распределения солнечного излучения на поверхности солнечного элемента. Величина пиковой концентрации солнечного излучения в центре фокального пятна составила 2550 крат, а величины плотности фототока в центре пятна составили 516 мА/кв.мм для GaAs субэлемента, 505 мА/кв.мм для Ge субэлемента, 462 мА/кв.мм для InGaP субэлемента (Рис.2). Разница между максимальной и минимальной величиной пикового значения фототока равна 54 мА/кв.мм. Диаметр (размер) светового пятна с коэффициентом перехвата 90% для полной классической линзы Френеля равен 1.91мм. Установлено, что для центральной зоны линзы Френеля (20x20мм) размер светового пятна равен 0.95мм при коэффициенте перехвата 90%. Это объясняется тем, что для центральных микропризм угол преломляющей поверхности относительно плоскости входной апертуры минимален, что приводит к минимальному размытию пятна из-за хроматической аберрации и углового размера солнечного диска. Самым очевидным шагом по уменьшению пиковой концентрации солнечного излучения методом размытия фокального пятна является увеличение шага профиля Френеля в центральной зоне линзы Френеля – увеличение поперечного размера микропризмы. Расчет оптико-энергетических характеристик комбинированной линзы Френеля ведется для каждой микропризмы. При этом в качестве главного критерия алгоритма формирования параметров комбинированной линзы Френеля был введен размер фокального пятна для каждой микропризмы. При фиксированном фокусном расстоянии поперечный размер микропризмы увеличивается до тех пор, пока радиус пятна от каждой микропризмы с коэффициентом перехвата 90% не будет равен радиусу пятна для полной классической линзы Френеля с таким же коэффициентом перехвата. При этом фокусное расстояние для каждой микропризмы остается равным расчётному для классической линзы Френеля – 105мм. Программа расчета такой линзы сформировала профиль комбинированной линзы Френеля, где поперечный размер микропризм в центральной зоне линзы Френеля равен 1.6мм и уменьшается к краю линзы до 0.4мм. Полученное распределение солнечного излучения в фокальном пятне затем используется для расчета плотности фототока. В результате значение пиковой концентрации солнечного излучения в центре пятна комбинированной линзы Френеля составило 1750 крат, а значения пиковой плотности фототока в центре составили 380 мА/кв.мм для GaAs субэлемента, 355 мА/кв.мм для Ge субэлемента, 365 мА/кв.мм для InGaP субэлемента (Рис.3). Разница между максимальной и минимальной величиной пикового значения плотности фототока равна 25 мА/кв.мм. Расчетная программа в качестве результата выдает графики распределения плотности фототока на поверхности солнечного пятна в любой точке поверхности солнечного элемента для всех вышеупомянутых случаев. Таким образом, характер распределения и численные значения плотности фототока (и их отличие друг от друга) для трех спектральных поддиапазонов установлены как количественные критерии для определения пространственной и спектральной неравномерности излучения, формируемого линзами Френеля двух типов.

Значение плотности фототока для комбинированной линзы Френеля в 1.3 раза меньше чем соответствующая величина для классической линзы Френеля при геометрической концентрации 400 крат. При этом диаметр светового пятна с коэффициентом перехвата 90% для комбинированной линзы составил 2.39мм, что обеспечивает достаточный запас для

смещения положения солнечного пятна вдоль поверхности солнечного элемента для концентраторных модулей, установленных на систему слежения за Солнцем.

Дальнейшее снижение пиковых значений концентрации солнечного излучения и плотности фототока возможно при более сложном алгоритме изменений параметров микропризмы в составе комбинированной линзы Френеля и уменьшении значений геометрической концентрации солнечного излучения на величины менее 400 крат.

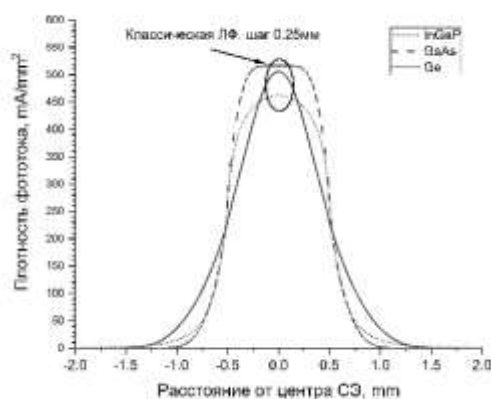


Рис. 2. Распределение плотности фототока для классической ЛФ на поверхности СЭ

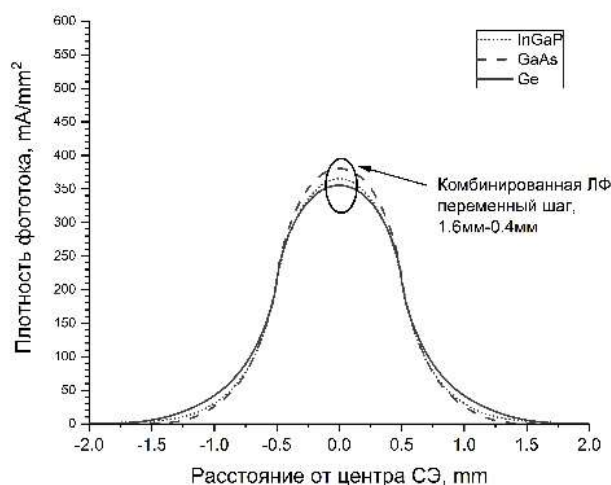


Рис. 3. Распределение плотности фототока для ЛФ с переменным шагом на поверхности СЭ

#### Выводы

1) Использование комбинированной ЛФ с переменным шагом позволяет осуществить пространственное и спектральное перераспределение СИ в фокальном пятне, формируемом ЛФ.

2) Использование комбинированной ЛФ позволяет снизить пиковую концентрацию излучения и величину плотности фототока в центре фокального пятна в 1.3 раза.

3) Использование комбинированной ЛФ позволяет снизить разницу между максимальной и минимальной величиной пикового значения фототока для трех p-n-переходов СЭ InGaP/GaAs/Ge в центре фокального пятна более чем в два раза - с 54 мА/кв.мм. для классической ЛФ до 25 мА/кв.мм. для комбинированной ЛФ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда в соответствии с соглашением № 22-29-20190 от 23.03.2022, а также за счет гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением № 30/2022 от 14.04.2022.

### Список литературы

1. Handbook on Concentrator Photovoltaic Technology, ed. by C.Algora, I. Rey-Stolle (John Wiley & Sons, Ltd, 2016).
2. M.Z. Shvarts, V.A. Grilikhes, N.H. Timoshina, A.A. Soluyanov, E.V. Vlasova, Proc. of the 22<sup>nd</sup> EUPVSEC, Milan, Italy, 3-7 September 2007, pp. 126-131.
3. W. E. McMahon K. E. Emery, D. J. Friedman, L. Ottoson, M. S. Young, J. S. Ward, C. M. Kramer, A. Duda, Sarah Kurtz, Prog. Photovolt. Res. Appl., 16, no. 3, 213–224 (May 2008).
4. V.M. Emelyanov, N.A. Kalyuzhnyy, M.A. Mintairov, S.A. Mintairov, M.Z. Shvarts and V.M. Lantratov, Proc. of the 5<sup>th</sup> WCPEC, 6-10 September 2010, Valencia, Spain, pp. 406-411.
5. Zh.I.Alferov, V.M.Andreev, M.Z.Shvarts “High-Efficient Low-Cost Photovoltaics. Recent Developments” Chapter 8 “III-V solar cells and concentrator arrays”, pp.133-174 (Springer Series on Optical Sciences, 2020).
6. J.-W. Pan, J.-Y. Huang, C.-M. Wang, H.-F. Hong, Y.-P., Optics Communications 284, 4283-4288 (2011).
7. Y. Jiang, Q. Xie, E. Qu, L. Ren, J. Liang, and J. Wang, Appl. Opt. 58, 5206-5212 (2019).
8. Maxim Z. Shvarts, Viktor M. Emelyanov, Mariia V. Nakhimovich, Andrey A. Soluyanov, Viacheslav M. Andreev, AIP Conf. Proc. 2149, 070011 (2019).

## АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

АНУФРИЕВ И.Е., МУРАТОВА Е.Н.

*ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», факультет электроники, Санкт-Петербург, Россия*

**Аннотация.** Данная работа рассматривает возможности использования пористого оксида алюминия (ПАОА) как универсального наноматериала для широкого класса задач, в частности, его использования в качестве средств для маскировки объектов в ИК диапазоне. Рассматриваются условия формирования мембран на основе ПАОА, а также предлагается метод для изучения и объяснения оптических свойств сложных оптических систем.

*Ключевые слова:* пористый анодный оксид алюминия, электрохимическое анодирование, оптическое поглощение, ИК-фильтры, матрица Мюллера.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-42-10029

Нанотехнологии уже довольно глубоко проникли в современную жизнь человека [1]. Почти во всех сферах жизни человека используются наноматериалы, ведь свойства этих структур очень различны. Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) является таким наноматериалом, который, при достаточной фантазии, можно применить где угодно. Благодаря своей пористости, он обладает большой площадью поверхности, что позволяет разместить на его поверхности каталитически активные материалы, способные существенно ускорить химические и биохимические реакции. Мало того, сам пористый оксид алюминия может являться катализатором в химических реакциях, например, в процессах обработки нефти [2,3]. Особая, упорядоченная структура пор, имеющих форму параллельных шестиугольных призм, позволяет использовать ее как основу для выращивания новых структур, таких как нанотрубки и нанотрава. Такие технологии можно использовать в солнечной энергетике, в ячейках ПАОА выращивают углеродные нанотрубки, тем самым создавая абсолютно черное тело для преобразования солнечной энергии в электрическую. Так же ПАОА используют в электронике как основу газочувствительных датчиков [4,5]. Кроме того, структуры на основе пористого оксида

алюминия можно использовать как платформу для выращивания колоний бактерий, создания так называемых лабораторий на чипе [6]. Такие системы позволяют значительно ускорить процесс определения патогена болезни по сравнению с традиционным методом роста в чашках Петри, и могут быть одноразовым экспресс тестом многих заболеваний. ПАОА может использоваться как многоразовый фильтр наночастиц, способный гомогенизировать и стерилизовать лекарственный препарат. Алюминиевые мембраны используют для получения липосомальных лекарственных средств [7,8], которые применяют в терапии онкологии, болезней внутренних органов, туберкулеза и т.д.

В данной работе хотелось бы заострить внимание на оптических свойствах ПАОА. Современные приборы ночного видения работают в диапазоне 0,82-0,85 мкм, за счет этого можно видеть тепловое излучение объектов. Живые организмы (например, человек) имеют максимум теплового излучения на длине волны 9.3 мкм. Исследования показали [9], что ПАОА способен экранировать излучение в диапазоне от 7.5 до 14 мкм, это позволяет использовать его в качестве материала для маскировки объектов. Покрыв объект материалом на основе пористого оксида алюминия можно скрыть его от всеобщего обозрения. Немаловажной особенностью является пористость ПАОА, если удалить барьерный слой (рис. 1) мембраны, то сквозь капилляры сможет испаряться жидкость, в частности пот.

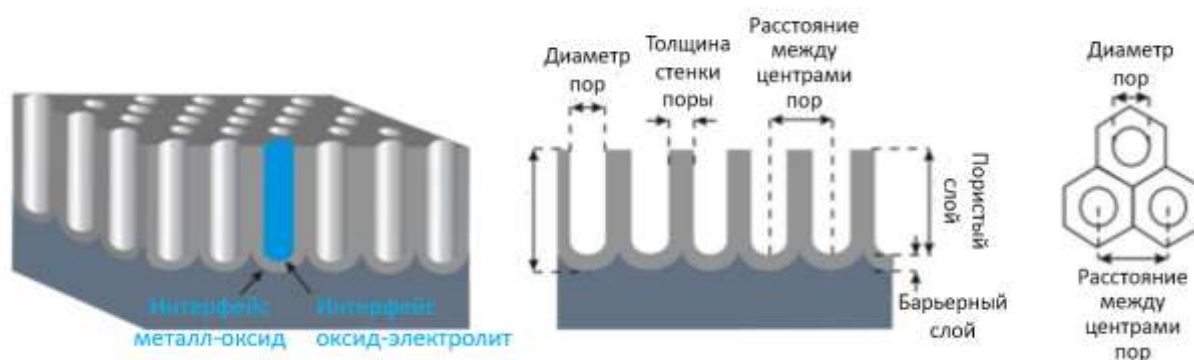


Рис. 1. Схематичный вид пористого оксида алюминия

Это делает возможным использовать ПАОА для маскировки не только для неживых объектов, но и как маскировку на одежде человека. Данная технология имеет большие перспективы использования в военных и государственных целях. Так же мембрана имеет оптическую прозрачность в видимом спектре, что так же является существенным плюсом.

Чтобы разобраться в природе оптических свойств пористого алюминия, по нашему мнению, необходимо рассмотреть его как оптическую систему, состоящую из чередующихся слоев воздуха и оксида алюминия, которая создает многократные преломления и отражения электромагнитных волн. Так же стоит заметить, что оксид алюминия является одноосным кристаллом, и оптическая ось каждого слоя случайно ориентирована, что тоже сильно влияет на оптические свойства данной системы. Когда частично поляризованный свет проходит через ПАОА, степень его поляризации уменьшается, поэтому, оптические свойства материала не могут быть описаны с помощью формализма матриц Джонса или матриц когерентности. Для того используется более общий метод, определения матрицы Мюллера. Формализм матрицы Мюллера основан на представлении состояния поляризации световой волны вектором Стокса и представлении деполаризующей оптической системы матрицей Мюллера ( $4 \times 4$ ) (формула 1), все элементы

которой – действительные числа. Результат взаимодействия световой волны с оптической системой можно рассчитать, умножая слева вектор Стокса (S) падающей волны на матрицу Мюллера (M) рассматриваемой оптической системы. Сам вектор Стокса представляет из себя вектор (формула 2), содержащий значение полной интенсивности волны (S0), ее линейную поляризацию (S1), поляризацию под углом 45 градусов (S2) и круговую поляризацию (S3). В результате этой операции мы получаем вектор Стокса выходящей волны (S') (формула 3).

$$M = \begin{pmatrix} A & B & C & D \\ E & F & G & H \\ J & K & L & M \\ N & P & R & S \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$S' = M * S, \quad (3)$$

Данный математический аппарат позволяет описать оптические свойства любых оптических систем, даже биологических, по коэффициентам матрицы Мюллера определяется пропускание, ориентация оптической оси, фазовая задержка и преобладание анизотропных эффектов. В одной из работ [10] используется метод определения матриц Мюллера для описания структуры ПАОА, определения его анизотропии, областей с одинаковой ориентацией оптической оси кристалла и влияния пор на оптические свойства. Данный метод чувствителен к ориентации образца, что дает возможность оценить вклад пористости в пропускание мембраны. Для определения матрицы Мюллера исследуемого образца необходимо:

1. Пропустить неполяризованный свет через пластинку
2. Пропустить свет, поляризованный параллельно X
3. Пропустить свет, поляризованный под 45 градусов к оси X
4. Пропустить свет с правой круговой поляризацией

Данная операция позволит получить первый второй третий и четвертый столбец матрицы соответственно. После определения матрицы Мюллера образца можно сравнить ее с матрицами типичных волновых пластинок и поляризаторов для того чтобы судить о ее свойствах.

Для использования, мембран ПАОА в целях маскировки, необходимо создать образцы как можно большего размера. Для формирования мембран ПАОА в ходе работы была модернизирована электрохимическая установка для получения мембран пористого алюминия размером до 20 см. Так как размер пор не сильно влияет на пропускание волн в интересующей области, лучше создавать мембраны на основе серной кислоты, так как требуется как можно меньшее напряжение анодирования из-за большой площади сечения

образца, а оно зависит электролита, используемого в процессе анодирования [11]. Ток через такую систему составляет около 1 ампера, при использовании фосфорной кислоты, ток возрастет свыше 300 ампер на старте анодирования. Объем электрохимической ячейки составляет около 8 л, для большего отведения тепла. После получения мембран необходимо удалить слой алюминия с помощью водного раствора хлорида меди, и затем удалить барьерный слой в водном растворе ортофосфорной кислоты [12], что позволит сделать данный материал «дышащим».

В конечном итоге, можно сказать, что ПАОА является универсальным материалом в нанотехнологии, который может быть интегрирован в различные области применения. Были описаны метод анализа свойств наноструктуры, оборудование и методы ее создания. Так же планируется определить такие свойства материала как: максимально выдерживаемое давление, прочность, пластичность, стираемость, и способность пропускать влагу.

### Список литературы

1. Функциональные и конструкционные наноматериалы : учебно-методическое пособие / С.В. Звонарев. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 132 с.
2. Использование активного оксида алюминия в каталитической нефтехимии / И. Е. Ануфриев, С. Д. Поздеев, Е. Н. Муратова [и др.] // Химия и химическая технология: достижения и перспективы : Ма-териалы VI Всероссийской конференции, Кемерово, 29–30 ноября 2022 года. – Кемерово: Кузбас-ский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2022. – С. 2051-2055. – EDN СКТФКТ.
3. ОСНОВЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ /ред. Мошников В.А. и Теруков Е.И. Авторы: Карпов С.С., Компан М.Е., Максимов А.И., Мошников В.А., Сапурина И.Ю., Спивак Ю.М., Теруков Е.И., Терукова Е.Е., Титков А.Н., Томасов А.А., Шилова О.А., Шишов М.А. Санкт-Петербург, Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ» 2011. (2-е издание) – 388 с.
4. Реутская О.Г. Разработка 4-х сенсорной газовой микросистемы на подложках из пористого анодно-го оксида алюминия / О.Г. Реутская, Е.А. Белогуров И.А. Таратын, В.В. Хатько // Материалы 6-й Международной научно-технической конференции “Приборостроение–2013”, Минск, Республика Беларусь, 20–22 ноября 2013 г. – С. 267–269
5. Плескачевский, Ю.М. Нанопористый анодный оксид алюминия в конструкции газовых сенсоров / Ю.М. Плескачевский, О.Г. Реутская, Г.Г. Горох, А.И. Захлебаева, И.А. Таратын, В.В. Хатько // Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина. НАНО – 2016. Материалы V Международной научной конференции, Минск, 22-25 ноября 2016 г. – С. 67–69.
6. Муратова Е.Н. "Микро- и наноразмерные 3d-упорядоченные капиллярные матрицы на основе анодного оксида алюминия" Биотехносфера, no. 6 (36), 2014, pp. 35-40.
7. Разработка ручного экструдера для гомогенизации липосом / И. Е. Ануфриев, Е. Н. Муратова, Д. В. Королев [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – № 14. – С. 8-16. – DOI 10.26456/pcascnn/2022.14.008. – EDN ORWNGY
8. Anufriev I. E., Muratova E. N., Valeev R. G., Korolev D. V., Kondratiev V. M., Moshnikov V. A. Nanoporous membranes based on aluminum oxide for homogenization of a liposomal solution // Vestnik NovSU. 2023. 1(130). 9-21. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.1(130).9-21
9. Matyushkin L.B., Muratova E.N. Investigation of the optical properties of nanoporous membranes based on Alumina // Smart Nanocomposites. 2014. V.4. № 1. P. 86-88.
10. Chuhui Wang. Characterization of anisotropy of the porous anodic alumina by the Mueller matrix imaging method / Chuhui Wang, Peiwu Qin, Donghong Lv, Jiachen Wan, Shuqing Sun, Hui Ma // Optics Express January 2020 DOI: 10.1364/OE.380070
11. Плёнки анодированного оксида алюминия / И. Е. Ануфриев, К. А. Гаврилов, В. В. Кривицкий, Е. Н. Муратова // . – 2021. – Т. 1. – С. 49-53. – EDN TRRICI.
12. Петухов, Д. И. Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез [Текст] : учебное пособие / Д. И. Петухов, Р. Г. Валеев, С. М. Решетников // Мин-во образования и науки РФ, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», Институт математики, информационных технологий и физики. — Ижевск : Удмуртский ун-т, 2018. — 119 с. : ил., табл., цв. ил.

## **МЕТОДИКА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЦИФРОВЫХ ФИЛЬТРОВ ОБРАБОТКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ**

Д. М. АХМЕРОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

**Аннотация.** Разработана методика автоматизированного проектирования матричных фильтров обработки изображений с использованием VHDL-описания, обеспечивающего параметризацию синтеза в соответствии с задачами пользователя. Данное VHDL-описание может быть встроено в любую современную систему автоматизированного проектирования (САПР) и позволяет проектировать различные матричные фильтры.

*Ключевые слова:* VHDL, цифровая обработка изображений, ЦОС, матричные фильтры

### **Введение**

Современные электронные устройства базируются на сверхбольших интегральных схемах (СБИС) и системах на кристалле (СнК), содержащих миллиарды транзисторных структур на одном чипе. Такие интегральные системы проектируются только с помощью САПР, использующих мощную вычислительную базу. Однако для узких классов задач проектирования интегральных систем, универсальные САПР могут быть неэффективными и дорогостоящими. В таких случаях более перспективным подходом является использование узкоспециализированных САПР, которые отличаются простотой, низкой стоимостью и высокой эффективностью.

Цель данной работы - разработка методики автоматизированного проектирования цифровых фильтров обработки изображений и соответствующих программных средств САПР, используя параметризуемое VHDL-описание.

### **Алгоритм обработки изображений с использованием матричного фильтра**

Основной операцией цифровых фильтров обработки изображений является 2D-свертка [1-2]. Сначала изображение преобразуется в массив значений яркости каждого пикселя. Затем апертура фильтра перемещается по элементам массива яркости пикселей. Элементы апертуры и матрицы свертки, имеющие одинаковые индексы, умножаются друг на друга, а затем суммируются. Полученная сумма записывается в центральный пиксель апертуры и, таким образом, формируется обработанное изображение.

### **Методика автоматизированного проектирования фильтров**

В разработанной методике автоматизированного проектирования цифровых фильтров используется вышеописанный алгоритм, основанный на 2D-свертке. Отличительной особенностью методики является использование технологически инвариантного универсального параметризуемого VHDL-описания, обеспечивающего пользователю возможность выбора типа фильтра (коэффициентов матрицы), размера апертуры и обрабатываемого изображения, разрядности чисел, которыми кодируется яркость пикселей. После ввода пользователем в разработанное VHDL-описание параметров фильтра в соответствии с требованиями технического задания, выполняется автоматический синтез схемы проекта и ее реализация на ПЛИС или в виде заказной интегральной схемы, в зависимости от выбора библиотеки элементов, с использованием VHDL-компилятора одной из САПР, имеющихся в распоряжении пользователя.



На рис. 1-5 продемонстрирована работа предложенной методики. На рис. 1 и 2 представлены синтезированные на основе разработанного параметризуемого VHDL-описания схемы фильтра низких частот (НЧ) (рис. 1) и фильтра выделения границ (рис. 2).

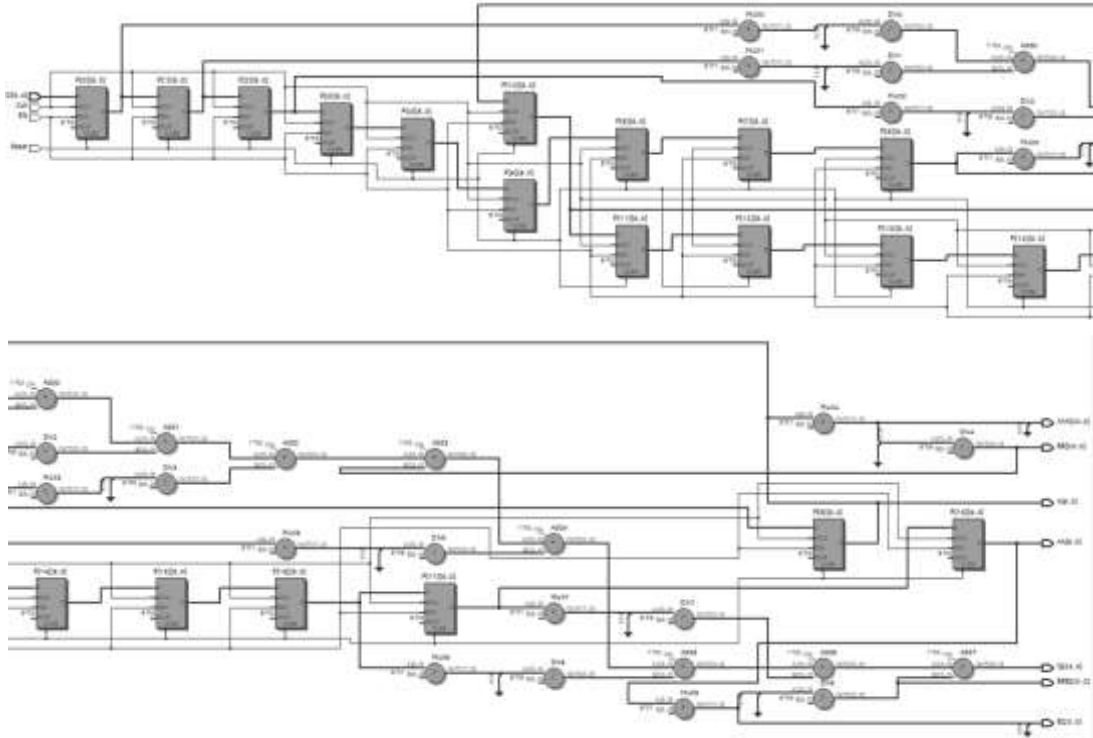


Рис. 1. Синтезированная схема для фильтра низких частот

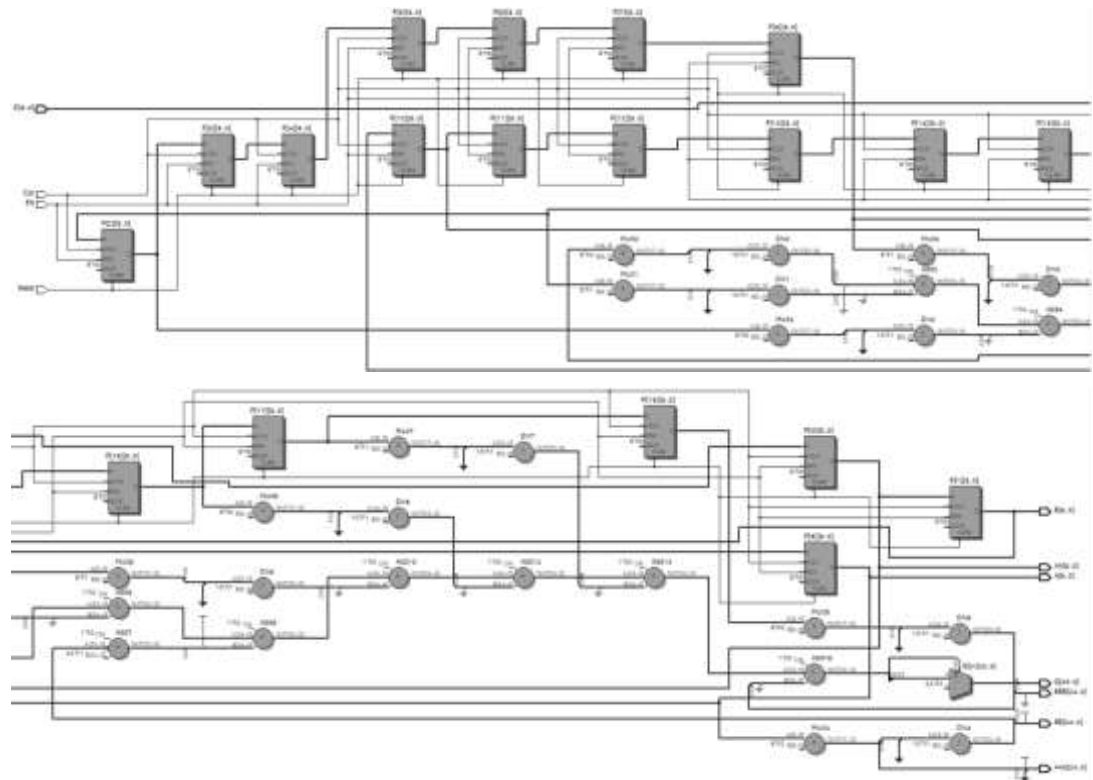


Рис. 2. Синтезированная схема для фильтра выделения границ изображения

На рис. 3-5 приведен пример исходного изображения (рис. 3), а также обработанных изображений НЧ-фильтром (рис. 4) и фильтра выделения границ (рис. 5).



Рис. 3. Исходное изображение



Рис. 4. Изображение, обработанное НЧ-фильтром



Рис. 5. Изображение, обработанное фильтром выделения границ изображения

### Заключение

Разработанная методика автоматизированного проектирования с использованием параметризуемого VHDL-описания обеспечивает автоматизацию синтеза матричных фильтров обработки изображений в соответствии с параметрами пользователя. Разработанное параметризуемое VHDL-описание может быть встроено в любую современную систему автоматизированного проектирования.

### Список литературы

1. Ifeachor E., Jervis B. Digital signal processing: a practice approach, second edition. L: Pearson Education Limited, 2002.
2. Roman Kuc. Introduction to Digital Signal Processing. Florida: BS Publications, 2008.

## ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА ОБЪЁМНЫХ СВЧ РЕЗОНАТОРОВ

БАЛАШОВ А.В., АГАФОНОВА Д.С.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В данной работе представлены результаты обработки трёхзвенных СВЧ резонаторов при помощи волоконного иттербиевого лазера, рассмотрены особенности процесса деме­таллизации проводящего слоя. Проведены оптимизация и ускорение процесса обработки при сохранении характеристик исходного проводящего слоя и резонатора в целом. Были получены результаты воздействия различных режимов лазерной обработки на резонатор.

*Ключевые слова:* волоконный лазер, лазерная обработка, СВЧ резонатор, полосовой фильтр, топология, деме­таллизация

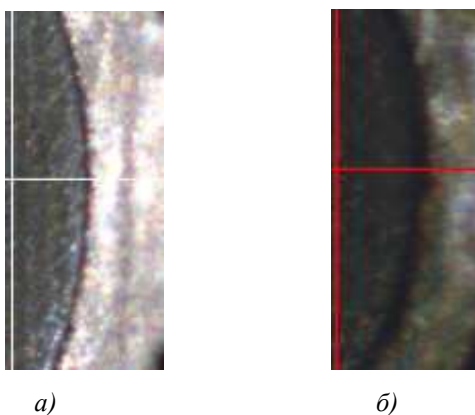
Объёмные керамические резонаторы находят своё применение в качестве приборов СВЧ электроники за счёт малых габаритов, контролируемых при производстве керамики показателей температурного коэффициента частоты и возможности работать в актуальных для массового потребителя частотных диапазонах (до 5 ГГц/ 5G связь) [1].

Конструкция резонаторов может допускать как однозвенные, так и многозвенные варианты исполнения. На основе многозвенных объёмных керамических резонаторов возможно производить полосовые фильтры, характеристики которых могут варьироваться не только в зависимости от материалов, из которых произведён прибор, но и от топологии на его поверхности [2]. Для создания опытных образцов с различными топологиями можно использовать лазерные установки [3,4], однако это сопряжено с высокими затратами по времени из-за необходимости сканирования обрабатываемой области и погрешностями, связанными с точностью позиционирования и размерами лазерного пучка.

В данной работе рассматривается методика создания топологии на поверхности объёмного трёхзвенного керамического резонатора при помощи установки Microset. Для обработки применялся процесс деме­таллизации – удаления металла путём его испарения с поверхности образца лазерным пучком наносекундной длительности. В установке использовался волоконный иттербиевый лазер (длина волны излучения 1064 нм) с предельной средней мощностью 20 Вт и допустимой частотой импульсов до 1 МГц. Процесс обработки состоял из двух этапов: а) деме­таллизация на высокой мощности; б) очистка на низкой мощности для удаления побочных продуктов обработки. Создание топологии производилось путём многократных проходов лазерным лучом обрабатываемой области с помощью системы сканирования под разными углами в плоскости обработки до полного удаления металла.

Характеристики исходного режима обработки: скорость сканирования 600 мм/с, частота 80 кГц, мощность 15 Вт. При работе в данном режиме время деме­таллизации составляло 13-15 минут в зависимости от толщины слоя металлизации. Значение было принято в качестве неудовлетворительного и подлежащего оптимизации. Основным решением было соразмерное увеличение скорости сканирования и частоты. В таком случае одна итерация обработки будет уменьшена во столько же раз, во сколько увеличена скорость сканирования, при этом плотность точек воздействия лазера останется прежней. Однако результатом подобной оптимизации оказалось образование слоя оксида на поверхности проводника. Предполагается, что причиной данного явления оказалось распределения тепла при обработке. При увеличении скорости сканирования и частоты тепло не успевает рассеиваться из приближённых к удаляемой области зонах, из-за этого может происходить локальное увеличение температуры. Сравнение образцов, деме­таллизированных в исходном режиме и

в ускоренном (скорость и частота увеличены в два раза) приведены на рисунке 1. Светлые области соответствуют слою металлизации, темные – керамике.



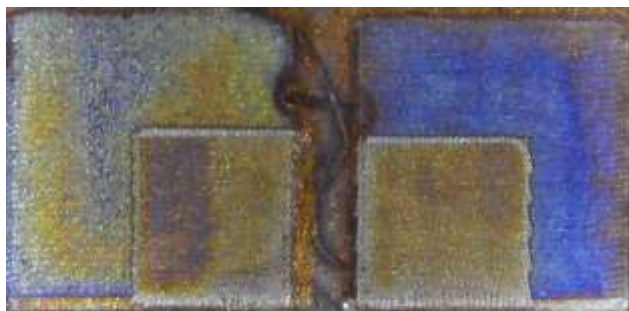
*Рис.1 Участок топологии, выполненный в медленном, а) и в быстром б) режимах обработки*

Для оценки влияния различных режимов обработки на поверхность металла была создана матрица режимов, состоящая из участков различной плотности заливки на исходном и ускоренном режимах. Оказалось, что при обработке также возникают продукты реакции составляющих проводящей пасты.



*Рис.2 Обработка поверхности металла заливкой плотностью 80 л/мм на исходном режиме (слева) и на ускоренном (справа)*

Решением данной проблемы стала абляция загрязнений низкоинтенсивным лазерным излучением. Благодаря ей могут удаляться необходимые слои загрязнений без удаления самой топологии. В качестве режима очистки использовался исходный режим с мощностью 15% от максимальной, однако для ускоренного результаты аналогичны. Результаты соответствующей очистки приведены на рис.3.



*Рис.3 Очистка поверхности, обработанной в исходном (слева) и ускоренном (справа) режимах*

Измеренные спектральные характеристики отражения обрабатываемого материала приведены на рисунке 4. Очевидно, что в зависимости от поверхностных загрязнений коэффициент отражения будет меняться (см. рис. 5), что влияет на скорость обработки. Также это позволяет утверждать о неравнозначности итераций демееталлизации (первый снятый слой будет тоньше последующих).

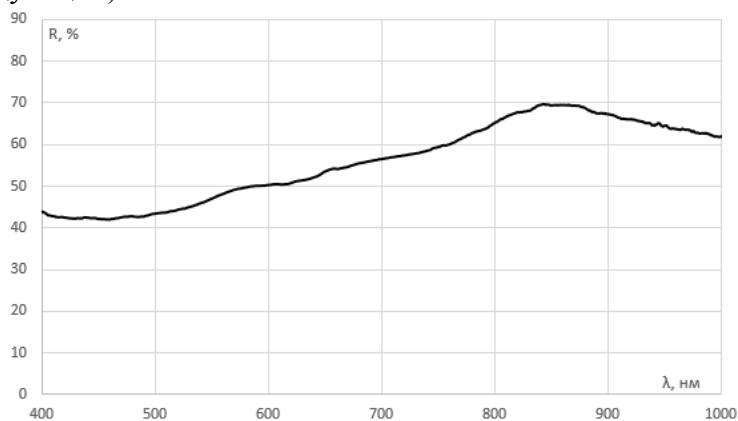


Рис.4 Коэффициент отражения обрабатываемого проводника

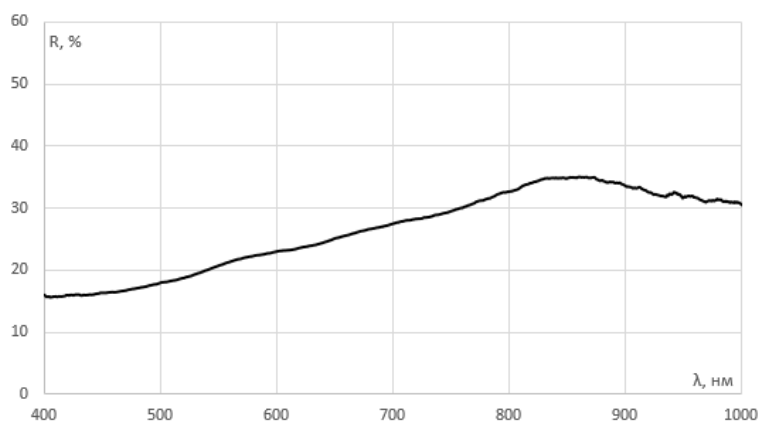


Рис.5 Коэффициент отражения проводника после обработки

Опытным путём было также получено, что предварительное снятие тонкого слоя проводника позволяет избежать возникновения окисла на поверхности (см. рис. 6).

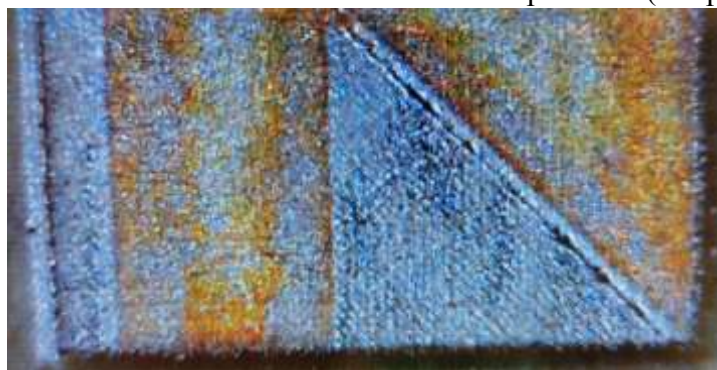


Рис.6 Участок топологии с предварительно снятым слоем (линия слева и треугольник посередине)

Таким образом, проведена оптимизация режимов обработки лазерным излучением керамических резонаторов. Показано, что возможно сокращение времени обработки одного резонатора до 5-8 мин в зависимости от толщины слоя металлизации. При этом при оценке

характеристик готовых СВЧ фильтров получены допустимые значения критических параметров, в частности потери лежат в диапазоне 0.9-1.1 дБ в полосе пропускания.

### Список литературы

1. Геворкян В., Кочемасов В. Объемные диэлектрические резонаторы-основные типы, характеристики, производители. Часть 1 //Электроника: наука, технология, бизнес. – 2016. – №. 4. – С. 62-77.
2. Raveendran A., Sebastian M. T., Raman S. Applications of microwave materials: A review //Journal of Electronic Materials. – 2019. – Т. 48. – С. 2601-2634.
3. Jau-Jr Lin, Cheng-I Lin, Tune-Hune Kao, Meng-Chi Huanget. Low-Temperature Metallization and Laser Trimming Process for Microwave Dielectric Ceramic Filters //Materials. – 2021. – Т. 14. – №. 24. – С. 7519.
4. K. Parow-Souchon, D. Cuadrado-Calle, S. Rea, M. Henry, M. Merritt, P. Hunyor, N. Brewster, L. Harman, C. Spindloe, P. Sykes, P. G. Huggard, B. Моyna, B. Ellison. Optimization of spaceflight millimeter-wave impedance matching networks using laser trimming //International Journal of Microwave and Wireless Technologies. – 2022. – Т. 14. – №. 1. – С. 1-7.

## РАЗРАБОТКА ГИДРОПОННОЙ УСТАНОВКИ С ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМОЙ УПРАВЛЕНИЯ

БОГДАНОВ В.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

*им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В данной работе описан итог разработки электронной гидропонной установки для домашнего использования. В установке представлена локальный и удаленный метод управления нагрузкой. Целью работы было создание дешевого и технологичного аналога установок иностранного производства с целью коммерческой реализации и малосерийного производства. Установка имеет унифицированные элементы, проста в обслуживании, ремонте и дешевле иных конкурентов в компонентном плане, но превосходит аналоги по техническим возможностям.

**Ключевые слова:** гидропонная установка, электронная система управления, беспроводная система управления.

### Общее описание установки

Гидропоника построена по схеме периодического затопления выполняется в пластмассовом водостойком корпусе и имеет в составе насос для перекачки воды из дополнительного резервуара в основной, компрессор для насыщения кислородом воды в основном резервуаре, систему светодиодного освещения, блок управления и набор плат сопряжения нагрузок. Общий схематичный вид системы представлен на рисунке 1. Кроме этого был разработан корпус установки для монтажа всех систем, представленный на рисунке 2.

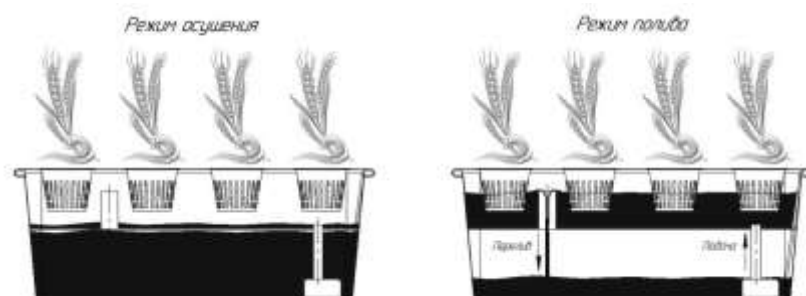
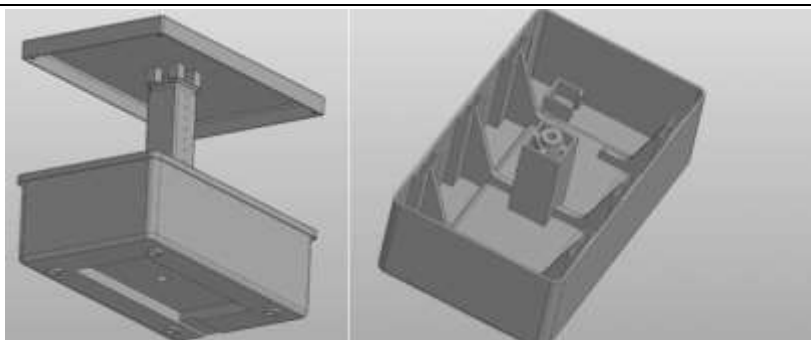


Рис. 1. Принципиальная механическая схема установки



*Рис. 2. Модель корпуса гидропонной установки*

### **Техническое описание установки**

Установка представляет собой блок управления и периферийную нагрузку, подключенную к нему через платы сопряжения. Устройства нагрузки представлены на рисунке 3.



*Рис. 3. Используемые в системе насос, компрессор и светодиодное освещение*

В случае модификаций и установке более мощных нагрузок возможно подключение одной через 2, 3 и следующих портов плат сопряжения с делением провода питания нагрузки на несколько жил для случая, когда ток через плату сопряжения будет выше максимально допустимого 1А.

Главная часть блока управления – дешевый и технологичный микроконтроллер Raspberry Pi Pico, с которого ведется управление остальными системами и который получает набор команд от пользователя. Плата микроконтроллера представлена на рисунке 4.

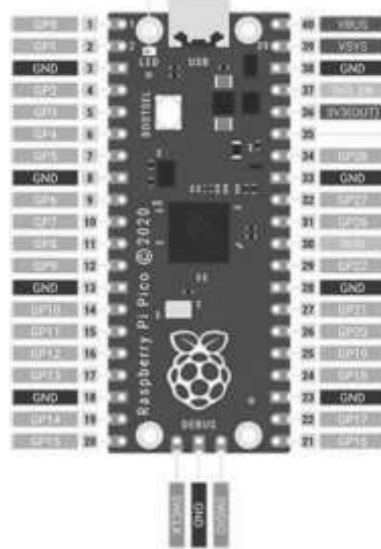


Рис. 4. Микроконтроллер Raspberry Pi Pico

С установкой может быть осуществлен обмен командами по беспроводной технологии Wi-Fi, что реализовано благодаря встроенному Wi-Fi модулю модели ESP8266 ESP-01, который осуществляет общение с контроллером по интерфейсу UART. Плата модуля представлена на рисунке 5.

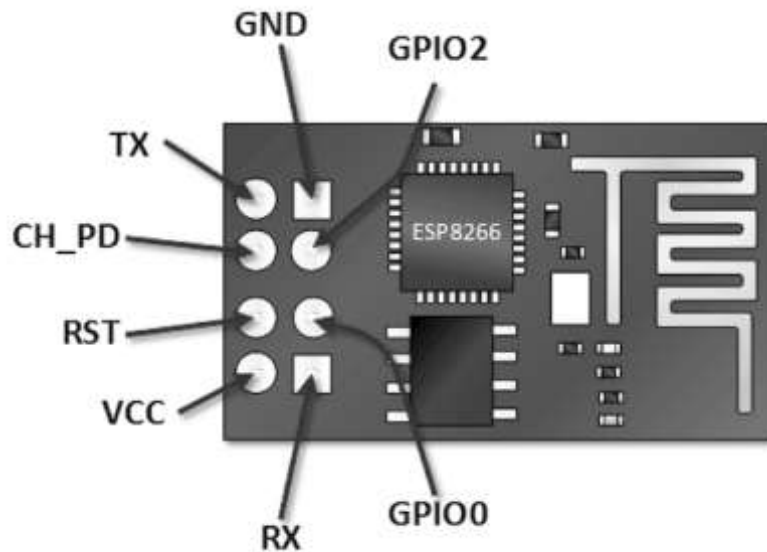


Рис. 5. Wi-Fi модуль ESP8266

Питание установки осуществляется блоком питания-преобразователем 220/5В с мощностью 25 Вт.

Общая принципиальная электрическая схема установки представлена на рисунке 6 (блок питания 220/5В представлен шиной +5В).



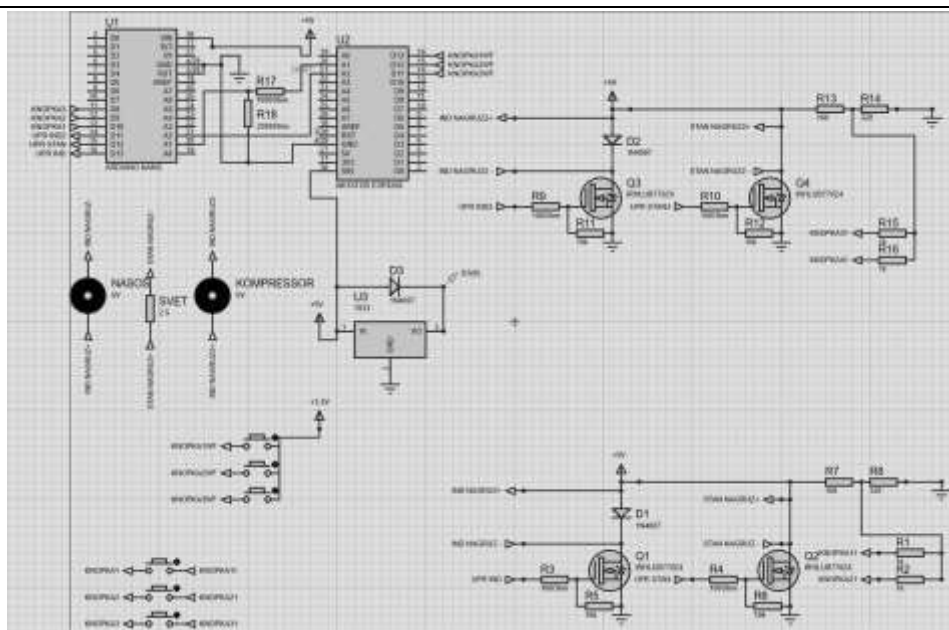


Рис. 6. Общая принципиальная электрическая схема

В случае, когда при модификации будет требоваться более высокое напряжение питания (прим. +12В), возможно подключение блока питания-преобразователя 12/5В, с делением напряжения на шины питания +12В и +5В. При этом платы сопряжения так же смогут использоваться, без перепайки узлов платы и управляться логическим напряжением +5В с портов платы микроконтроллера.

Схема платы сопряжения имеет дополнительную защиту одного транзисторного ключа от индукционной нагрузки для случая с подключением роторных двигателей и других аналогичных устройств, которые могут иметь сильное влияние на встроенный защитный диод в транзисторе АО3400, использующийся в схеме. Разведенная плата сопряжения представлена на рисунке 7.

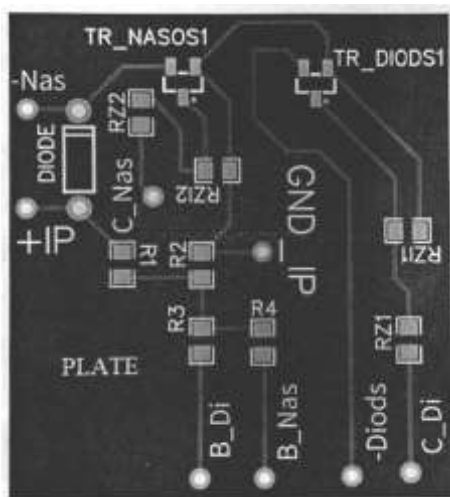


Рис. 7. Разведенная плата сопряжения

## Заключение

По итогам проведенной разработки были созданы необходимые материалы для воплощения установки в макете. Работа с закупками компонентов и составление предварительного перечня показало высокую экономическую целесообразность проекта на данный момент по себестоимости. Ресурс для модификации высок и ограничивается, в основном, только возможностями платы микроконтроллера.

### Список литературы

1. Олифер В., Олифер Н. Компьютерные сети. Принципы, технологии, протоколы.
2. Зальцер З., Чумаков М.П. Гидропоника для любителей.
3. Угрюмов Е.П. Цифровая схемотехника.

## ВЫБОР МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА ДИ-ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЁНОК В ВАКУУМЕ

БРИЛЛИАНТОВ В. Д.

*Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана*

**Аннотация.** В статье рассмотрены и выявлены наиболее эффективные и простые методы измерения поверхностного заряда сегнетоэлектрических плёнок в процессе плазменной поляризации в условиях вакуума, определены их точности и области применимости.

*Ключевые слова:* сегнетоэлектрики, тонкие плёнки, поляризация, поверхностный заряд, методы измерения заряда в вакууме.

### Введение

В последнее время гибкая электроника все больше внедряется в нашу повседневную жизнь. В немалой степени это обусловлено существенным прогрессом за последние 10 лет в области органических кристаллических материалов (ОКМ). Одними из таких перспективных ОКМ для гибкой электроники нового поколения являются сегнетоэлектрические полимеры (класс электроактивных материалов на основе сополимеров поливинилиденфторида PVDF) [1]. В настоящее время эти материалы активно изучаются и находят своё применение в различных областях науки и техники: в качестве пьезодатчиков [2-3], биосовместимых материалов протезов, наногенераторов/сенсоров [4-6] и элементов адаптивных оптических систем [7-8].

Пьезоэлектрический эффект напрямую зависит от степени достигнутой поляризации, которая в свою очередь определяется температурой, временем и напряженностью поля при поляризации.

Наиболее распространёнными методами поляризации являются контактная и коронная поляризации. Однако, в источниках [9-10] приведен еще один метод – плазменная поляризация, который наиболее подходит для промышленного применения. Данный метод еще мало изучен и имеет большой потенциал.

Одним из важных моментов в процессе плазменной поляризации PVDF плёнок является измерение поверхностного заряда, образованного за счёт связанных и свободных накопленных поверхностных зарядов в результате воздействия электронов и отрицательных ионов, образованных в плазме тлеющего разряда.

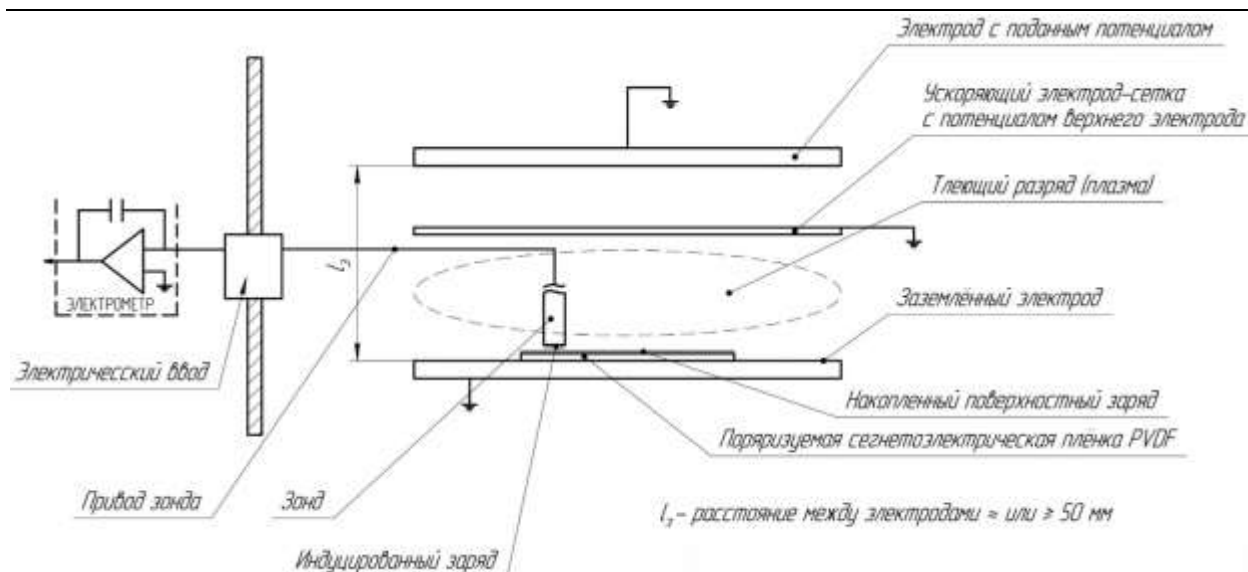


Рис. 1. Схема установки плазменной поляризации PVDF плёнки и измерения поверхностного заряда.

Совокупность зарядов на поверхности и проникших в приповерхностный слой электронов и отрицательных ионов создаёт в сегнетоэлектрической плёнке электрическое поле, из-за чего происходит переориентирование диполей плёнки вдоль силовых линий напряжённости электрического поля. От величины накопленного заряда зависит значение напряжённости поля в плёнке. Таким образом, измерение поверхностного заряда в процессе поляризации крайне важно для оценки параметров и режимов процесса плазменной поляризации.

Целью работы является анализ наиболее эффективных и простых методов измерения поверхностного заряда, определение их точности и областей применимости.

### Существующие методы

Условно все основные существующие методы можно разбить на три типа: метод кельвиновской микроскопии, в основе которого лежит работа атомно силового микроскопа, динамические и статические зондовые методы.

Помимо них также можно выделить методы, основанные на тепловом воздействии на образец; использующие импульсное механическое воздействие; электроакустические методы; метод теплового градиента. Однако, они не нашли широкого распространения на данный момент ввиду их сложности и узкой сферы применения.

### Метод АСМ

Электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ) – очень мощный инструмент для визуализации распределения зарядов на диэлектрических поверхностях [11, 12]. Он обладает высокой точностью и большой разрешающей способностью, с его помощью можно относительно просто визуализировать распределение поверхностного заряда по поверхности образца, но при этом его использование требует наличия атомно силового микроскопа, который невозможно внедрить в саму установку. Таким образом, для того, чтобы измерить поверхностный заряд требуется останавливать технологический процесс поляризации и извлекать подложку, что может привести к изменению поверхностного заряда из-за стекания свободных зарядов.

Во многих случаях использование методов сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии может приводить к значительным погрешностям измерений, кроме того у этих методов малая область применимости.

### Метод динамического зонда

В работе [12] в качестве метода измерений электрического потенциала поверхности использован метод вибрирующего конденсатора, работающего по схеме токовой компенсации.

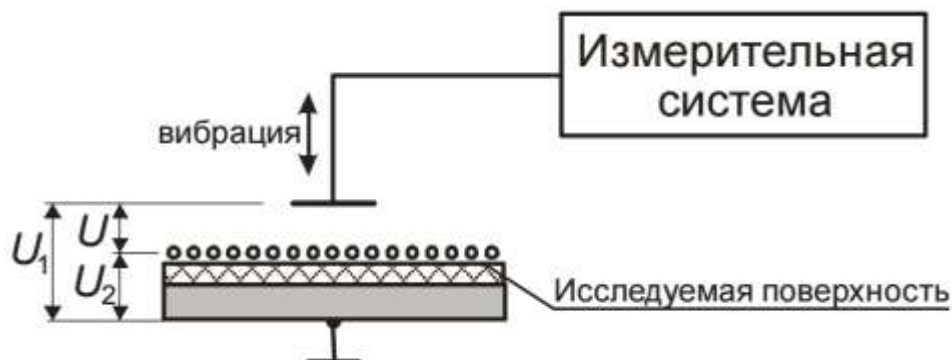


Рис. 2. Схема взаимодействия динамического электростатического зонда с поверхностью диэлектрика

Так, ёмкость конденсатора является функцией времени,

$$C(t) = \varepsilon_0 \varepsilon S \frac{1}{d_0 + d_1 \sin \omega t}$$

где  $\omega$  – круговая частота колебаний;  $d_0$  – среднее расстояние между зондом и поверхностью;  $d_1$  – амплитуда вибрации зонда;

Ток в цепи такого динамического конденсатора будет равен:

$$i(t) = U \frac{\partial C}{\partial t} = -U \varepsilon_0 \varepsilon S \frac{d_1 \omega \cos \omega t}{d_0 + d_1 \sin^2 \omega t}$$

Измеряя  $i(t)$ , можно найти потенциал поверхности диэлектрика в данной точке, и, следовательно, ее заряд. Данный метод обеспечивает отсутствие влияния на зарядовое состояние образца, хорошее быстродействие при сканировании исследуемой поверхности, а также малую зависимость измерительного сигнала от расстояния между зондом и поверхностью образца в достаточном диапазоне расстояний. Однако требует сложного оборудования для точного позиционирования зонда, и контроля амплитуды вибрации.

### Метод статического зонда

В работе [13] рассматривается методика прямого измерения плотности поверхностного заряда на диэлектрике.

Поверхностный заряд можно определить по формуле:

$$\sigma = \frac{CV}{gA} \left( 1 + \frac{\varepsilon}{d_s} d \right)$$

где  $A$  – эффективная площадь зонда,  $V$  – Импульс напряжения, наблюдаемый на осциллографе,  $d$  – высота зонда над образцом толщиной  $d_s$  и проницаемостью  $\varepsilon$ ,  $g$  – коэффициент усиления электростатометра,  $C$  – емкость зонда.

При этом у данного способа довольно малое разрешение. Основными ограничениями для улучшения разрешения являются малые уровни напряжения, которые индуцируются на зонде, и необходимость поддерживать паразитную емкость на минимально возможном уровне. В работе [14] эти ограничения обходятся путем прямого измерения заряда,

индуцированного на электроде с помощью электрометра вместо измерения напряжения, создаваемого этим индуцированным зарядом. Так, удалось получить пространственное разрешение порядка 10 мкм.

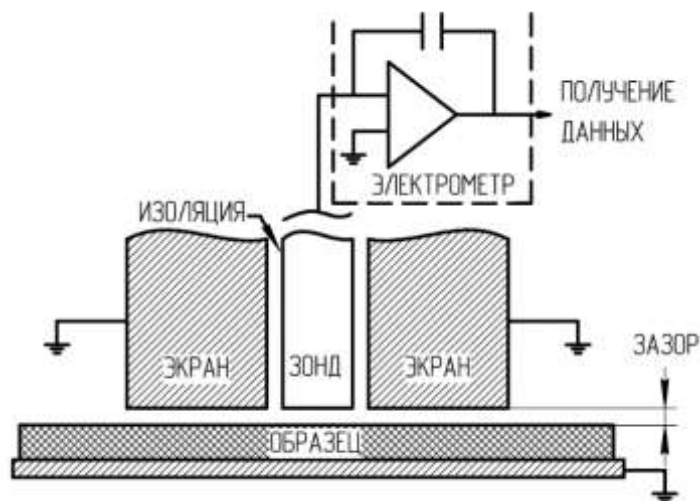


Рис. 3. Схематичное изображение экранированного электрода-зонда и электрометрической схемы

При этом следует учитывать, что непосредственное измерение индуцированного на электроде зонда заряда требует наличия индикаторов, обладающих большим входным сопротивлением [15]. Такие измерения в сильной степени зависят от внешних факторов – влажности, температуры, давления, ионизирующих излучений и других. Однако, несмотря на недостатки, данный метод является самым простым в реализации, не требует очень сложного оборудования, а также его довольно легко можно внедрить в установку для плазменной поляризации диэлектрических плёнок.

### Заключение

В заданных условиях для измерения поверхностного заряда сегнетоэлектрических плёнок наиболее всего подходит метод статического зонда, он наиболее прост в реализации, не требует сложного оборудования, и его относительно легко можно внедрить в имеющуюся установку плазменной поляризации.

Методы АСМ и динамического зонда по сравнению с методом статического зонда, значительно сложнее, требуют дорогостоящего и сложного оборудования или не применимы в заданных условиях.

Перспективы развития работы могут включать изучение других методов измерения поверхностного заряда сегнетоэлектрических пленок и других материалов.

### Список литературы

1. Lang S. B., Muensit S. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers // Applied Physics A. 2006. V. 85. I. 2. P. 125-134.
2. Молодец А. М., Еремченко Е. Н. Обобщенная зависимость электрического отклика полимерной пьезопленки от давления ударного сжатия // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. №. 5. С. 149-154.
3. Lin B., Giurgiutiu V. Modeling and testing of PZT and PVDF piezoelectric wafer active sensors // Smart Materials and Structures. 2006. V. 15. I. 4. P. 1085–1093.
4. Yu Y. et al. Biocompatibility and in vivo operation of implantable mesoporous PVDF-based nanogenerators // Nano Energy. 2016. V. 27. P. 275-281.
5. Нетяга А. А. и др. Легкие или композитные эндопротезы для герниопластики: выбор материала на основании экспериментального изучения их биосовместимых свойств // Современные проблемы науки и образования. 2013. №. 5. С. 370.

6. Makeev M. O. et al. Investigation of the phase delay of radiation by a transparent ferroelectric polymer film // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2021. V. 2127. I. 1. P. 012048.
7. Sato T., Ishida H., Ikeda O. Adaptive PVDF piezoelectric deformable mirror system // Applied Optics. 1980. V. 19. I. 9. P. 1430-1434.
8. Jeon J-H, Kang S-P, Lee S, Oh I-K Novel biomimetic actuator based on SPEEK and PVDF / Jeon J-H, Kang S-P, Lee S, Oh I-K // Sens Actuators B Chem. — 2009. — № 143. — PP. 357–364.
9. J. E. McKinney, G. T. Davis, M. G. Broadhurst, Plasma poling of poly(vinylidene fluoride): Piezo- and pyroelectric response / Applied Physics, Volume 51, Issue 3, 1980, p.1676-1681, doi: 10.1063/1.327775
10. Zhen Guo, Shuai Liu, Xiaoran Hu\*, Qian Zhang, Fei Shang, Shipai Song, Yong Xiang, Self-powered sound detection and recognition sensors based on flexible polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene films enhanced by in-situ polarization / Sensors and Actuators A: Physical, Volume 306, 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.111970
11. Florian Johann, Elisabeth Soergel; Quantitative measurement of the surface charge density. Appl. Phys. Lett. 7 December 2009; 95 (23): 232906. <https://doi.org/10.1063/1.3269606>
12. Lau K. et al. Surface characterisation of a ferroelectric single crystal by Kelvin probe force microscopy. – 2013. doi:10.4236/jsemat.2013.33026.
13. Тявловский А. К., Жарин А. Л. Анализ метода измерения поверхностного потенциала диэлектриков по схеме токовой компенсации // Приборы и методы измерений. – 2011. – №. 2 (3). – С. 136-144.
14. D.K. Davies, The examination of electrical properties of insulators by surface charge measurement, J. Sci. Inst., 44 (1967) 521
15. E. J. Yarmchuk, G. E. Keefe; High- resolution surface charge measurements on an organic photoconductor. Journal of Applied Physics 1 December 1989; 66 (11): 5435–5439. <https://doi.org/10.1063/1.343692>
16. Пронин В. П., Панова И. С. Определение поверхностного электрического заряда и параметров гетерогенных структур методом электростатической индукции // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 1. – №. 1 (44). – С. 162-168.

## ПРОИЗВОДСТВО МИКРОСХЕМ

Бронников П. А.<sup>1,2</sup>, Рыжов О.А.<sup>2</sup>

*1-Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

*им. В.И. Ульянова (Ленина),*

*2- АО "НИТИ" Авангард"*

**Аннотация.** Производство микросхем одна из основных деятельности заводов, включающих в себя множество технологических процессов. Основные процессы (напыление, фотолитография, очистка, контроль внешнего вида, микроскопия и функциональный контроль и др.) востребованы в настоящем и будут развиваться в будущем. Рассмотрение современного состояния производств микросхем и перспектив развития на примере АО "НИТИ" Авангард – актуальная тема для конференции «Наука настоящего и будущего и может привлечь внимание будущих выпускников.

*Ключевые слова:* напыление, фотолитография, доводка, резка, микросхема, операция

В данной работе рассмотрено современное состояние производств микросборок на примере АО "НИТИ" Авангард" [1]. Производство – реальный сектор экономики, и от его развития зависит могущество и боеспособность страны. Выпускники ЛЭТИ получают необходимые базовые знания по физико-технологическим особенностям используемых операций [2-4]. Кратко рассмотрим их.

### **1. Очистка подложек перед напылением.**



*Рисунок 1 – Ванна отмывки подложек*

Очистка подложек будущих плат для микросборок, включает обработку моющими средствами, промывку и сушку. Поверхность подложек, прошедших очистку, должна быть чистой, без подтеков, пятен и инородных материалов.

### **2. Напыление резистивно-проводниковой структуры.**

Напыление резистивно-проводниковых структур на подложки производят с использованием установок вакуумного напыления. Перед напылением производят очистку навесок напыляемых материалов, которая включает в себя обработку навесок моющими средствами, травление, осветление, промывку и сушку. При изготовлении пленочной структуры в отдельных вакуумных циклах напыление отдельных слоев структуры производят в обособленных вакуумных циклах одной или разных установок вакуумного напыления.



*Рисунок 2 – Участок напыления*

### 3. Фотолитография (изготовление фоторезистивной маски).

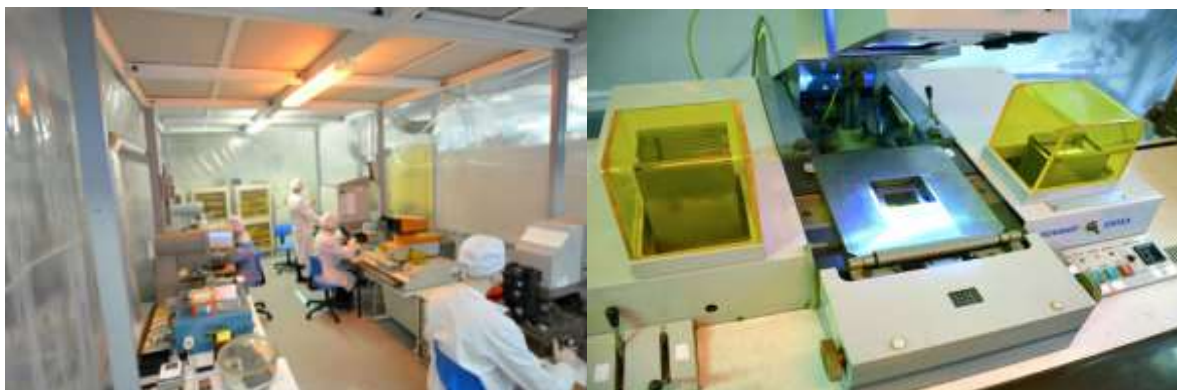


Рисунок 3 – Участок фотолитографии и установка экспонирования

Изготовление фоторезистивной маски включает и выполняется в следующей последовательности: нанесение фоторезистивного слоя, сушка фоторезистивного слоя, совмещение и экспонирование рисунка, проявление фоторезистивной маски, термообработка фоторезистивной маски. Для изготовления масок используются прецизионные фотошаблоны. Для изготовления фоторезистивных масок в настоящее время используют фоторезист ФП-383. Нанесение фоторезиста на подложку производят методом центрифугирования до полного растекания фоторезиста по поверхности подложки. После проявления фоторезистивная маска не должна иметь сквозных дефектов, нарушающих ее целостность. Процесс фотолитографии сводится к тому, что вначале на обрабатываемую поверхность наносится тонкая фоточувствительная полимерная плёнка (фоторезист). Затем эта плёнка засвечивается через фотошаблон с заданным рисунком. Далее проэкспонированные участки удаляются в проявителе.

### 4. Проверка адгезии

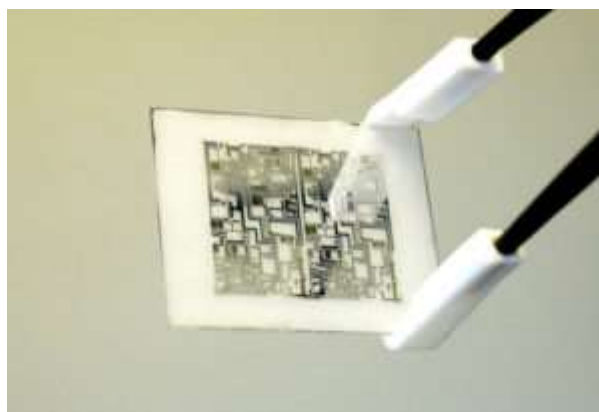


Рисунок 5 – Подложка для микросборок

Контроль прочности сцепления нанесенных слоев (структур) с подложкой проводят приложением направленного нормально к поверхности подложки отрывающего усилия не менее 0,098 Н через приваренную золотую проволоку диаметром 0,04 мм.



## 5. Лазерная подгонка резисторов и разделение подложек на платы.



Рисунок 6 – Установка лазерной подгонки резистивных слоев, установка разделения подложек

Подгонка сопротивлений резисторов до значений, установленных конструкторской документацией на плату, производится лазерным методом с использованием установок лазерной подгонки. Разделение подложек на платы производят резкой алмазным диском или ломкой предварительно скрайбированных подложек. При скрайбировании несквозная непрерывная линия реза проходит по рабочей поверхности подложки от одного ее края до противоположного.

## 6. Контроль внешнего вида

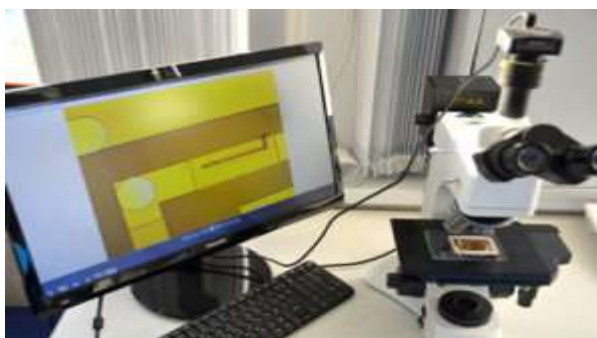


Рисунок 7 – Контроль прочности сцепления нанесенных слоев

Контроль внешнего вида проводят сотрудники цеха и отдела технического контроля на соответствие требованиям нормативной документации: описание внешнего вида, операционная карта, государственные отраслевые стандарты.

## 7. Функциональный контроль

Отбраковочные испытания проводятся с целью выявления ненадежных с точки зрения электрических параметров компонентов микросборки следующими технологическими методами:

- 1) Термообработка загерметизированных микросборок. Проводится в сушильном шкафу при  $+85^{\circ}\text{C}$  в течении 24 часов
- 2) Термоциклирование. Выдерживание изделий в камере тепла при температуре  $+85^{\circ}\text{C}$  в течении часа с переносом в камеру холода и выдерживание при температуре  $-60^{\circ}\text{C}$  в течении часа. Количество циклов – 5.

- 3) Термоэлектропрогон. При температуре 85С с падающим напряжением на микросборки. Время выдержки от 48 до 168 часов.
- 4) Испытание на механические воздействия. Испытание проводят на воздействие линейного ускорения с помощью центрифуги или на воздействие вибрации с помощью вибростенда LDS V875-440НВТ. Вид испытания и параметры воздействия указываются в технических условиях на микросборку.
- 5) Контроль электрических параметров при пониженной и повышенной температуре среды. Контроль электрических параметров при пониженной температуре и повышенной температуре проводится после выдержки микросборок в камере холода и тепла при минус 60°С и +85С в течение 1 часа

### Список литературы

1. АО "НИТИ" Авангард": сайт. – URL: <http://nitiavangard.ru/> (дата обращения: 16.04.2023)
2. Производство тонкопленочных микросхем [Текст]: [Учеб. пособие для подгот. рабочих на производстве] / В. И. Минаков, М. З. Коган. - [Ленинград]: [Энергия. Ленингр. отд-ние], [1973]. - 175 с.: ил.; 20 см.
3. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы//под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 552 с.
4. Селезнев Б.И., Гудков Г.В. Поверхностные явления в полупроводниках Великий Новгород, НовГУ им Ярослава Мудрого,-2021, 80 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АЧХ МАГНОННОГО КРИСТАЛЛА

ВЕДЕРНИКОВ Л.С., УСТИНОВ А.Б.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

**Аннотация.** Теоретически исследовано влияние намагниченности насыщения и глубины канавок касательно намагниченного магنونного кристалла на его амплитудно-частотную характеристику. Канавки получены путем травления поверхности пленки железо-иттриевого граната. Исследования проводились для случая распространения поверхностных спиновых волн. Показано, что при увеличении намагниченности насыщения количество запрещенных зон возрастает. При увеличении глубины канавок ширина некоторых запрещенных зон возрастает, а некоторых уменьшается.

*Ключевые слова:* магنونный кристалл, спиновые волны

### 1. Введение

Периодические магнитные структуры, которые в последнее десятилетие получили название магنونных кристаллов (МК), представляют большой интерес для создания спин-волновых устройств обработки СВЧ сигналов. Интерес этот обусловлен особенностями дисперсионных характеристик спиновых волн (СВ), распространяющихся в МК. Благодаря этому МК являются удобной экспериментальной моделью для изучения линейных и нелинейных волновых эффектов. На основе магنونных кристаллов возможно создание таких микроволновых устройств, как магنونные транзисторы [1], микроволновые фильтры [2], фазовращатели [3], ячейки памяти [4], физические резервуарные компьютеры [5] и другие.

Целью настоящей работы является исследование влияния намагниченности насыщения и глубины канавок на амплитудно-частотную характеристику магنونного кристалла. Полученные результаты могут быть полезны в дальнейшем при разработке новых устройств магنونники.

### 2. Теоретическая модель

Для нахождения дисперсии спиновых волн в МК использовался метод связанных волн. Метод состоит из двух этапов. На первом этапе рассчитываются дисперсионные характеристики поверхностных спиновых волн для пленок двух толщин  $L_1$  и  $L_2$  (см. рис. 1 (а)), где  $L_1$  - толщина самой пленки, а  $L_2 = L_1 - \Delta L$  - толщина травленной части пленки,  $\Delta L$  - глубина канавок. На втором этапе рассчитывается дисперсия в периодической магнитной структуре. Для этого используется следующая формула, полученная методом связанных волн [6]:

$$\cos(K\Lambda) = \cos(k_1 d_1) \cos(k_2 d_2) - \frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1 k_2} \sin(k_1 d_1) \sin(k_2 d_2), \quad (1)$$

где  $K$  - блоховский волновой вектор,  $\Lambda$  - период структуры, а  $k_1$  и  $k_2$  волновые числа ПСВ, соответствующие толстым и тонким участкам пленки,  $d_1$  и  $d_2$  - протяженность толстого и тонкого участков пленки (см. рис. 1 (а)). Коэффициент передачи МК рассчитывается по следующей формуле:

$$H_{МК} = 20 \cdot \lg(e^{-\alpha d}), \quad (2)$$

где  $\alpha = 2\pi\gamma\Delta H / v_{gr}$  - декремент пространственного затухания,  $\Delta H$  - полуширина кривой ферромагнитного резонанса,  $d$  - расстояние между антеннами,  $\gamma = 2.8 \text{ МГц/Э}$  - гиромагнитное отношение, а  $v_{gr} = \partial\omega / \partial K$  - групповая скорость спиновой волны в периодической магнитной структуре.

На рисунке 1 (б) приведена теоретическая (пунктирная линия) и экспериментальная (сплошная линия) АЧХ магнетонного кристалла. Как видно, теоретическая кривая хорошо описывает положение и количество запрещенных зон. Исследование проводилось для МК, имеющего следующие параметры: намагниченность насыщения  $M_0 = 1950 \text{ Гс}$ , поле подмагничивания  $H = 1417 \text{ Э}$ , толщина пленки  $L_1 = 5.5 \text{ мкм}$ , толщина «канавки»  $L_2 = 5 \text{ мкм}$ , ширина толстого участка  $d_1 = 100 \text{ мкм}$ , ширина «канавки»  $d_2 = 50 \text{ мкм}$ , период структуры  $\Lambda = 150 \text{ мкм}$ , расстояние между антеннами  $d = 6 \text{ мм}$  и полуширина кривой ферромагнитного резонанса  $\Delta H = 0.5 \text{ Э}$ .

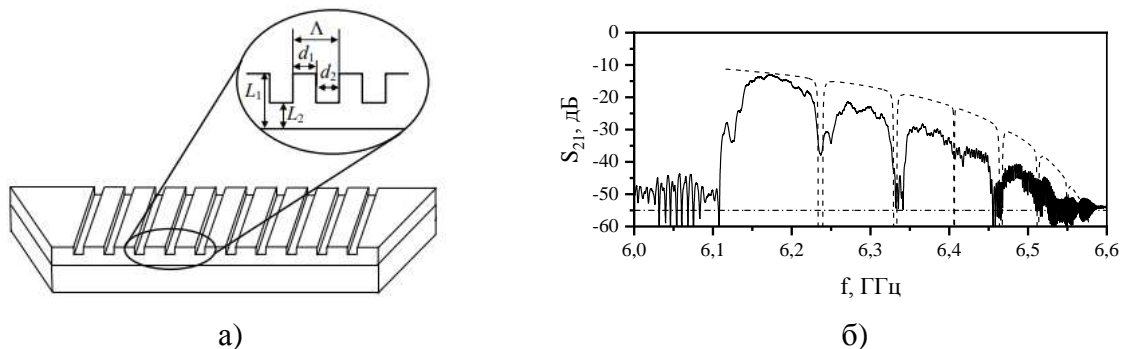


Рис. 1. Схематическое изображение магнетонного кристалла (а), экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктирная линия) АЧХ МК. Штрих-пунктирная линия показывает уровень электромагнитной наводки

### 3. Результаты

На рисунке 2 (а)-(в) показаны результаты расчета АЧХ МК при разных значениях намагниченности насыщения  $M_0$ . Как видно по данным графикам, при увеличении  $M_0$

уменьшаются потери спиновой волны. Связано это с тем, что групповая скорость, напрямую определяющая потери СВ, зависит от намагниченности насыщения. Чем выше  $M_0$ , тем выше  $v_{gr}$ , и, следовательно, меньше значение декремента затухания  $\alpha$ . За счет этого в диапазоне  $H_{МК}$  от 0 до -55 дБ появляются новые запрещенные зоны. Нижнее значение  $H_{МК}$  было взято -55 дБ для дальнейшего анализа, так как оно соответствует уровню электромагнитной наводки между антеннами спиновых волн, ниже которого измерение АЧХ МК не представляется возможным дБ (см. рисунок 1 (б)). Поэтому далее было проведено более детальное исследование влияния намагниченности насыщения на количество запрещенных зон для случая вносимых потерь менее -55 дБ. Результаты приведены на рисунке 2 (г), из которого видно, что в диапазоне  $M_0$  от 1000 до 2500 количество ЗЗ возрастает от 1 до 8.

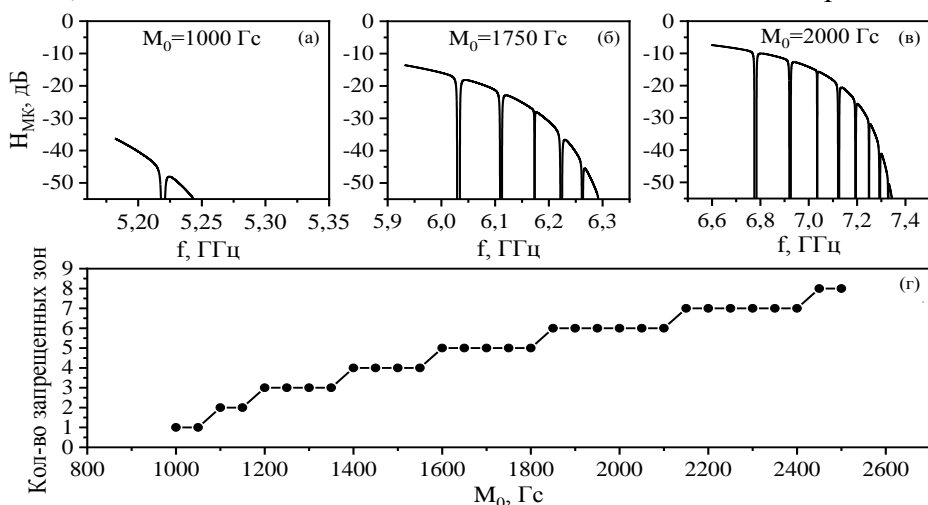


Рис. 2. АЧХ при  $M_0$  равной 1000 (а), 1750 (б) и 2000 (в) Гс и график зависимости количества запрещенных зон от намагниченности насыщения  $M_0$  (г)

На рисунке 3 (а)-(в) показаны результаты расчета АЧХ МК при разных значениях глубины канавок  $\Delta L$ . При расчетах  $L_2$  оставалась величиной неизменной, глубина канавок изменялась за счет увеличения толщины пленки  $L_1$ . По данным графикам видно уширение запрещенных зон, которое приводит к уменьшению количества ЗЗ. Однако вторая и третья запрещенные зоны расширяется с увеличением  $\Delta L$  до 3 мкм. При дальнейшем увеличении  $\Delta L$  эти ЗЗ начинают сужаться, пока не исчезнут. На рисунке 3 (г) приведены результаты детальных исследований влияния глубины канавок на ширину первой ЗЗ. Они показывают, что в диапазоне  $\Delta L$  от 0.2 до 5 мкм значение  $\Delta f$  увеличивается от 11 до 77.7 МГц.

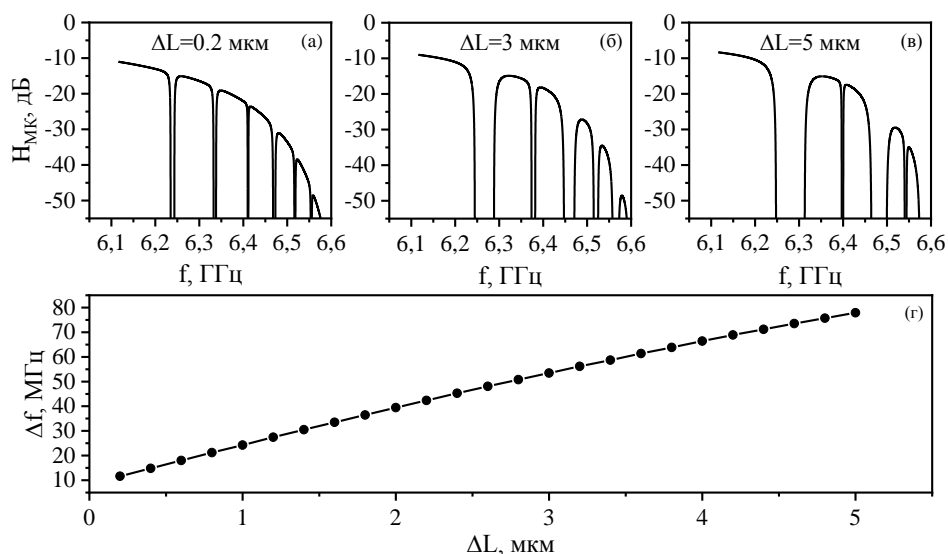


Рис. 3. АЧХ при  $\Delta L$  равной 0.2 (а), 3 (б) и 5 (в) мкм и график зависимости ширины запрещенной зоны от глубины канавок (г)

#### 4. Заключение

В данной работе было проведено моделирование амплитудно-частотной характеристики магنونного кристалла методом связанных волн. Рассматривалось влияние глубины канавок  $\Delta L$  и намагниченности насыщения  $M_0$  МК на АЧХ МК. Был сделан вывод, что количество запрещенных зон зависит от намагниченности насыщения и разности толщины толстого и тонкого участка магنونного кристалла. Большему  $M_0$  соответствует большее количество ЗЗ, обратная же зависимость наблюдалась с ростом  $\Delta L$ . Кроме того, была исследована ширина ЗЗ в зависимости от  $\Delta L$ . Результаты показали, что ширина ЗЗ ведет себя по-разному для разных запрещенных зон. Так, ширина первой, третьей и пятой ЗЗ увеличивается с ростом глубины канавок. Ширина второй и четвертой ЗЗ сначала увеличивается с ростом  $\Delta L$  до 3 мкм, а затем уменьшается. Полученные результаты могут быть полезны в дальнейшем при разработке новых устройств магنونники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-609).

#### Список литературы

1. Chumak A. V., Serga A. A., Hillebrands B. Magnon transistor for all-magnon data processing //Nature communications. – 2014. – Т. 5. – №. 1. – С. 4700.
2. Ustinov A. B. et al. Spin-wave band-pass filters based on yttrium iron garnet films for tunable microwave photonic oscillators //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2015. – Т. 661. – №. 1. – С. 012058.
3. Zhu Y., Chi K. H., Tsai C. S. Magnonic crystals-based tunable microwave phase shifters //Applied Physics Letters. – 2014. – Т. 105. – №. 2. – С. 022411.
4. Chumak A. V. et al. Storage-recovery phenomenon in magnonic crystal //Physical Review Letters. – 2012. – Т. 108. – №. 25. – С. 257207.
5. Watt S. et al. Implementing a magnonic reservoir computer model based on time-delay multiplexing //Physical Review Applied. – 2021. – Т. 15. – №. 6. – С. 064060.
6. Yariv A., Yeh P. Optical waves in crystals. – New York : Wiley, 1984. – Т. 5.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

ДЖУРАЕВА Е.Н., МАКСИМОВ А.И.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Объектом исследования являются материалы на основе углеродных коллоидных квантовых точек. Также рассмотрены методы синтеза и применения углеродных коллоидных квантовых точек.

*Ключевые слова:* углеродные квантовые точки, синтез углеродных квантовых точек.

Углеродные квантовые точки (УКТ) представляют собой нанообъекты, ядро которых состоит из  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизованных состояний углерода. Поверхность ядра при этом образована различными функциональными группами: аминными, эпоксидными, карбонильными, альдегидными и гидроксильными. Углеродные квантовые точки могут быть легированы кремнием, серой, бором [1].

Размер углеродных квантовых точек составляет менее 10 нм в диаметре [2]. Установлено, что они превосходят традиционные полупроводниковые квантовые точки благодаря более низкой токсичности, высокой биосовместимости, хорошей химической инертности, регулируемой фотолюминесценции [3]. Излучение УКТ может принадлежать диапазону от глубокого ультрафиолета до ближнего инфракрасного излучения и определяется размером структуры, формой, поверхностными функциональными группами, дефектами и гетерогенной гибридизацией углеродной сети [4].

Благодаря этим свойствам, УКТ нашли свое применение в адресной доставке лекарств, диагностике заболеваний [5], а также в качестве люминесцентных меток для биологической визуализации и детектирования [6].

Методы получения углеродных квантовых точек подразделяются на методы «сверху вниз» и «снизу вверх». Стратегия синтеза и выбранные прекурсоры определяют физико-химические свойства получаемых структур: размер, кристалличность, содержание кислорода или азота, характеристики излучения, коллоидную стабильность.

Метод «сверху вниз» основан на разрушении больших углеродных структур химическими или физическими методами, включая метод дугового разряда, электрохимический метод, метод химического окисления и лазерной абляции.

Тогда как для методов «снизу вверх» характерно образование углеродных квантовых точек путем карбонизации и полимеризации ряда малых молекул посредством химической реакции. Это такие методы, как гидротермальный синтез, микроволновый пиролиз и другие [7]. Преимущества и недостатки методов синтеза приведены в таблице 1.

УКТ, полученные методами «сверху вниз», имеют плоскую морфологию с четкой кристаллической структурой, наследующей графитоподобную структуру атомных плоскостей. В то время как УКТ, полученные «снизу вверх», часто имеют сферическую форму без кристаллической упорядоченности, имеющие в структуре элементы  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизованных состояний углерода (рис. 1) [8].

**Преимущества и недостатки методов получения УКТ**

Метод	Тип	Преимущества	Недостатки
Гидротермальный	«снизу-вверх»	Однородный размер частиц, высокий выход флуоресценции	Длительное время получения
Микроволновый	«снизу-вверх»	Простой в получении, быстрый и экологичный метод	Низкий выход флуоресценции, большое количество примесей
Дугового разряда	«сверху-вниз»	Превосходная диспергируемость в воде	Большой разброс в размере частиц
Электрохимический	«сверху-вниз»	Возможность легкого управления размером частиц и свойствами флуоресценции	Требуется специальное оборудование со сложной эксплуатацией
Лазерная абляция	«сверху-вниз»	Превосходная диспергируемость в воде, хороший выход флуоресценции	Неоднородный размер частиц, требуется специальное оборудование со сложной эксплуатацией
Химическое окисление	«сверху-вниз»	Превосходная диспергируемость в воде, хороший выход флуоресценции	Требуется специальное оборудование со сложной эксплуатацией

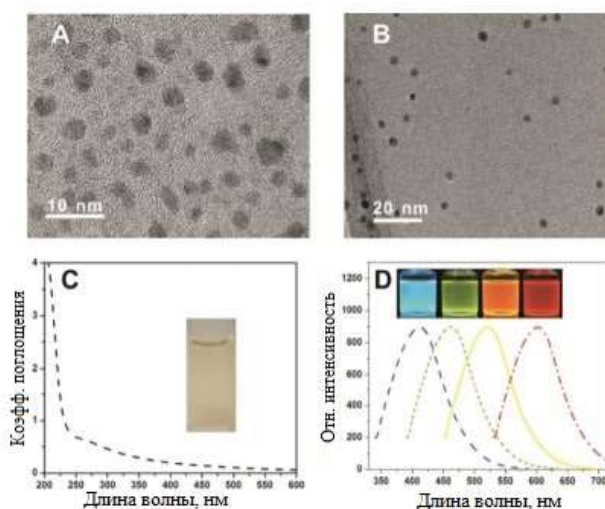


Рис. 1. Характеристики УКТ, полученных разными методами: А - ПЭМ-изображение УКТ, полученных методом «сверху вниз»; В - ПЭМ-изображение УКТ, полученных методом «снизу вверх»; С - УФ-видимый спектр УКТ; D - спектры фотолюменесценции УКТ с различными цветами, начиная от синего и заканчивая красным [8]

В данной работе синтез углеродных квантовых точек проводили методом микроволнового пиролиза. Микроволновый пиролиз – это синтез, при котором органический прекурсор подвергается термохимическому разложению под воздействием микроволнового излучения. Данный метод сокращает скорость реакции и обеспечивает быстрый и однородный нагрев реакционной смеси, что позволяет получить низкий разброс размеров углеродных квантовых точек. Другими достоинствами микроволнового пиролиза являются возможность контроля условий синтеза, простота проведения и экологичность.

Обычно синтез флуоресцентных углеродных квантовых точек проводится методом пиролиза или микроволнового пиролиза. В качестве примера приведем несколько вариантов формирования таких коллоидных систем.

1. Для синтеза используются следующие прекурсоры: глюкоза ( $C_6H_{12}O_6$ ), дистиллированная вода, ПЭГ-200 ( $H(OCH_2CH_2)_nOH$ ). После смешивания добиваются однородности раствора и обрабатывают смесь в микроволновом реакторе при мощности от 450 до 750 Вт.

2. В качестве источника углерода используется одна из органических кислот, например, лимонная кислота, а в качестве источника азота – мочевины. Проводится этап гомогенизации раствора в течение нескольких минут и регулировка pH раствора путем добавления щелочи (NaOH). Полученный прозрачный раствор помещается в микроволновый реактор для проведения пиролиза. Результатом синтеза является порошок желтого цвета, который может быть растворен в фосфатном буферном растворе (PBS) для дальнейших применений.

3. Приготовление легированных азотом углеродных квантовых точек часто осуществляется путем растворения мочевины в органической субстанции, например, апельсиновом соке, с последующим пиролизом в микроволновой печи до полного обугливания. Отделение углеродных квантовых точек осуществляется с помощью центрифугирования диспергированных порошков. При этом происходит удаление крупных взвешенных частиц.

Полученные растворы используются для регистрации присутствия катионов металлов в растворах различных жидкостей, включая биологические среды.

Таким образом углеродные коллоидные квантовые точки перспективны для применения в рамках биотехнологии и биомедицины за счет совместимости, экологичности и возможности быстрой утилизации. Рассмотренные параметры процессов синтеза позволяют синтезировать как нелегированные УКТ, так и растворы легированных азотом квантовых точек для применения в системах селективной регистрации и определения концентраций ионов металлов в растворах.

### Список литературы

1. Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика / Алешин А.Н., Белорус А.О., Врублевский И.А. [и др.] // под ред. В.А. Мошниковой, А.И. Максимова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. – с. 197-222.
2. Шеметюк А.Л., Истомина М.С. Микроволновый синтез и исследование углеродных квантовых точек для внедрения в матрицы пористого кремния. Наука настоящего и будущего, 2021, том 1, с. 209–212.
3. Lim S., Shen W., Gao Z.Q. Carbon quantum dots and their applications // Chem. Soc. Rev – 2015. – № 44. – P. 362-381.
4. Alam S.M., Arundithi A., Lin H. Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots // Journal of Materials Chemistry – 2014. – № 34. – P. 6954-6960.
5. A graphene quantum dot-based FRET system for nuclear-targeted and real-time monitoring of drug delivery / Chen F.H., Wang Z., Zong S., Chen P., Zhu D., Wu L., Cui Y // Nanoscale – 2015. – № 37. – P. 15477-15486.
6. Wang B, Yu J, Sui L. Rational design of multi-coloremissive carbon dots in a single reaction system by hydrothermal // Adv Sci (Weinh) – 2020. – № 8. – P. 15477-15486.
7. Recent Advances in Functional Carbon Quantum Dots for Antitumour / Rong C., Long X., Meixiu L., Fengyi D., Zhirong W. // International Journal of Nanomedicine – 2021. – № 16. – P. 7195-7229.
8. Feng H., Qian Z. Functional Carbon Quantum Dots: A Versatile Platform for Chemosensing and Biosensing // The Chemical Record – 2017. – № 18. – P. 491-505.



## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛА С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ И ГЕТЕРОПЕРЕХОДАМИ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВА- НИЯ

ДИМИТРОВ Д. Ц.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им.

В.И.Ульянова

<sup>2</sup> Софийский университет имени святого Климента Охридского

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследований тонких слоев на основе оксидов металлов. Представлены подходы управления как химического состава, так и морфологии получаемых оксидных пленок. К одному из важных результатов работы относится обнаружение термовольтаического эффекта в неоднородно легированных слоях оксида цинка.

*Ключевые слова:* оксиды металлов, золь-гель, цитотоксичность, термовольтаический эффект

Данный доклад охватывает исследования, начатые более 25 лет назад в ЛЭТИ под руководством профессора Мошникова В.А., продолженные в постдоках в Израиле и в Японии, а также в процессе преподавания в Софийском университете.

Основные материалы первоначальных исследований были на базе диоксида олова, слой которого получали методом управления наноархитектоникой за счет окисления первоначальных металлических пленок олова и целенаправленного легирования для изменения электро-физических свойств, а также морфологии поверхности. Основные результаты отражены в работах [1-7].

В этих работах удалось управлять окислением пористых структур с возможностью контролировать концентрацию кислорода в диоксиде олова [1] с помощью эллипсометрии [3]. При допировании теллуридом олова, полученным иодидным методом с последующим отжигом и удалением легколетучих элементов, обеспечивается управление шероховатостью [5-6]. Это позволяет расширить функциональные возможности датчиков на токсичные и взрывоопасные газы [7].

С развитием нанотехнологий, особенно золь-гель методов, были развиты способы формирования слоев диоксида олова, оксида цинка и тройных оксидов, а также формирование гетеропереходов путем легирования. При этом основное внимание уделялось особенностям взаимосвязи фотокаталитических и сенсорных свойств [8-11]. На основе этих работ было предложено научно-техническое решение, защищенное патентом [12].

Способ определения цитотоксичности наноматериалов на основе оксида цинка, заключающийся в том, что наноматериал приготавливают в виде двухслойной наноструктуры, в которой верхний слой модифицирован атомами железа, нанесенной на диэлектрическую подложку, к которой формируют токопроводящие контактные площадки, соединенные посредством контактных проводников с измерительным устройством, образующие биосенсор, для определения цитотоксичности измеряют временную зависимость сенсорного отклика пленки при взаимодействии ее поверхности с бактериальной суспензией и для оценки цитотоксичности на основании полученной зависимости определяют среднее время жизни колонии бактерий.

Также, к основным результатам этих этапов работы относится обнаружение термовольтаического эффекта на неоднородно легированных слоях оксида цинка [13-15]. Сущность

термовольтаического эффекта заключается в переходе диэлектриков Мотта (легированная часть ZnO) в проводящее состояние при достижения некоторой температуры в однородно нагретом полупроводнике. При этом, резко возрастает концентрация носителей заряда, создается их поток в не легированную часть полупроводника. Это приводит к появлению разности потенциала и кратковременному падению температуры в легированной части. В результате вновь образуются условия для существования диэлектриков Мотта. Таким образом реализуется режим подачи импульсов потенциала во времени (последующий импульс возникает при достижении температуры значения температуры перехода Мотта). Более подробно эти эффекты рассмотрены в [13], а также, предложено научно-техническое решение, защищённое патентом [16]

### Список литературы

1. Control of defect in the gas-sensitive tin dioxide layers / Dimitrov D.Tz., Lutskaya O.F., Moshnikov V.A. // *Electron Technology (Warsaw)*. 2000. Т. 33. № 1. С. 61-65
2. SnO<sub>2</sub> based gas sensitive sensor / Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D.Tz., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M. // *Thin Solid Films*. 1997. Т. 296. № 1-2. С. 168-171.
3. Эллипсометрия как экспресс-метод установления корреляции между пористостью и газочувствительностью слоев диоксида олова / Димитров Д.Ц., Лучинин В.В., Мошников В.А., Панов М.В. // *Журнал технической физики*. 1999. Т. 69. № 4. С. 129-130.
4. Методика исследований субмикровыделений в поликристаллических материалах методом внутреннего трения / Андреев Ю.Н., Бестаев М.В., Димитров Д.Ц., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Ярославцев Н.П. // *Физика и техника полупроводников*. 1997. Т. 31. № 7. С. 841-843.
5. Атомно-силовая микроскопия слоев диоксида олова для газовых сенсоров / Бестаев М.В., Димитров Д.Ц., Ильин А.Ю., Крюков И.И., Мошников В.А., Трегер Ф., Штиц Ф. // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 1998. Т. 62. № 3. С. 549-551.
6. Исследование структуры поверхности слоев диоксида олова для газовых сенсоров атомно-силовой микроскопией / Бестаев М.В., Димитров Д.Ц., Ильин А.Ю., Мошников В.А., Трэгер Ф., Штиц Ф. // *Физика и техника полупроводников*. 1998. Т. 32. № 6. С. 654-657.
7. Датчики токсичных и взрывоопасных газов и паров на основе полупроводникового диоксида олова / Бестаев Ю., Ганус А.И., Димитров Д.Ц., Кузмин А.Р., Мошников В.А., Махин А.В., Таиров Ю.М. // *Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ*. 1997. № 504. С. 47-51.
8. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films / Pronin I.A., Averin I.A., Yakushova N.D., Dimitrov D.T., Krasteva L.K., Papazova K.I., Chanachev A.S., Vojinova A.S., Georgieva A.T., Moshnikov V.A. // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2014. Т. 206. С. 88-96.
9. ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ И СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ ZNO/SIO<sub>2</sub> / Божинова А.С., Канева Н.В., Кононова И.Е., Налимова С.С., Сюлейман Ш.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А., Теруков Е.И. // *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47. № 12. С. 1662-1666.
10. RELATIONSHIP BETWEEN THE PHOTOCATALYTIC AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF ZINC OXIDE DOPED WITH COPPER AND MANGANESE / Pronin I.A., Averin I.A., Donkova B.V., Dimitrov D.T., Pencheva J.A., Moshnikov V.A. // *Semiconductors*. 2014. Т. 48. № 7. С. 842-847.
11. Фотокаталитическое окисление фармацевтических препаратов на тонких наноструктурированных пленках оксида цинка / Пронин И.А., Канева Н.В., Божинова А.С., Аверин И.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А. // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 2. С. 176.
12. Способ определения цитотоксичности наноматериалов на основе оксида цинка / Аверин И.А., Мошников В.А., Димитров Д.Ц., Пронин И.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А. // Патент на изобретение RU 2587630 С1, 20.06.2016. Заявка № 2015113707/10 от 13.04.2015.
13. Термовольтаический эффект в оксиде цинка, неоднородно легированном примесями с переменной валентностью / Пронин И.А., Аверин И.А., Божинова А.С., Георгиева А.Ц., Димитров Д.Ц., Карманов А.А., Мошников В.А., Папазова К.И., Теруков Е.И., Якушова Н.Д. // *Письма в Журнал технической физики*. 2015. Т. 41. № 19. С. 22-28.
14. Investigation of gas-sensitive properties of thin-film thermovoltaic sensor elements based on zinc oxide / Pronin I., Yakushova N., Averin I., Karmanov A., Moshnikov V., Dimitrov D. // *Coatings*. 2019. Т. 9. № 11. С. 693.

15. Development of a physical model of thermovoltaic effects in the thin films of zinc oxide doped with transition metals / Pronin I., Yakushova N., Averin I., Karmanov A., Moshnikov V., Dimitrov D. // Coatings. 2018. Т. 8. № 12. С. 433.

16. Способ изготовления газового сенсора на основе термовольтаического эффекта в оксиде цинка / Аверин И.А., Мошников В.А., Димитров Д.Ц., Пронин И.А., Игошина С.Е., Карманов А.А. // Патент на изобретение RU 2613488 С, 16.03.2017. Заявка № 2015142496 от 06.10.2015.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ АППАРАТНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ НЕЙРОМОРФНЫХ УСТРОЙСТВ

Дудкин А.П., Андреева Н.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

*им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В работе проведено исследование влияния гауссовского шума, содержащегося во входных данных обучающей и тестовой выборок, на работу импульсной нейронной сети. На примере однослойного перцептрона, используемого для распознавания рукописных цифр, продемонстрирована высокая устойчивость ИНС к наличию шума во входных данных. Показано, что при распознавании зашумленных изображений, добавление шума в обучающую выборку позволяет повысить точность распознавания.

*Ключевые слова:* импульсные нейронные сети, синаптическая пластичность, нейроморфные устройства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации – государственное задание в области научной деятельности FSEE-2020-0013.

### **Введение**

В сфере машинного обучения все больше внимания уделяется новому поколению нейронных сетей – импульсным нейронным сетям (ИНС), в которых используются биологически реалистичные механизмы функционирования нейронов мозга человека. Информация, которой обмениваются нейроны в такой сети, представляет из себя простые импульсы (спайки) одинаковой амплитуды, в качестве параметра которых выступает время генерации импульса. В ИНС нейрон выполняет две функции: обрабатывает поступившие импульсы от других нейронов и генерирует импульс при превышении порога активации. Функционирование различных нейронов в ИНС не имеет явно выраженной связи между ними, что ведет к одному из главных достоинств и преимуществ импульсных нейронных сетей перед классическими сетями – асинхронность их работы. Асинхронный характер работы сети в совокупности с принципами функционирования самого нейрона, который активен и тратит энергию только в случае прихода на него импульсов, а остальное время находится в неактивном состоянии, позволяет сделать качественный скачок в увеличении энергоэффективности нейронной сети при ее аппаратной реализации. Классические нейронные сети потребляют в разы больше энергии. Они обмениваются не импульсами, а числами, с которыми приходится делать ряд математических операций, осуществляется это синхронно, то есть пока считается один слой нейронов, следующий слой находится в режиме ожидания, далее происходит передача данных на следующие слои, независимо от того, все ли нейроны передают полезную для сети информацию.

С учетом особенностей работы импульсных нейронных сетей, их аппаратная реализация на архитектуре фон Неймана нецелесообразна. Для аппаратного исполнения ИНС разрабатываются специальные нейроморфные устройства. Использование в нейроморфных

архитектурах мемристорной ЭКБ позволяет повысить эффективность вычислений (количество производимых сетью операций в единицу времени) при снижении энергопотребления. Мемристоры интегрируются в аппаратную часть нейроморфных устройства в структуре кроссбар-массива, образованного двумя сетками ортогональных электродов на пересечении которых располагается сам мемристивный элемент (рис. 1). Применительно к структуре ИНС кроссбар рассматривается как матрица значений весов синапсов, электронным аналогом которых является мемристивный элемент. Одной из нерешенных проблем, возникающих при разработке нейроморфных устройств, является необходимость аппаратной интеграции режима обучения ИНС (т.н. обучение на чипе или *in-situ* обучение). В настоящий момент, аппаратно-реализованные ИНС работают в режиме пропускания, подразумевающим перенос весов программно-предобученной нейронной сети в аппаратную часть. Эффективных алгоритмов обучения нейроморфных устройств *in-situ* на данный момент реализовано не было. В связи с этим актуальным направлением исследований является разработка алгоритмов, методов и режимов обучения нейроморфных устройств.

**В рамках** данной работы было проведено исследование влияния шума в обучающих данных и тестовой выборке на эффективность обучения и работы импульсной нейронной сети прямого распространения, на примере однослойного перцептрона, с помощью которого решалась задача распознавания рукописных цифр.

#### Архитектура и методика обучения ИНС

Исследуемая в работе ИНС состоит из двух слоев – слоя входных нейронов и выходного слоя, образованного возбуждающими и тормозящими нейронами.

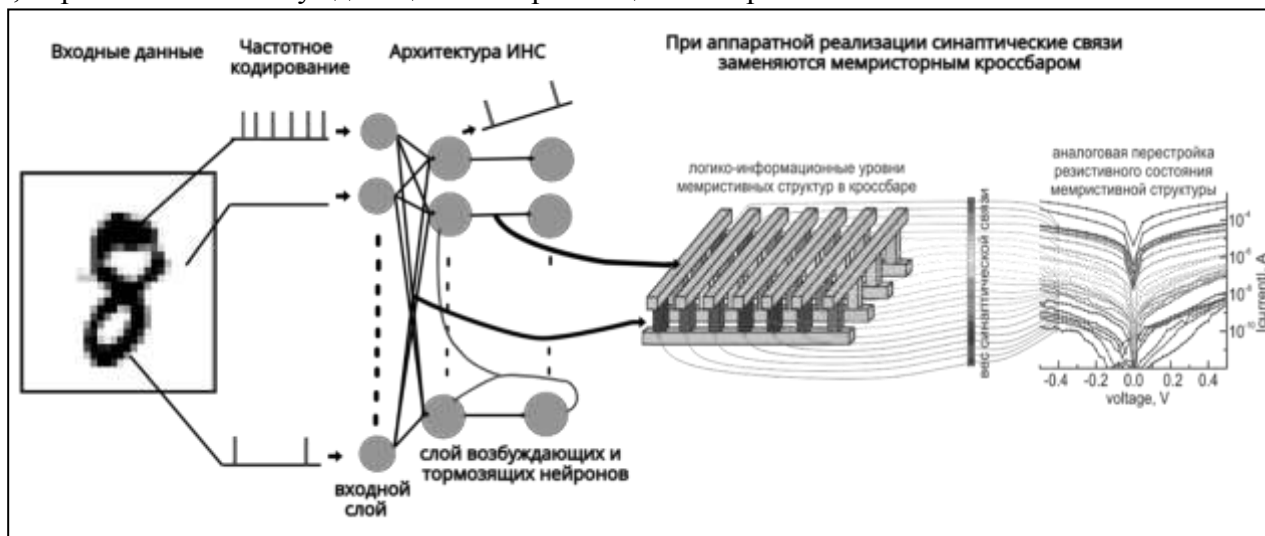


Рис. 1. Принцип работы ИНС.

Для обучения сети используется база данных изображений рукописных цифр, состоящая из 60000 обучающих изображений и 10000 тестовых изображений (MNIST). Каждое изображение представлено в виде значений интенсивности пикселей, которые для обучения импульсной сети переводятся в набор импульсов с помощью частотного кодирования. Чем выше значение интенсивности пикселя, тем чаще будут генерироваться импульсы соответствующим входным нейроном. Процесс обучения основан на модели пластичности STPD (*spike timing dependent plasticity*), которая реализует процесс изменения весов синапсов, в зависимости от времени генерации нейроном выходного слоя импульса. Если нейрон сгенерировал импульс, то синапсы, по которым импульсы пришли на этот нейрон до момента генерации - усиливаются, а синапсы, по которым импульсы пришли уже после генерации

нейроном импульса, наоборот, ослабляются. Таким образом, когда на нейрон приходит поток данных, он реагирует (испускает импульс) на коррелирующие между собой данные, при этом усиливаются синапсы, которые передали эти данные, а остальные синапсы ослабляются.

Изменение веса синапса по закону STDP описывается выражением:

$$\Delta w = \begin{cases} a^+ w(1 - w), & \text{если } t_j - t_i \leq 0, \\ a^- w(1 - w) & \text{если } t_j - t_i > 0, \end{cases}$$

где  $t_i$  и  $t_j$  – времена генерации импульса пост- и пресинаптическим нейроном (пост-нейрон – это нейрон выходного слоя, пресинаптический нейрон – это нейрон входного слоя),  $\Delta w$  – шаг изменения веса синапса,  $a^+$  и  $a^-$  коэффициенты обучения, которые влияют на точность выявления корреляций в данных, то есть на процесс обучения ИНС.

### **Влияние шума во входных данных на эффективность обучения**

Добавляемый в эксперименте шум – это случайным образом сгенерированная последовательность импульсов, подаваемая на вход сети вместе с входными данными, в которых изначально шум отсутствовал. На рисунках 2 и 3 представлены зависимости точности распознавания от уровня шума. Уровень шума – это отношение суммы импульсов (в виде которых представлено изображение), к сумме импульсов добавляемого шума, выраженное в процентах.

Методика проведения экспериментов:

1. ИНС обучена на выборке, в паттерны которой был добавлен шум, тестирование сети на точность распознавания проводится без добавления шума в тестовую выборку.
2. ИНС обучена на выборке, не содержащей шум, тестирование сети проводится с добавлением шума в паттерны тестовой выборки.
3. ИНС обучена на выборке, в паттерны которой был добавлен шум, тестирование сети проводится на тестовой выборке, в паттерны которой был добавлен шум.

В первом эксперименте в паттерны обучающей выборки был добавлен шум. Снижение точности распознавания начинается при значении уровня шума равном 55%, а при достижении значений в 120%-300% точность распознавания резко уменьшается до нуля (рис. 2 – цифры нужно сделать крупнее). Такой результат говорит о высокой устойчивости сети к шуму. Это обусловлено тем, что ИНС работает не со статическими данными, а с динамическими, и в процессе работы реагирует на данные, которые коррелирует между собой в течении некоторого промежутка времени (окна обучения). Увеличивающийся уровень шума в обучающей выборке принципиально не влияет на качество обучения до определенного момента, так как, в общем случае, шум является случайным и не коррелирует с входными данными.

Во втором эксперименте сеть обучалась на выборке без добавления шума, но тестировалась на выборке, содержащей шум. Сеть показала еще большую устойчивость, работая без потери точности распознавания до значения уровня шума, не превышающего 120%, и с незначительными потерями точности (в пределах допустимого) до уровня шума порядка 240% (рис. 2).

В третьем эксперименте получен ряд зависимостей, описывающих влияние шумов в тестовой выборке на точности распознавания изображений с использованием ИНС, обученной на выборке, содержащей шум (рис. 3). Как видно из приведенных на рис. 3 результатов, наличие шума в обучающей выборке позволяет существенно повысить точность распознавания зашумленных изображений. При этом, если исходно обучить ИНС на зашумленной

выборке и в качестве тестовой использовать выборку, не содержащую шумов, повышения точности распознавания не наблюдается.

Полученные результаты представляют практический интерес для разработок и аппаратной реализации нейроморфных устройств, позволяя оптимизировать алгоритмы обучения ИНС для решения реальных (неидеализированных) задач. Зная примерный уровень шума в реальных данных, с которыми сети предстоит работать, и воспользовавшись полученным зависимостям (рис. 3) можно подобрать оптимальный уровень шума, который должен присутствовать в обучающей выборке для достижения максимальной эффективности работы ИНС.

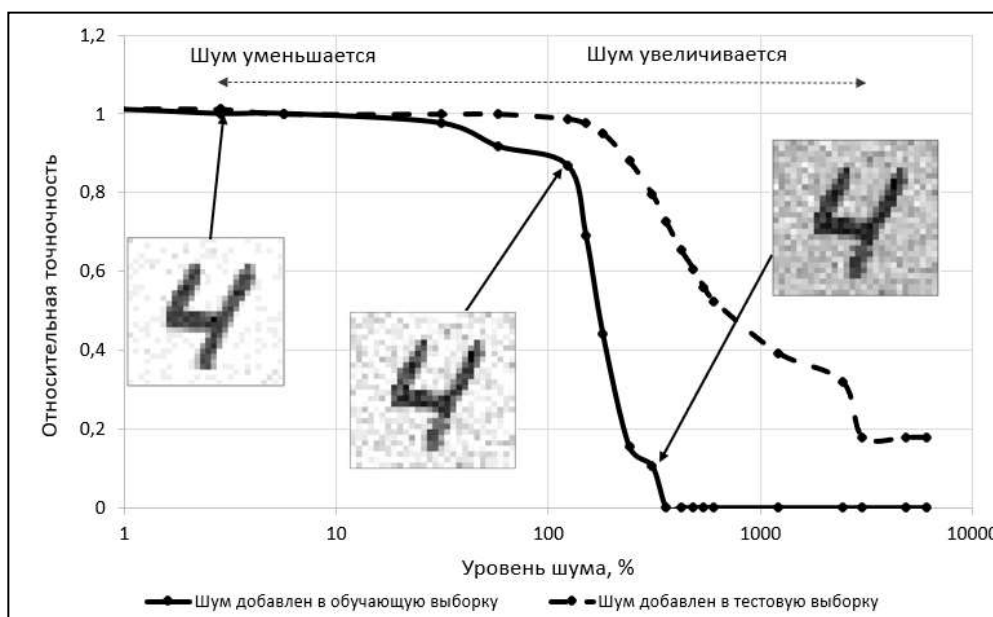


Рис. 2. Зависимость точности распознавания изображений от уровня добавленного шума в обучающую или тестовую выборки.

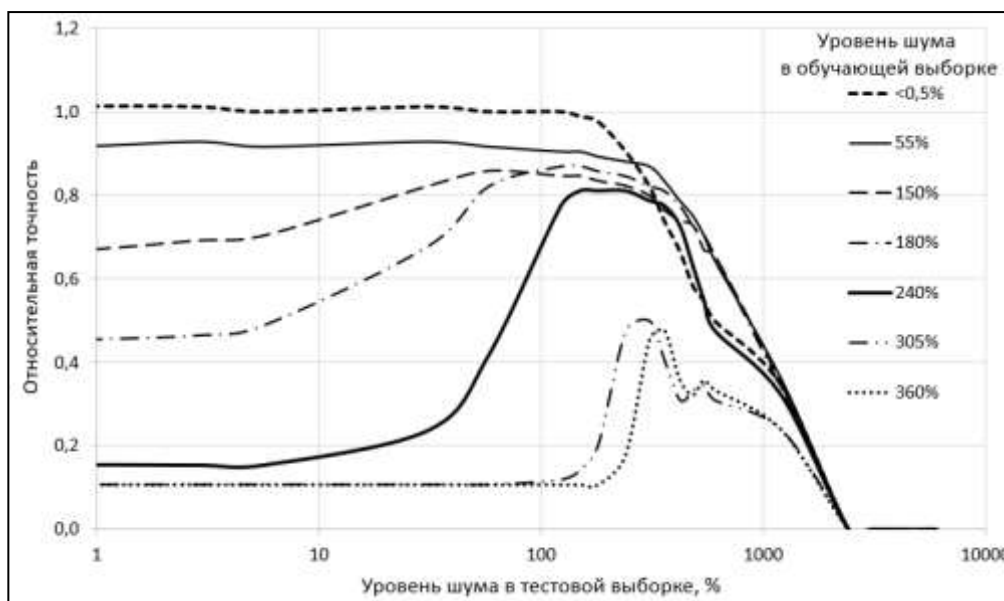


Рис. 3. Зависимость точности распознавания изображений ИНС, обученными на зашумленных выборках, от уровня шума в тестовой выборке.

### **Заключение**

В результате выполненного исследования проведен анализ влияния наличия шума в данных обучающей и тестовых выборок на эффективность ИНС в режимах обучения и распознавания изображений. На примере однослойного перцептрона была продемонстрирована высокая устойчивость исследуемой нейронной сети к наличию гауссовского шума в обучающей и тестовой выборках, что обусловлено высокой селективностью ИНС к наличию корреляций во входных данных.

## **ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ РАБОТЫ ИСТОЧНИКА ИОНОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

Егорова С.И., Сидорова С.В.

*Московский государственный университет имени Н.Э.Баумана*

**Аннотация.** Описаны области применения ионного источника, доказана необходимость ионной обработки в процессе создания устройств нано- и микроэлектроники, проведена пуско-наладка источника ионов (ИИ), определен необходимый режим работы ИИ, проведена серия экспериментов по влиянию ионной обработки на качество металлических и кремниевых образцов.

*Ключевые слова:* источник ионов, шероховатость, ионно-лучевое травление, вольтамперная характеристика.

### **Введение**

При создании различных устройств микро- и наноэлектроники необходимо учитывать качество поверхности перед проведением дальнейших технологических операций, таких как нанесение покрытий, фотолитография, ионная имплантация и травление резиста. Параметром, характеризующим качество поверхности, является шероховатость.

Шероховатость поверхности влияет на адгезию дальнейшего наносимого покрытия [1–3], вероятность возникновения диэлектрического пробоя в компонентах микроэлектроники [4] и «вспучивания» тонкопленочных композитных пленок [5].

Необходимые свойства поверхности можно получить с помощью предварительной обработки поверхности, в том числе с помощью травления. Актуальность такой обработки объясняется обширной сферой её применения, так как в результате неё происходит ионное травление различных материалов [6], ионное ассистирование и активация поверхности [7] и ионная очистка [8–11].

Так же приборы и устройства, сформированные в многослойный кластер «металл-диэлектрик-полупроводник» создают из чередующихся пленок с толщиной от единиц до десятков и сотен нанометров [12, 13]. При этом из-за разницы параметров решетки, коэффициентов термического расширения, поверхностного натяжения и других параметров многослойные структуры подвержены появлению остаточных напряжений [14, 15]. В качестве способа уменьшения остаточных напряжений используются ионно-плазменные методы очистки, ассистирования и травления.

Целью работы является получение рабочей характеристики источника ионов и определение режимов уменьшения шероховатости поверхности после ионной обработки.

### **Пуско-наладка источника ионов**

Ионный источник — устройство для получения в вакууме ионного пучка пространственно сформированного потока ионов, скорость направленного движения которых много больше их тепловых скоростей. Для выбора режимов работы источника ионов необходимо знать его вольт-амперную характеристику.

Снятие вольт-амперной характеристики проводилось в режиме стабилизации тока. Максимальный ток  $I_{\max} = 30$  мА, максимальное напряжение  $U_{\max} = 3000$  В, максимальная мощность  $P_{\max} = 1000$  Вт. При различном потоке газа испускаемый поток ионов принимает разную форму: столб и купол.

Для предотвращения концентрации ионов вблизи источника необходимо избегать свечения плазмы в виде купола. Для определения параметров работы источника, при котором плазма имеет столбчатую форму, произведена серия измерений, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Форма потока ионов при различном потоке газа**

Поток Ar, см <sup>3</sup> /мин	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5
Состояние	Столб						Купол					Пробой	
$P \cdot 10^{-4}$ , мбар	2,8	5,1	7,2	11	11	11	11	11	11	11	11	12	13
U, В	2800	2800	2320	1870	1500	1080	650	520	330	330	340	320	310
I, мА	30	30	30	30	30	31	32	34	35	37	37	720	730

По результатам измерений можно сделать вывод о том, что при работе с потоком больше 6 см<sup>3</sup>/мин. происходит пробой: резко повышается ток источника и понижается напряжение. При потоке рабочего газа 3,5-5,5 см<sup>3</sup>/мин. плазма концентрируется вблизи источника ионов, формируя купол, а напряжение уменьшается в 4-8 раз. При таких режимах работы невозможно производить травление, так как нет направленного потока ионов.

Подходящая форма потока ионов достигается при потоке рабочего газа до 3 см<sup>3</sup>/мин. При таком режиме формируется четкий «столб» плазмы. Но при слишком малом потоке рабочего газа (0,5 см<sup>3</sup>/мин.) наблюдается очень слабое свечение плазмы, следовательно, при таком режиме источник работает нестабильно.

Поэтому принято решение о снятии ВАХ источника при потоках от 1 до 3 см<sup>3</sup>/мин. Проводилось три параллельных измерения напряжения при различном потоке газа (от 1 до 3 см<sup>3</sup>/мин.) и токе (от 5 до 30 мА). По результатам измерения построены графики ВАХ источника при различных потоках газа аргона, представленные на рисунке 1.

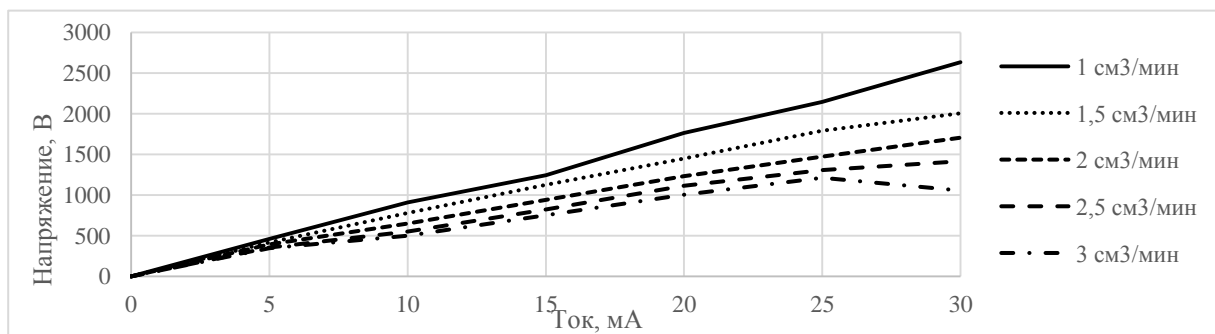


Рисунок 1 – ВАХ источника ионов при разных потоках рабочего газа (аргон)

Подходящим режимом для работы с источником ионном является поток 2 см<sup>3</sup>/мин, стабилизация по току,  $I_{\max} = 30$  мА. Такой режим будет использоваться для определения зависимости влияния параметров ионного травления на шероховатость металлических и кремниевых образцов.



### Ионная обработка металлических и кремниевых подложек

Для проведения процесса очистки необходимо установить источник ионов в нижний фланец камеры, затем закрепить образец на подложкодержателе. При очистке необходимо повернуть подложкодержатель таким образом, чтобы образец находился ровно над источником ионов. Расстояние от источника ионов до подложкодержателя составляет 280 мм.

По результатам проведения эксперимента измеряли параметр шероховатости ( $R_a$ ) поверхности подложки при варьировании угла падения ионного луча от 0 до 37 градусов, времени обработки от 3 до 7 минут. Обработка проводится при давлении  $2 \cdot 10^{-1}$  Па, силе тока 30 мА, напряжении 2 кВ и потоке газа аргона  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Измерение шероховатости проводилось на профилометре TR220. Шероховатость **металлических** образцов до обработки равна 0,22 мкм. Результаты эксперимента при измерении шероховатости представлены на рисунке 2.

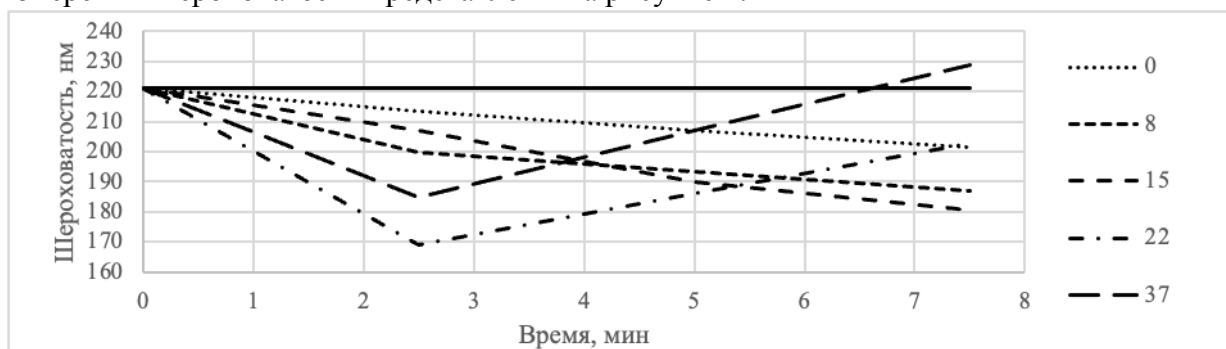


Рисунок 2 – Зависимость шероховатости металлических образцов от угла падения ионов и времени обработки (сплошная линия – базовое значение шероховатости)

При анализе полученных данных было выяснено, что при травлении под углами до 15 градусов с увеличением времени происходит медленное уменьшение шероховатости с 0,22 до 0,181 мкм. А при обработке под большими углами (22 и 37) с увеличением времени происходит сначала резкое уменьшение шероховатости с 0,22 до 0,162 мкм, а потом увеличение до 0,229 мкм.

Шероховатость **кремниевых** образцов до обработки равна 0,174 мкм. Результаты эксперимента при измерении шероховатости представлены на рисунке 3.

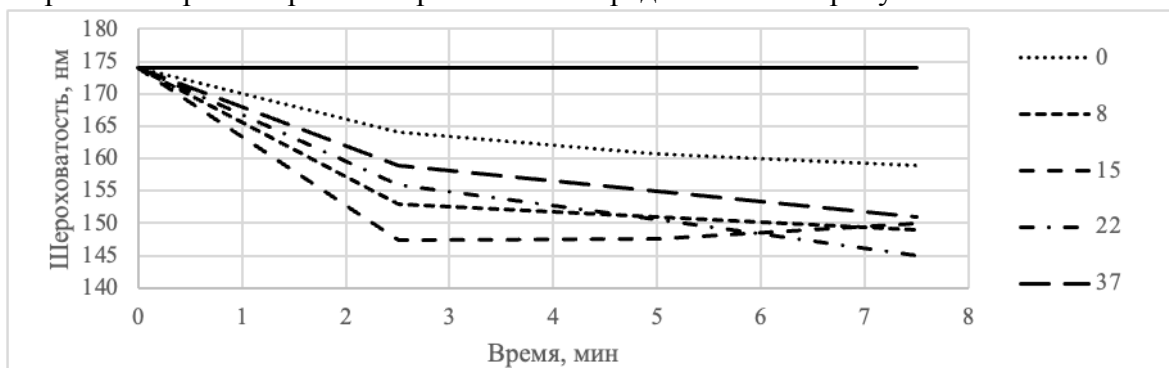


Рисунок 3 – Зависимость шероховатости кремниевых образцов от угла падения ионов и времени обработки (сплошная линия – базовое значение шероховатости)

По результатам анализа экспериментальных данных выяснено, что шероховатость кремния уменьшается с увеличением времени обработки на всем диапазоне варьирования факторов. При обработке под углом 0 и 37 градусов шероховатость уменьшается не так

интенсивно, как при углах 8-22 градуса, следовательно, можно сделать вывод о том, что при обработке кремниевых образцов под таким углом происходит преимущественно распыление пиков неровностей. Ионы инертного газа, проникая в поверхностный слой на небольшую глубину, вызывают каскад столкновений атомов материала, которые, обретя достаточную энергию, превышающую энергию связи атомов на поверхности, распыляются с поверхности, причем впадины распыляются медленнее, чем выступы, за счет того, что происходит их затенение. Также можно предположить, что отдельные распыленные частицы с выступов заполняют впадины. Следовательно, при травлении под углами 8-22 градусов происходит значительное уменьшение шероховатости поверхности.

### Заключение

В рамках проделанной работы отработаны режимы ионного травления и проведены исследования влияния параметров ионного травления на качество металлических и кремниевых поверхностей. При обработке металлических пластин под углом 22 градуса в течение 3 минут достигнута минимальная шероховатость 169 нм. При обработке кремниевых пластин под углом 22 градуса в течение 7 минут наблюдается снижение шероховатости до 145 нм.

### Список литературы

1. Невлюдов И.Ш., Жарикова И.В., Перепелица И.Д., Розниченко А.Г. Анализ методов контроля шероховатости подложек для изделий электронной техники // ВЕЖПТ. 2014. №5 (68).
2. Zimon, Anatoliĭ Davydovich. Адгезия пыли и порошков. Россия, Химия, 1976.
3. Куперштох А. Л., Медведев Д. А. Электрострикционные механизмы зарождения электрического пробоя жидких диэлектриков в сильных электрических полях // Системы анализа и обработки данных. – 2014. – №. 1 (54). – С. 103-113.
4. Воробьев Г.А., Похолков Ю.П., Королев Ю.Д., Меркулов В.И. Физика диэлектриков (область сильных полей): Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 244 с. ISBN.
5. Перинская Е. Д., Перинская И. В., Пичхидзе С. Я. Разработка методики ионно-лучевого модифицирования поверхности дентальных имплантатов с применением эффекта блистеринга // Тенденции развития науки и образования. – 2016. – №. 12-2. – С. 18-19.
6. Беляев С.Н., Яковлева С.А., Щербак А.Г. Технология формирования профилированных дорожек на опорах гиромотора двухступенного поплавкового гигроскопа методом ионного травления // Сборник трудов конференции "Навигация и управление движением". СПб: ГНЦ РФ ОАО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», 2011.
7. Жуков В.В., Кривобоков В.П., Ясин С.Н. Распыление мишени при ассистировании магнетронного разряда ионным пучком // Известия Томского политехнического университета. Томск: 2004.
8. Kaufman H. R., Harper J. M. E. Ion-assist applications of broad-beam ion sources // Advances in Thin Film Coatings for Optical Applications. – International Society for Optics and Photonics, 2004. – Т. 5527. – С.50-68.
9. Лучкин А. Г., Лучкин Г. С. Очистка поверхности подложек для нанесения покрытий вакуумно-плазменными методами // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №. 15.
10. Галяутдинов Р.Т. Аномальный тлеющий разряд в вакууме в процессе изготовления высокоотражающих стоматологических зеркал / Р.Т. Галяутдинов, М.В. Елхин, Н.Ф. Кашапов // Казань, Вестник КГТУ, № 2, 2010г. - С 335-339.
11. Luchkin G.S., Galyautdinov R.T. and N.F. Kashapov "Formation of protective coatings for aluminium mirrors by magnetron sputtering" Welding International, 2003, 17, (8) 655 - 658.
12. Faraday M. X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1857. – №. 147. – С. 145-181.
13. Дорофеев С. Г. и др. Оптические и структурные свойства тонких пленок, осажденных из золя наночастиц кремния // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – №. 11. – С. 1460-1467.
14. Шугуров А. Р. Влияние кривизны границы раздела пленка/подложка на закономерности деформации и разрушения тонких металлических пленок и керамических покрытий при внешних воздействиях: дис. – Ин-т физики прочности и материаловедения СО РАН, 2016.
15. Горбунов Р. и др. (2010). Влияние параметров роста на механические напряжения в пленках Gaп выращенных методом hvpe. 10.13140/RG.2.2.29901.49129.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР С ОБЪЕМНЫМ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВЕ СМЕСИ РСДТВТ:РСВМ

Зорин И.А., Павлова М.Д., Ерофеева А.Н., Нестеров В.А., Ламкин И.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

*им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)*

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования оптических характеристик органических фото чувствительных структур с объемным гетеропереходом на основе смеси РСДТВТ:РСВМ. В эксперименте исследовано влияние скорости вращения подложки на качество осаждаемых слоев, для чего была изготовлена серия образцов на основе чистого РСДТВТ и смеси РСДТВТ:РСВМ. Для образцов на основе РСДТВТ использовались скорости в диапазоне от 400 об/мин до 2000 об/мин с шагом 100. Наилучшие результаты продемонстрировали образцы, осажденные при скоростях от 600 до 1100 об/мин. Для образцов на основе смеси использовался полученный диапазон скоростей вращения. Наиболее качественная структура была получена при значении скорости вращения подложки 600 об/мин. После определения оптимальных технологических параметров была создана фото чувствительная структура с активным слоем на основе гетероперехода РСДТВТ:РСВМ, обладающая максимумом чувствительности на длине волны 510 нм.

*Ключевые слова:* органические фото чувствительные структуры, РСДТВТ, РСВМ, спектральные характеристики, центрифугирование.

На сегодняшний день наибольшее распространение имеют фотодетекторы на основе классических неорганических полупроводниковых материалов, таких как кремний, германий, твердые растворы индий-галлий-мышьяк и т.д., однако применение органических полупроводников дает ряд преимуществ, которые могут иметь ключевое значение при выборе прибора на их основе. Органические полупроводниковые материалы отличаются высокой механической прочностью, дешевизной и экологичностью производства. Также современные методы синтеза органических соединений позволяют регулировать ширину запрещенной зоны, коэффициент поглощения и другие параметры материала, позволяя создавать фотоприемники с заданными характеристиками. Таким образом, использование органических полупроводниковых материалов дает возможность использовать простые и относительно дешевые методы массового производства фотоприемников, толщина активного слоя которых составляет всего несколько сотен нанометров. Толщина и состав данного слоя играет важнейшую роль, так как эти параметры определяют конфигурацию энергетических уровней в структуре, вероятность диссоциации экситонов, а также влияют на спектральную зависимость коэффициента поглощения. Поэтому важно учитывать данные факторы при создании эффективных фото чувствительных структур.

В ходе работы было исследовано влияние скорости вращения подложки на оптические характеристики органических слоев на основе смеси [N-9'-гептадеканил-2,7-карбазол-alt-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол)] (РСДТВТ) и [6,6]-Метилловый эфир фенил-С61-масляной кислоты (РСВМ), осажденной методом центрифугирования. Данная смесь может использоваться в качестве активного слоя органических фото чувствительных структур, где роль донора выполняет РСДТВТ, а акцептора – РСВМ. Технология нанесения органических слоев методом центрифугирования является одним из самых простых и дешевых методов осаждения, при этом позволяющих довольно точно регулировать толщину пленок, изменяя скорость вращения подложки. В ходе исследования было проанализировано влияние скорости вращения подложки на качество наносимых слоев. Подготовленные

растворы наносились на предварительно очищенные подложки, помещенные на центрифугу. Время вращения было выбрано равным 60 секунд, так как является оптимальным для исследуемого материала, поскольку за это время раствор успевает равномерно распределиться по подложке и высохнуть. При меньшем времени нанесения наблюдаются участки с высокой неоднородностью, в том числе с нераспределенными каплями раствора.

Для исследования характеристик смеси материалов, необходимо отдельно изучить свойства ее составляющих. Так как РСДТВТ растворяется значительно хуже РСВМ, ключевое влияние на параметры раствора на основе смеси оказывает именно РСДТВТ. Для изучения влияния скорости вращения подложки в процессе формирования слоя на основе РСДТВТ был подготовлен раствор из 10 мг РСДТВТ, растворенного в 2 мл хлорбензола. Полученный раствор наносился на вращающуюся подложку по 50 мкл при помощи дозатора. В результате влияния центробежной силы слой жидкости распределяется по поверхности подложки и постепенно утончается, что приводит к активному испарению растворителя. Таким образом на подложке появляется тонкий слой материала. Для полного удаления растворителя образцы дополнительно отжигались при температуре 100 °С на протяжении 10 минут.

Для оценки качества осажденных слоев использовался оптический метод, а именно исследование спектральных характеристик коэффициента поглощения. Данные исследования проводились при помощи спектрометров быстрого сканирования. Качество пленки оценивалось путем сравнения спектральных зависимостей, измеренных в 25 точках на поверхности образца для каждой скорости вращения подложки. Затем было произведено сравнение максимальных значений. Из значения поглощения можно судить о толщине слоя. На рисунке 1 представлены результаты сравнения коэффициента поглощения для исследуемых образцов.

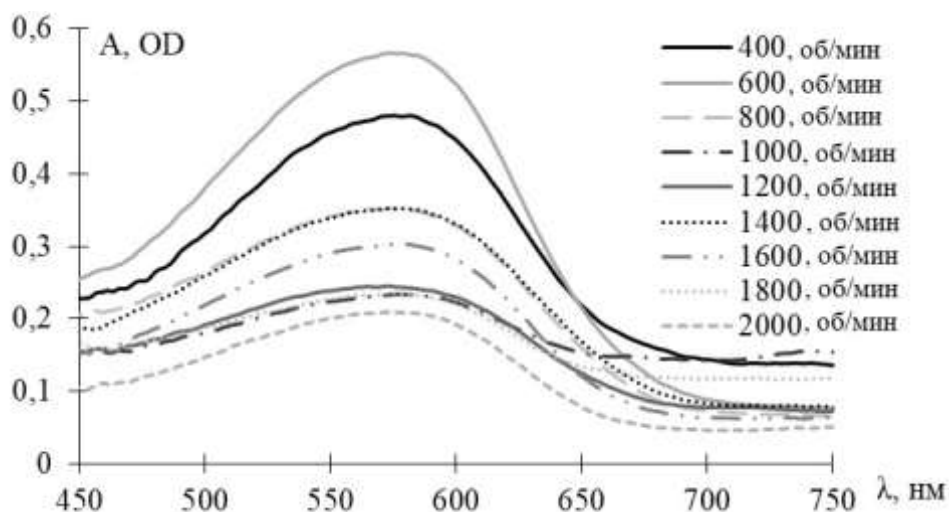


Рис. 1. Спектры поглощения пленок РСДТВТ, осажденные при различной скорости вращения подложки

Наибольшее поглощение наблюдается у образца, осажденного при скорости вращения подложки 600 об/мин, при этом данная структура обладает наименьшей неоднородностью пленки по площади подложки. Также совокупность высокого поглощения и однородности нанесения встречается для образцов, осажденных в диапазоне скоростей 600 – 1100 об/мин.

После определения оптимальных параметров осаждения чистого РСДТВТ, был подготовлен раствор на основе 4 мг РСДТВТ и 16 мг акцептора РСВМ, в качестве растворителя использовался 1 мл хлорбензола. В ходе эксперимента была подготовлена серия образцов, осажденных при скоростях вращения подложки 600 – 1100 об/мин, с шагом 100 об/мин.

Остальные параметры эксперимента, такие как состав и объем наносимого раствора и длительность вращения оставались неизменными. Так же как образцы на основе чистого PCDTBT, образцы на основе смеси PCDTBT:PCBM дополнительно отжигались при температуре 100°C в течение 10 минут.

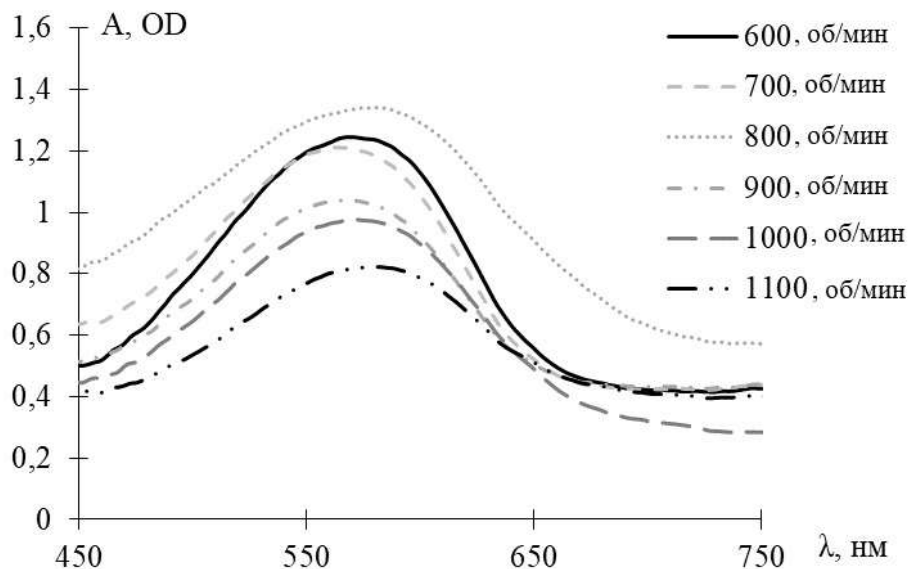


Рис. 2. Спектры поглощения пленок PCDTBT:PCBM, осажденные при различной скорости вращения подложки

Спектральные характеристики поглощения смеси, представленные на рисунке 2, позволяют сделать вывод, что добавление PCBM привело к значительному росту коэффициента поглощения структуры во всем исследуемом спектральном диапазоне. При этом стоит отметить тот факт, что максимальное значение поглощения было достигнуто для образца, осажденного при скорости вращения подложки 800 об/мин, но для данного образца наблюдается максимальный разброс коэффициента поглощения в различных точках на поверхности подложки. Однако, при скорости вращения подложки 600 об/мин, коэффициент поглощения также достаточно высок, но одновременно с этим достигается максимальная однородность пленки. Таким образом, было установлено, что оптимальным значением скорости формирования пленки на основе смеси PCDTBT:PCBM является 600 об/мин.

После определения оптимальных параметров осаждения активного слоя была создана фоточувствительная структура типа: FTO/PCDTBT:PCBM/металл (эвтектический сплав GaInSn). Был измерен и проанализирован спектр фоточувствительности структуры. Измерения проводились при помощи дифракционного решеточного монохроматора и мультиметра. Результат проведенного исследования представлен на рисунке 3.

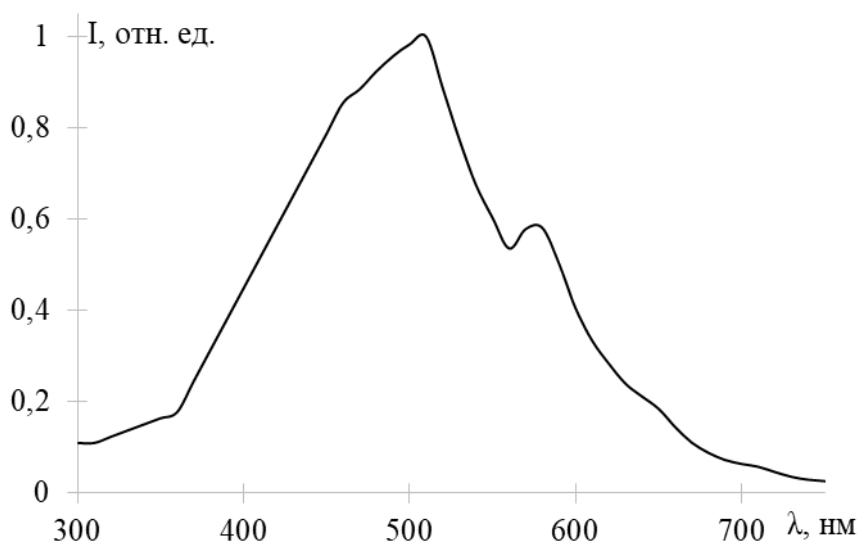


Рис. 3. Спектр фоточувствительности пленки PCDTBT:PCBM, осажденной при скорости вращения подложки 600 об/мин

Изготовленная структура имеет спектральный отклик в диапазоне длин волн от 300 нм до 700 нм, максимум чувствительности приходится на 510 нм. Ширина спектра фоточувствительности на полувисоте составляет 180 нм.

Таким образом, в работе представлены результаты исследования влияния технологических параметров формирования слоев на оптические характеристики органических фоточувствительных структур с объемным гетеропереходом на основе смеси PCDTBT:PCBM. Использование оптимальных параметров формирования позволило создать органическую фоточувствительную структуру со спектральным диапазоном чувствительности от 300 нм до 700 нм и максимумом фотоответа при 510 нм.

### Список литературы

1. Yang Shao-Peng, Kong Wei-Guang, Liu Bo-Ya, Zheng Wen-Yao et al. Highly Efficient PCDTBT:PC71BM Based Photovoltaic Devices without Thermal Annealing Treatment. Chinese Physical Society, 2011, Volume 28, no. 12 DOI: 10.1088/0256-307X/28/12/128401;
2. Alan J. Heeger. Semiconducting polymers: the Third Generation. Chemical Society Reviews, 2010, Issue 7, pp. 2354 – 2371. DOI: 10.1039/b914956m;
3. Olesia Synooka, Kai-Rudi Eberhardt, Chetan Raj Singh, Felix Hermann et. al. Influence of Thermal Annealing on PCDTBT:PCBM Composition Profiles. Advanced Energy Materials, 2013, Volume 4, Issue 5 DOI: 10.1002/aenm.201300981;
4. Тимченко П.Е., Тимченко Е.В. Измерения спектральных характеристик многократно рассеивающих сред. Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет, 2014. 52 с.
5. Mott H.F. and Davis E.A. Electron processes in non-crystalline materials, Clarendon Press: Oxford, 1979, p.374.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗЕЛЕННОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ГИБРИДНЫХ ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

ИСТОМИНА М. С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

<sup>2</sup> ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России

**Аннотация.** В работе представлены результаты получения и применения углеродных квантовых точек, синтезированных с помощью зеленых технологий из нетоксичных прекурсоров. Представлен новый способ получения пористых частиц для целевой доставки лекарств с адсорбированным слоем углеродных наноматериалов на поверхности пористого кремния без глубокого заполнения пор, объем которых предназначен для загрузки лекарств.

*Ключевые слова:* квантовые точки, углеродные квантовые точки, оболочечные наноструктуры, биомедицина, тераностика

Получение углеродных квантовых точек с использованием «зеленых технологий» из нетоксичных прекурсоров сегодня является востребованным направлением в материаловедении. К таким материалам относится широкий класс углеродных коллоидных квантовых точек (УККТ) и наночастиц, но до сих пор многие вопросы получения УККТ и даже вопросы их классификации являются дискуссионными и требуют значительных усилий для развития представлений о механизмах получения и роста. На сегодняшний день углеродные наночастицы в зависимости от механизма образования, микро-/наноструктуры и свойств подразделяются на графеновые квантовые точки, углеродные квантовые точки, углеродные наноточки и карбонизированные полимерные точки [1].

За счет биосовместимости УККТ представляются перспективными для использования в биомедицинских исследованиях. Кроме того, несомненным отличием квантовых точек от обычных флуорофоров является то, что основанные на них биомаркеры могут излучать разный свет при использовании для возбуждения одного лазерного источника. Вторым достоинством можно отметить то, что такие наночастицы менее подвержены обесцвечиванию (деградации фотолюминесцентных свойств) [2].

Создание на основе углеродных квантовых точек платформы для тераностики позволит диагностировать, визуализировать и одновременно отслеживать динамику лечения как опухолевых процессов, так и сердечно-сосудистых заболеваний [3]. В работе [4] демонстрируется наноплатформа на основе флуорофора, квантовых точек и иммобилизованного акрихина, которая оказывают положительный эффект на постишемическую регенерацию миокарда.

Синтез углеродных квантовых точек в матрице пористого кремния является перспективным для применения такой гибридной структуры в направленной доставке лекарств, так как пористый кремний за счет своих свойств может выполнять функцию транспортного контейнера для адресной доставки лекарства в живом организме [5].

В работе [6], предложен новый способ получения пористых частиц для целевой доставки лекарств с адсорбированным слоем углеродных наноматериалов на поверхности пористого кремния без глубокого заполнения пор, объем которых предназначен для загрузки лекарств. Способ состоит из формирования покрытия углеродными наночастицами пористого кремния в процессе микроволнового синтеза.

В дополнение к биомедицинскому применению, УККТ также применяются в оптике, сенсорике, солнечной энергетике, а также в гибкой электронике.

Синтезированные гидротермальным методом УККТ из глюкозы, а также композиты на их основе с проводящим полимером PEDOT:PSS были исследованы в качестве активных слоев для применения в гибкой электронике [7]. Атомно-силовая микроскопия таких пленок показывает глобулярную структуру композита PEDOT:PSS-УККТ с размерами глобул порядка 50 нм. Зависимости удельного сопротивления от температуры  $\rho(T=77-280\text{K})$  для пленок УККТ, PEDOT:PSS-УККТ и PEDOT:PSS демонстрируют, что значения  $\rho(T)$  пленок, состоящих только из УККТ на несколько порядков выше, чем для пленок PEDOT:PSS. При увеличении концентрации УККТ в композитах PEDOT:PSS-УККТ наблюдается переход от больших значений энергии активации ( $\sim 17-18$  мэВ), характерных для чистого полимера, к меньшим ее значениям ( $\sim 10$  мэВ), наблюдаемым в пленках УККТ, что свидетельствует о прыжковой проводимости носителей заряда между примесными состояниями внутри запрещенной зоны в исследованных материалах. Пленки УККТ и композитов состава PEDOT:PSS-УККТ являются перспективными для применения в качестве стабильных дырочных транспортных слоев в приборах гибкой органической электроники [8].

### Список литературы

1. Углеродные и графеновые коллоидные квантовые точки. Синтез и применение в биомедицинских исследованиях / М. С. Истомина, Д. В. Королев, В. А. Мошников // Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика. Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), 2020. С. 197-227.
2. Исследование возможности использования коллоидных квантовых точек на основе AgInS<sub>2</sub>/ZnS для флуоресцентного имиджинга в сравнении с флуорофорами, закрепленными на поверхности наночастиц. Истомина М.С., Королев Д.В., Почкаева Е.И., Мазинг Д.С., Мошников В.А., Гареев К.Г., Бабилова К.Ю., Постнов В.Н. // Трансляционная медицина. 2017. Т. 4. № 4. С. 56-65.
3. Controlling the movement of magnetic iron oxide nanoparticles intended for targeted delivery of cytostatics. Toporova Y, Korolev D, Istomina M, Shulmeyster G, Petukhov A, Mishanin V, Gorshkov A, Podyacheva E, Gareev K, Bagrov A, Demidov O. // Int J Nanomedicine. 2021.16. pp. 5651-5664
4. Theranostic Platforms Based on Silica and Magnetic Nanoparticles Containing Quinacrine, Chitosan, Fluorophores, and Quantum Dots / Korolev, D.V.; Shulmeyster, G.A.; Evreinova, N.V.; Syrovatkina, M.S.; Istomina, M.S.; Postnov, V.N.; Aleksandrov, I.V.; Krasichkov, A.S.; Galagudza, M.M. // International Journal of Molecular Sciences. 2022. V. 23. № 2.
5. Пористый кремний и его применение в биомедицине / В. А. Мошников, А. С. Леньшин, Ю. М. Спивак // Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине. – Санкт-Петербург: Химиздат. 2015. С. 70-116.
6. Microwave preparation of QCDs and their incorporation into porous silicon matrices. Istomina M. S., Shemetyuk A. L., Spivak Y. M., Kryukov R. S., Korolev D. V., Moshnikov V. A. // Proceedings of the 2022 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). 25-28 Jan. 2022. pp 955-957.
7. Композитные пленки на основе углеродных квантовых точек в матрице проводящего полимера PEDOT : PSS / Ненасhev Г. В., Истомина М. С., Щербаков И. П., Швидченко А. В., Петров В. Н., Алешин А. Н. // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 8. С. 1183-1188.
8. Hydrothermal Synthesis of Carbon Quantum Dots (CQD's) and Research of Composite Films Based on CQD's. Kryukov R. S., Istomina M. S., Nenashev G. V., Podkovyrina E. V., Aleshin A. N. //2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). IEEE. 2022. pp. 978-981.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРИМЕСИ БОРА В АЛМАЗЕ НА ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

КАСАПИДИ Г.А., ЖОГАЛЬ Н.Н., СОЛОМНИКОВА А.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376,  
Санкт-Петербург, Россия*

**Аннотация.** В работе изучалась проводимость эпитаксиальной алмазной пленки, легированной бором. Электрофизические характеристики получались при воздействии на образец постоянным и переменным током. Проводимость измерялась с помощью измерительного комплекса на базе криогенной зондовой станции. Математическая обработка эксперимента заключалась в построении графиков Аррениуса на основе экспериментальных данных и нахождения энергии активации примеси бора. Результаты обработки данных эксперимента на постоянном и переменном токах ожидаемо дали разные значения энергии активации вследствие различия физических условий проводимого эксперимента.

*Ключевые слова:* спектроскопия адмиттанса, алмаз, примесь бора, проводимость, энергия активации примеси

Полупроводниковый алмаз – широкозонный материал, уникальные механические и электрофизические свойства которого дают основания считать его одним из приоритетных материалов для целого ряда областей электроники: большое поле пробоя, высокая рабочая температура и частота, а также другие преимущества такого «ultimate» полупроводника позволяют успешно внедрять алмаз в силовую и высоковольтную электронику, использовать в приборах для работы в экстремальных условиях и в качестве элементов MEMS [1,2].

Настоящий доклад посвящен проблеме диагностики уровня легирования монокристаллического алмаза, а конкретно, экспериментальному исследованию и расчету энергии активации примеси бора. Вследствие большой ширины запрещенной зоны и ‘scaling’ эффекта, примесь бора обладает довольно высокой энергией активации, которая еще и зависит от внедряемого количества [3], т.к. для получения необходимых рабочих токов приборов на основе алмаза требуется повышать концентрацию бора. Это может приводить к ухудшению частотных свойств прибора, т.к. подвижность основных носителей заряда и дрейфовая скорость снижаются, осложняя применение алмаза в СВЧ-электронике.

Исследование концентрационной зависимости энергии активации проводилось методами температурной и частотной спектроскопии адмиттанса в условиях неполной ионизации примеси. Для проведения эксперимента на алмазную пластину, выращенную методом CVD на НРНТ подложке, были нанесены омические контакты диаметром 440 мкм (рис.1).



*Рис.1 – Образец алмаза N10 с нанесенными омическими контактами*

Измерения проводятся с откачкой до вакуума ниже  $10^{-5}$  мбар с помощью насосной станции Pfeiffer, который обеспечивает возможность достижения необходимого диапазона температур, по достижении которого включается криогенная станция (рис.2). Электрические измерения проводятся с помощью LCR-метра Agilent E4980A. Зондовая станция обладает защитой от механических колебаний внешней среды, а измерительные приборы, снимающие необходимые показания с образца (в частности, LCR-метр), подключаются к образцу посредством подвижных зондов. Положение зондов регулируется оптически.



Рис.2 – Диагностический комплекс

По достижении предельно допустимой оборудованием низкой температуры, запускались электрические измерения. Исследования на постоянном токе состояли в измерениях сопротивления между двумя омическими контактами во всем доступном диапазоне температур в соответствии с классическим методом. Реальный отклик измеряемой структуры зарегистрирован в диапазоне температур 65-450 К, сопротивление при этом изменилось на 6 порядков. Получившийся график  $R = f(1/T)$  в полулогарифмическом масштабе приведен на рис.3, на нем явно видны два механизма проводимости, энергии активации которых рассчитывались по наклону прямых.

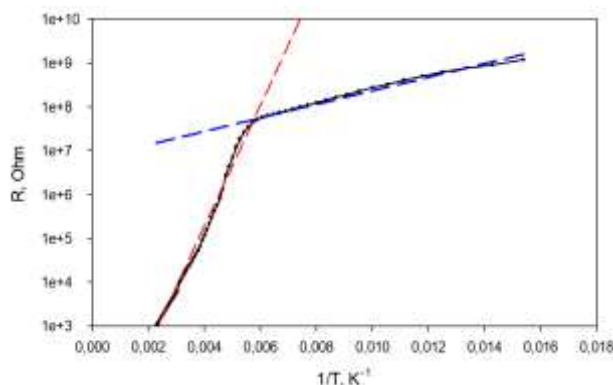


Рис.3 - График  $R(1/T)$  для температурного диапазона 65-450К

Второй тип исследований состоял в измерении проводимости структуры на переменном токе в широком диапазоне температур и частот прикладываемого тестового сигнала. Для имеющегося набора частот от 1 кГц до 2 МГц были зарегистрированы пики проводимости в диапазоне температур 110-260 К. Также были проведены дополнительные измерения на переменном токе в диапазоне 22-130 К, направленные на исследование энергии активации прыжкового механизма проводимости.

Частотный спектр проводимости при различных температурах приведен на рис.4. График Аррениуса построен в координатах  $\ln(\omega / T^2) = f(1/T)$ , откуда была вычислена энергия активации примесного уровня относительно валентной зоны. Аналогичным образом поступили с частотным спектром на низких температурах, откуда была посчитана энергия активации прыжкового механизма электропроводности по примесной зоне.

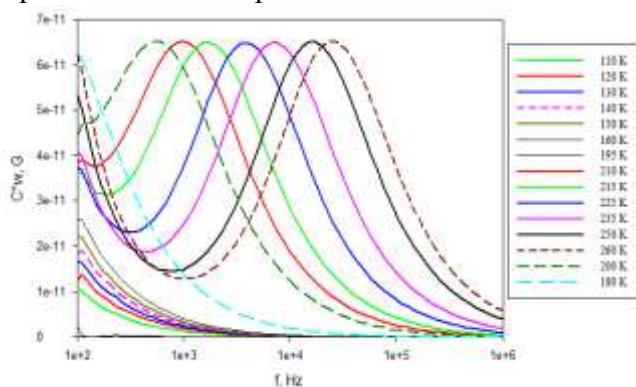


Рис.4 – График  $G/\omega(f)$  при заданных температурах в диапазоне [110;260] К

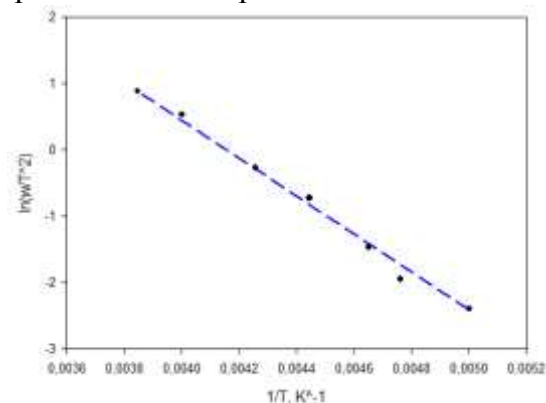


Рис.5 – График Аррениуса для диапазона [110;260] К

Полученные из каждой серии экспериментов энергии активации различных механизмов проводимости сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Энергии активации различных механизмов проводимости на постоянном и переменном токе

Метод измерений проводимости	$E_a$ примеси, мэВ	$E_a$ прыжковой проводимости, мэВ
На постоянном токе	280	30
На переменном токе	246	6,7

Результаты обработки данных эксперимента на постоянном и переменном токах ожидаемо дали разные значения энергии активации вследствие различия физических условий эксперимента, тем не менее обоими методами уверенно зафиксировано наличие прыжковой проводимости. Полученные значения энергии активации сопоставлены с теоретической зависимостью энергии активации примеси от уровня легирования полупроводника.

### Список литературы

1. S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki (Eds.). Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Cambridge, 2018)
2. Р.А. Хмельницкий, Г.В. Чучева, Н.Х. Талипов. Синтетический алмаз для электроники и оптики (ИКАР, М., 2017)
3. J.-P. Lagrange, A. Deneuville, E. Gheeraert. Diam. Relat. Mater., 7, 1390 (1998)

## ВНЕДРЕНИЕ ОСТРОВКОВОЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ В СТМР-ДАТЧИК

КИРЬЯНОВ С.В.<sup>1</sup>, СИДОРОВА С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

**Аннотация.** В работе представлен принцип работы классического СТМР-датчика и СТМР-датчика на основе островковой тонкой пленки. Приведены графические зависимости и режимы нанесения кобальта и никеля. Проанализирована возможность внедрения ОТП никеля и кобальта в СТМР-датчик, что предположительно повысит чувствительность датчика и уменьшит его энергопотребление.

*Ключевые слова:* островковая тонкая пленка, спин-туннельный магниторезистивный датчик, туннелирование электронов, магнитомягкие материалы, магнито жесткие материалы

### Введение

Стартовая идея создания спин-туннельного магниторезистивного (СТМР) датчика родилась еще в 1996 году в университете Аризоны. Профессоры Майкл Тате и Сэм Марсден на сканирующем туннельном микроскопе пытались обнаружить магнитные поля, создаваемые отдельными атомами. В качестве исследуемых образцов использовались железо и кобальт. Было выяснено, что при различных условиях намагниченности, туннельный ток между образцом и кантилевером микромеханического зонда имеет различные значения для различных материалов. Таким образом, они заметили, что определенные атомы материалов, таких как железо и кобальт, имеют электроны с уникальными спинами. Стало понятно, что данные материалы могут использоваться в качестве наноразмерных магнитных датчиков с повышенной чувствительностью. Это и привело к созданию СТМР-датчика, который сейчас активно используется в современной молекулярной биологии и медицинской диагностике.

СТМР датчик представляет из себя структуру чередующихся слоев кобальта и никеля с диэлектрической прослойкой между ними, толщина которой может составлять от нескольких единиц до десятков нанометров. В качестве диэлектрической прослойки может использоваться оксид алюминия.

Принцип работы датчика основан на туннелировании электронов между слоями. Если предположить, что магнитное поле на данный момент отсутствует, при этом направление намагниченности кобальта и никеля совпадают (например, вверх), то электроны будут туннелировать между слоями. Таким образом, электрический ток будет распространяться по всем слоям одновременно, сопротивление всей структуры низкое. При наложении внешнего магнитного поля, направленного вниз, слой никеля, как мягкого ферромагнетика, изменяется на направление, совпадающее с магнитным полем (вниз). Кобальт же, как жесткий ферромагнетик, остается намагниченным вверх. Выходит, что после наложения внешнего магнитного поля наблюдается антипараллельная намагниченность слоев. Электроны уже не туннелируют между слоями, ток распространяется в основном только по верхнему слою, сопротивление структуры повышается. По изменению сопротивления структуры можно понимать о величине и характере направленности магнитного поля.

Целью работы является отработка режимов формирования островковой тонкой пленки для внедрения в СТМР-датчик.

### Внедрение ОТП в СТМР-датчик

Развитием идеи СТМР-структур является островковый СТМР-датчик, который отличается от своего предшественника только заменой сплошных слоев на слои из островковых тонких пленок (рис. 1).

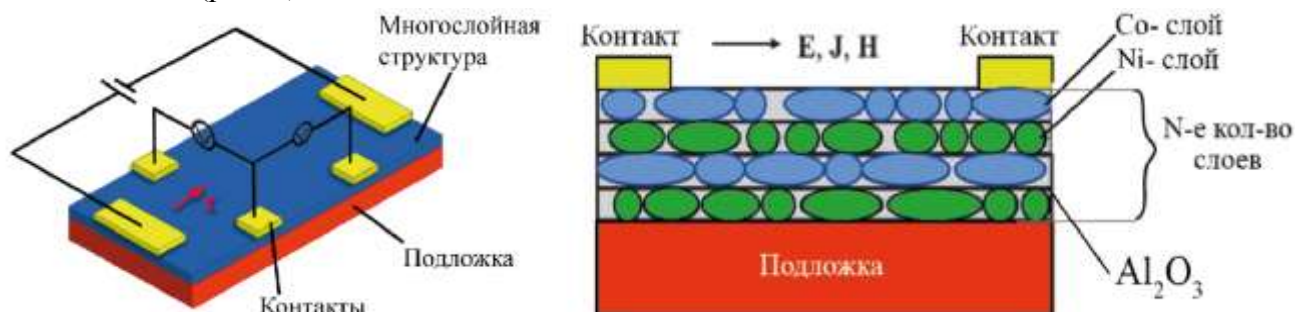


Рис. 1. Устройство СТМР-датчика на основе островковых тонких пленок (слева – 3D-модель, справа – поперечное сечение)

Островковая тонкая пленка (ОТП) – один из этапов роста сплошных покрытий, представляющий из себя набор чередующихся наноструктур, размеры и форма которых зависит от метода формирования, наличия потенциала смещения, температуры подложки и давления рабочей среды (рис. 2).

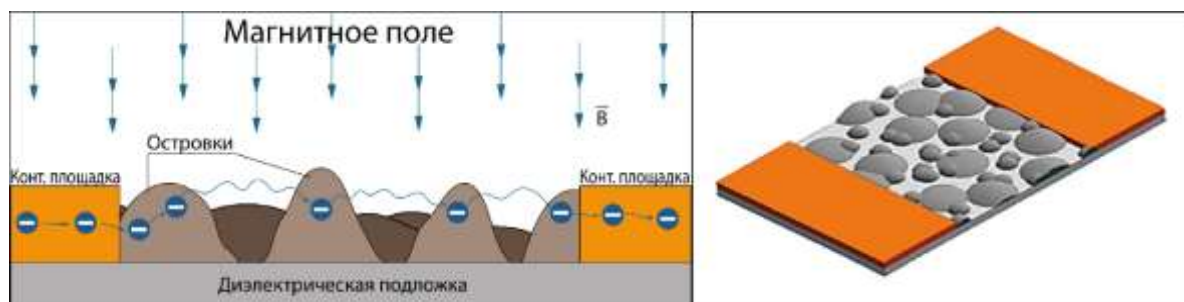


Рис.2. Островковая тонкая пленка (слева – 2D-модель, справа – 3D-модель)

Основная идея, лежащая в основе модернизации первого прототипа, заключается в механике туннелирования электронов. Дело в том, что, находясь в состоянии квантового туннелирования, электроны в большей степени подвержены влиянию магнитного поля [1]. Поле, в зависимости от направления, может либо увеличивать энергию частицы, либо ее уменьшать.

Таким образом, к основному механизму работы классического СТМР-датчика добавляется фундаментальный процесс изменения спина частицы в процессе туннелирования и, как следствие, уменьшение или увеличение ее полной энергии. То есть, основная идея состоит в том, что электроны подвержены влиянию поля не только при переходе между слоями, но и во время туннелирования между островками одного и того же слоя.

Устройство островковой СТМР-структуры представляет из себя чередующиеся ОТП-слои магнитомягких и магнито жестких материалов (никеля и кобальта соответственно), разделенных нанометровой диэлектрической прослойкой из оксида алюминия для предотвращения смешивания (рис. 3).

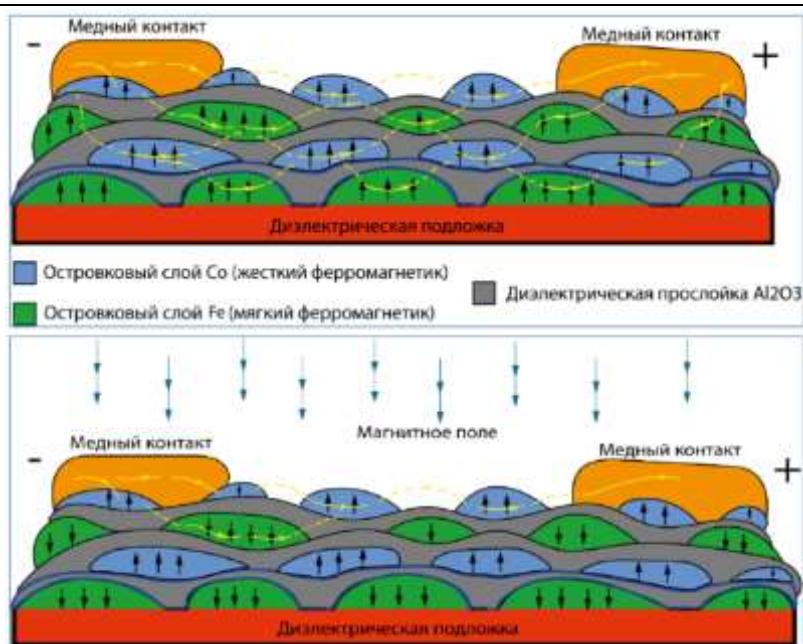


Рис. 3. Схема СТМР-датчика на основе ОТП

Что касается принципа работы островковой СТМР структуры, то в отсутствии магнитного поля никеля, представленное на схеме зелеными островками и кобальт (голубые островки), имеют направление намагниченности «вверх». Электроны туннелируют по всем слоям структуры. Общее сопротивление датчика низкое. При появлении магнитного поля, направленного вниз, никель, как мягкий ферромагнетик, намагничивается в ту же сторону, то есть «вниз». А кобальт, как жесткий ферромагнетик, сохраняет исходное направление намагниченности, то есть «вверх». Электроны в большинстве своем будут распространяться только по верхнему слою. Сопротивление датчика повысится.

Для формирования такой сложной структуры необходимо провести отработку режимов нанесения слоев островковых тонких пленок.

В качестве наиболее подходящего был выбран метод термического испарения для нанесения островковых пленок кобальта и никеля в вакууме. Нанесение проводилось на заранее подготовленные подложки из ситалла с медными контактными площадками на лабораторном стенде, организованном на базе установки МВТУ-11-1МС, разработанной на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Для нанесения использовался конусный испаритель, изготовленный из вольфрамовой проволоки диаметром 0,3 мм с средним диаметром витков 4 мм. Испарение гранул Co (или Ni) массой 25 мг производилось при стабилизации по току с максимальным напряжением  $U_{max}=30$  В и мощностью  $P_{max}=3$  кВт. При этом активное испарение наблюдалось при токе на испарителе  $I=7,5...8$  А.

В процессе формирования покрытий значения электропроводности измерялись на стенде контроля роста ОТП на режиме Slow, что соответствовало 10 измерениям в секунду [2]. Данные сохранялись в буфере памяти пикоамперметра Keithley 6485, а затем экспортировались в таблицу Excel при помощи сборки Excel Linx. Чувствительность пикоамперметра составляет до  $10^{-12}$  А, что достаточно для измерения токов, характерных для начальных стадий роста покрытий.

В результате проведения экспериментальных исследований была получена серия зависимостей туннельного тока от времени формирования, одна из которых представлена на рис. 4.

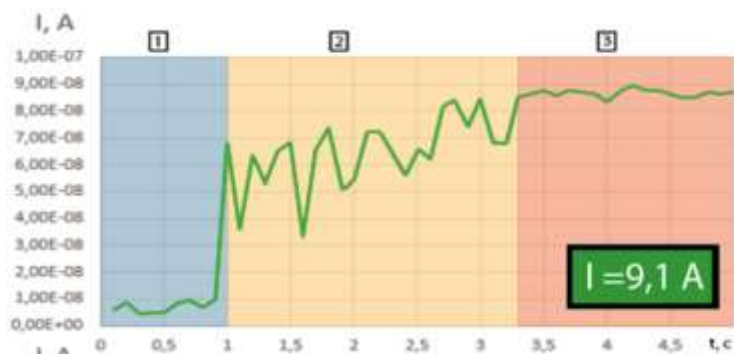


Рис. 4. Характеристическая зависимость туннельного тока от времени нанесения  $Co$

Для формирования ОТП кобальта рекомендованы режимы: ток – 8,5...9,5 А, время – 3...4 с. Для формирования ОТП никеля рекомендованы режимы: ток – 4,5...5 А, время – 4...14 с.

Графическая зависимость содержит данные о характерных токах и соответствующих физических процессах в областях формирования покрытия. В первой области, где характерные токи меньше 10 нА, наблюдается образование субкритических кластеров и их слияние в зародыши. Во второй области, где характерные токи больше 10 нА, имеются флуктуации, которые соответствуют слиянию зародышей и образованию островков. В третьей области, где характерные токи больше 50 нА, происходит коалесценция островков и образование лабиринтной пленки.

#### **Заключение.**

Отработанные режимы формирования ОТП кобальта и никеля позволили воспроизводимо получать ОТП методом термического испарения в вакууме.

В дальнейшей работе предполагается создание многослойной структуры ОТП, состоящей из чередующихся слоев Ni и Co, которые будут разделены диэлектрической прослойкой оксида алюминия, чтобы предотвратить смешивание слоев ОТП. Такая структура может реагировать на внешнее магнитное поле путем изменения своего электрического сопротивления и, предположительно, может быть использована в качестве полноценного датчика слабых магнитных полей с высокой чувствительностью, превосходящей практически все существующие датчики.

#### **Список литературы**

1. А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин, И.А. Шерстнев Особенности магнитосопротивления многослойных систем магнитных наноостровков в слабых магнитных полях Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 5
2. Кирьянов С.В., Юркин Н.О., Журавлева В.С., Гуляева П.С., Сидорова С.В. Исследования свойств металлических островковых тонких пленок для применения в изделиях наноэлектроники 29-я научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника»

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ АВТОМАТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИФРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ НАГРУЗКИ**

Корягин С. А., Максименко И. Д., Харковчук Н. А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В статье исследованы методы и принципы автоматического получения вольтамперных характеристик солнечных элементов с помощью микроконтроллера и построенного на нём генератора линейно изменяющегося напряжения (ГЛИН). В качестве нагрузки используется полевой транзистор, чьё сопротивление изменяется с помощью подачи на схему управляемой нагрузки напряжения с ГЛИН. Сопротивление используемого транзистора способно изменяться от тысячных долей Ома до нескольких десятков тысяч Ом. Результаты измерения с помощью встроенного в микроконтроллер АЦП записываются на SD-карту, а также выводятся в СОМ-порт, что позволяет одновременно как выводить измеренные данные на компьютер, так и сохранять на внешний носитель для дальнейшей обработки.

*Ключевые слова:* мониторинг, плоттер, вольтамперные характеристики, солнечные элементы.

### **Введение**

В настоящее время для анализа эффективности солнечных элементов необходимо знать, какую максимальную мощность способен сгенерировать тот или иной образец. Чем большее количество измерений за короткое время будет проведено, тем более достоверной будет полученная вольтамперная характеристика. Поскольку параметры излучения (естественного или искусственного) флуктуируют в течение эксперимента, ручное вращение потенциометра не может служить качественным механизмом получения и сбора данных, так как такой подход занимает большое количество времени и не может обеспечить прецизионность выборки.

Целью работы является исследование возможности автоматического получения вольтамперных и/или мощностных характеристик солнечных элементов путём разработки программно-аппаратной части устройства, которое могло бы соответствовать описанным выше условиям.

Решение, предлагаемое в данной работе, построено на микроконтроллере ATmega328P [1], внешнего 8-разрядного цифро-аналогового преобразователя РСF8591, который служит для генерации пилообразного напряжения, подаваемого на схему управляемой нагрузки (рис.1). При увеличении напряжения на затворе сопротивление канала транзистора уменьшается, что позволяет снять до 256 различных значений напряжений и токов, текущих через нагрузку. Внутренний цифро-аналоговый преобразователь на микроконтроллере позволяет снять и записать полученные значения на внешний накопитель.

Поскольку разные образцы обладают различными параметрами генерации тока и напряжения, в схеме предусмотрен тумблер, переключающий добавочное сопротивление для обеспечения максимальной нагрузки исследуемых солнечных элементов. Кроме того, измерение в каждой точке происходит несколько раз, после чего усредняется для устранения возможности получения недостоверных данных, вызванных возможными флуктуациями измерительного узла.



**Принципиальная схема полученного устройства и описание схмотехнических узлов**

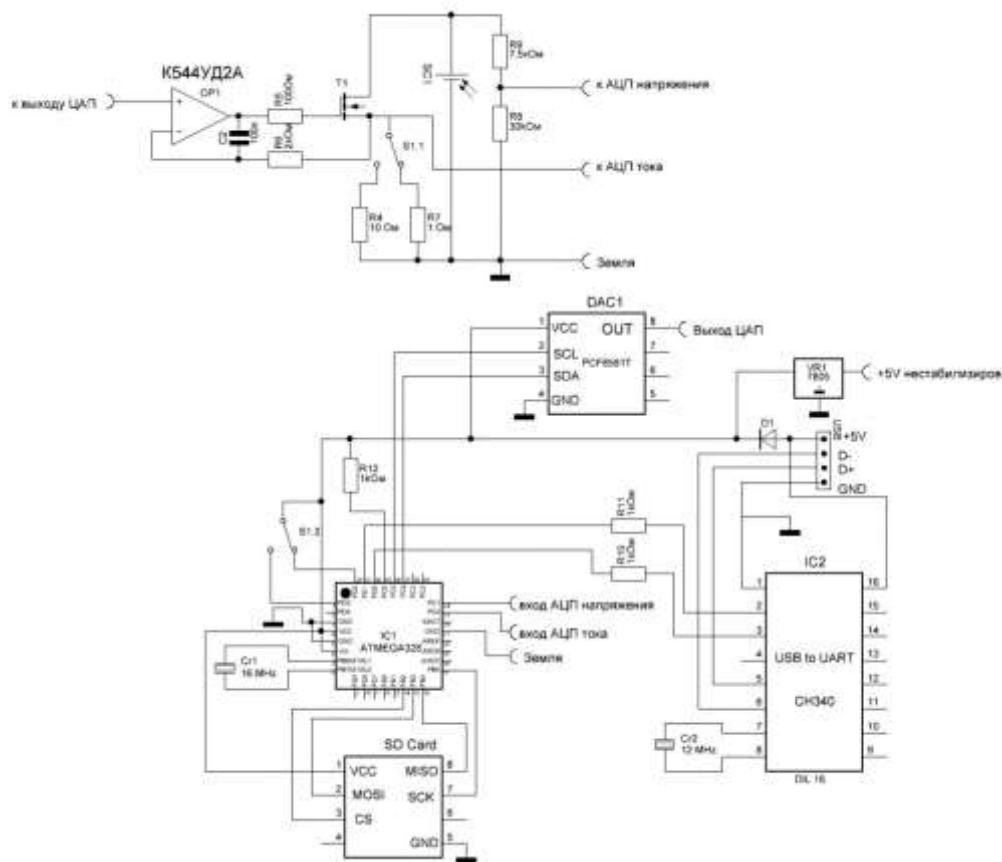


Рис. 1. Принципиальная схема устройства

Схема прибора для автоматического снятия ВАХ солнечных элементов представляет из себя 3 базовых схмотехнических узла: управляемый источник тока, блок ЦАП-АЦП и микроконтроллер с SD-модулем.

1. Управляемый источник тока играет роль управляемой напряжением нагрузки.

2. Блок ЦАП-АЦП необходим для возможности преобразования цифровых сигналов в аналоговые для управления нагрузкой, управляемой напряжением. АЦП обеспечивает снятие показаний с делителя напряжения и шунта, так как АЦП используемого микроконтроллера не может работать с током и с сигналами, превышающими уровень питания в 5В.

3. Микроконтроллер и SD-модуль обеспечивают запись данных полученной характеристики на внешний носитель в виде текстового файла и обмениваются полученными данными по СОМ-порту для возможности построения характеристик в реальном времени.

Операционный усилитель при определенном включении может работать как источник тока. Источник тока поддерживает постоянный ток вне зависимости от величины сопротивления нагрузки (в идеальном источнике нагрузка может быть вообще любая, в реальном – не больше какой-либо величины, пропорциональной максимально возможному напряжению, которое может сформировать на ней источник тока). Возможны, как минимум, две схемы источника тока на операционном усилителе: с плавающей нагрузкой

и с заземленной нагрузкой [2]. Схема источника тока с заземленной нагрузкой приведена на рисунке ниже (рис. 2).

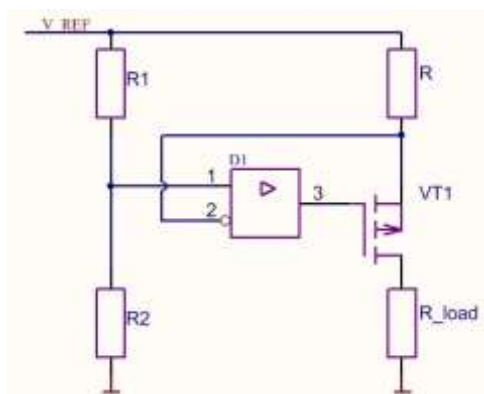


Рис. 2. Источник тока с заземлённой нагрузкой [2]

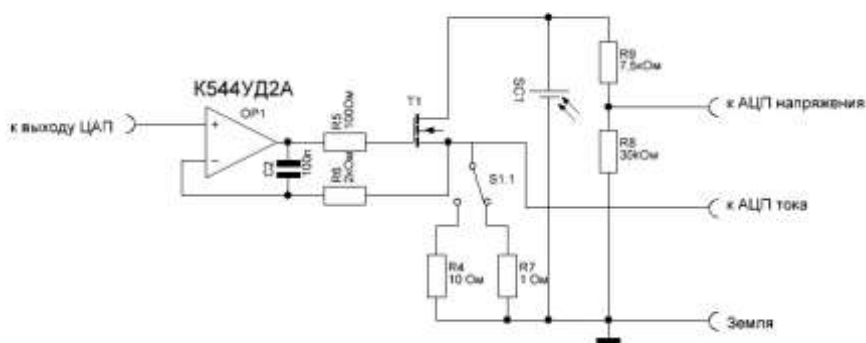


Рис. 3. Управляемая напряжением нагрузка

При замене источника питания в схеме источника тока (рис. 2) на солнечный элемент (рис. 3) схема источника тока работает как нагрузка солнечного элемента заданным током. Этот ток пропорционален напряжению на неинвертирующем входе операционного усилителя [3]. При линейно изменяющемся напряжении на этом входе также линейно изменяется и ток, протекающий через транзистор, являющийся основным элементом нагрузки, на котором рассеивается мощность, генерируемая солнечным элементом.

Измерение тока солнечного элемента производится на шунте ( $R_4$  либо  $R_7$ ), подключенным последовательно полевому транзистору  $T_1$ . При снятии с элементов, генерирующих малый ток, необходимо использовать шунт с высоким сопротивлением ( $R_4$ ), так как на шунте с малым сопротивлением будет падать слишком малое напряжение, соответственно, необходим добавочный усилитель для замера этого напряжения. Напротив, при исследовании элементов с большим генерируемым током необходимо использовать шунт с малым сопротивлением ( $R_7$ ). Переключение между шунтами  $R_4$  и  $R_7$  обеспечивается тумблером  $S_{1.1}$ , кинематически связанным с тумблером  $S_{1.2}$  (рис.1), обеспечивающим переключение предела измерений.

Измеряя напряжение на шунте точно заданного номинала ( $R_4/R_7$  на рис. 1) возможно рассчитать значение тока, протекающего через него. Из закона Ома:

$$I_{R_4} = U_{R_4}/R_4,$$

где  $R_4$  - известное сопротивление шунта, а  $U_{R_4}$  – напряжение, измеренное с помощью АЦП по формуле:

$$U_{R4} = 5\text{В} * \frac{\text{AnalogRead}(U_{R4})}{1024},$$

где  $\text{AnalogRead}(U_{R4})$  – значение напряжения, выраженное в единицах разрядности АЦП микроконтроллера, 1024 – разрядность этого АЦП, а 5В – опорное напряжение.

### Результаты измерений

Процесс получения вольтамперной характеристики занимает порядка пяти секунд. Для анализа был взят поликристаллический солнечный элемент. Измерения проводились под естественным солнечным излучением в полдень.

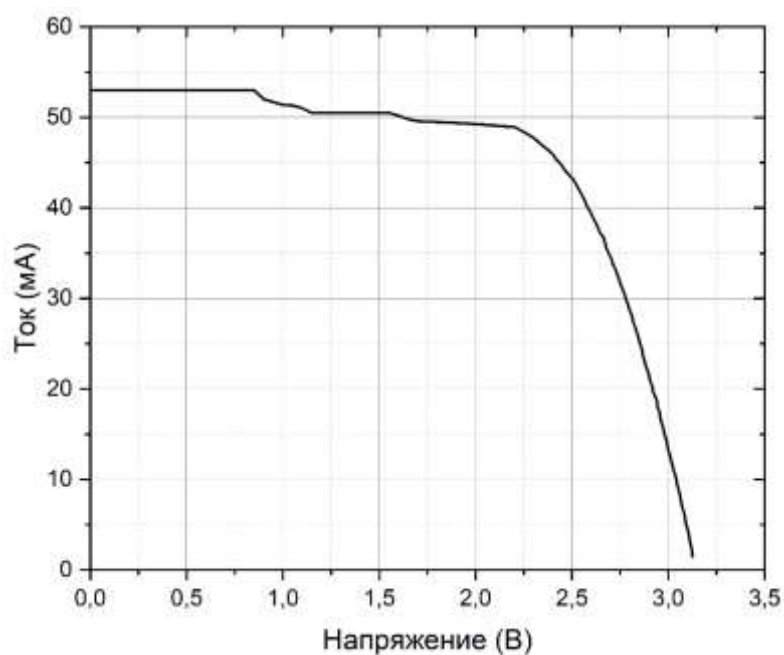


Рис. 4. Полученная характеристика

Из полученной характеристики (рис.4) можно определить, что напряжение холостого хода  $U_{xx} \approx 3,12$  В, ток короткого замыкания  $I_{кз} \approx 53,5$  мА, мощность в точке максимальной мощности  $P_{ТММ} = 0,11$  Вт, фактор заполнения  $FF = 66\%$ .

### Заключение.

В работе были исследованы методы автоматизированного получения вольтамперных характеристик с помощью электронной нагрузки, главным компонентом которой является полевой транзистор. Полученный прототип устройства удовлетворяет всем необходимым требованиям и может быть в дальнейшем усовершенствован для получения коммерческой выгоды [4].

### Список литературы

1. Kumar R. N., Roopa A. U., Sathiya D. P. Arduino ATMEGA-328 microcontroller //Int. J. Innov. Res. Electr. Electron. Instrum. Control Eng. – 2015. – Т. 3. – №. 4. – С. 27-29.
2. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники //М: Мир. – 1998.
3. Достал И. Операционные усилители. Пер. с англ./Под ред. Гальперина М. В. – 1982.
4. Харковчук, Н. А. Разработка автономной мобильной метеостанции / Н. А. Харковчук, С. А. Корягин // Наука настоящего и будущего. – 2022. – Т. 1. – С. 88-92. – EDN DJCHWQ.

## РАЗРАБОТКА ПУЛЬТА УПРАВЛЕНИЯ МОБИЛЬНОЙ АНТЕННОЙ ОПОРОЙ

КРАСАВИН А.В.

*Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Данная работа рассматривает процесс разработки пульта управления мобильной антенной опорой дистанционного развертывания ОАМ-32. В данной работе представлены результаты моделирования работы плат микроконтроллера и интерфейсной платы, их разводка, а также конструкция готового изделия. Актуальность работы обусловлена необходимостью развертывания ОАМ-32 дистанционно на расстоянии до 40 метров. В качестве источника питания используется бортовая сеть машины.

**Ключевые слова:** пульт управления, интерфейс RS-485, плата микроконтроллера, интерфейсная плата, корпус.

Управление и контроль любой техникой осуществляется с помощью различных систем, основными являются технологический компьютер и пульт дистанционного управления. Связь может осуществляться как беспроводным, так и проводным путем. Преимущество использования проводной связи над беспроводной заключается в надежности, высокой скорости передачи данных, отсутствии «шума» в эфире за счет того, что устройства не мешают работать друг другу.

При разработке используется проводная связь, осуществляемая при помощи интерфейса RS-485, работающая в полудуплексном режиме (информация передается в двух направлениях, но в разное время). Принцип работы данного интерфейса заключается в дифференциальном способе передачи данных. При разности напряжений более 200 мВ, до +12 В считается, что на линии установлено значение логической единицы, при напряжении менее -200 мВ, до -7 В – логического нуля. Дифференциальное напряжение на выходе передатчика в соответствии со стандартом должно быть не менее 1,5 В, поэтому при пороге срабатывания приемника 200 мВ помеха (в том числе падение напряжения на омическом сопротивлении линии) может иметь размах 1,3 В над уровнем 200 мВ. В этом и заключается главное преимущество данного интерфейса, а именно передача информации на длинные расстояния до 1200 метров.

Для минимизации чувствительности линии передачи к электромагнитной наводке используется витая пара проводов. Токи, наводимые в соседних витках вследствие явления электромагнитной индукции, по «правилу буравчика» оказываются направлены навстречу друг другу и взаимно компенсируются. Степень компенсации определяется качеством изготовления кабеля и количеством витков на единицу длины.

Блок-схема разрабатываемого устройства представлена на рис.1.

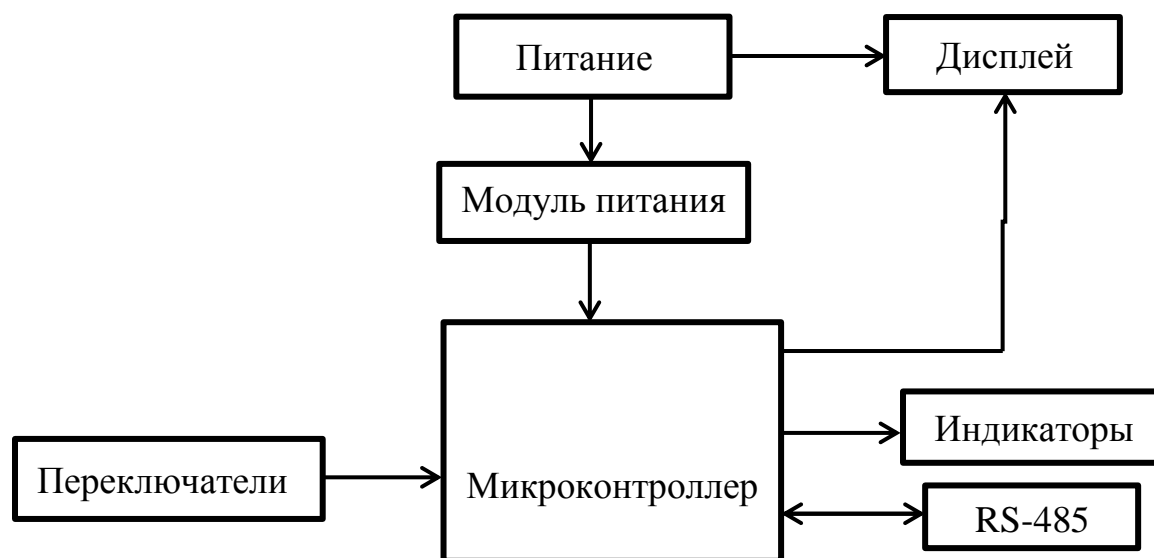


Рис. 1. Блок-схема пульта управления

В качестве микроконтроллера используется 1887BE7T серии AVR. Преимуществами данного контроллера являются: быстрая гарвардская RISC-архитектура выполняющая до 16 миллионов операций в секунду, возможность перепрограммирования постоянной памяти до 1000 раз, наличие 32 регистров, работающих напрямую с АЛУ, что значительно уменьшает размер программ, низкое энергопотребление.

В качестве модуля питания используется МДМ7,5-2В0505МУП, преобразующий питание от бортовой сети машины +27 вольт в напряжение +5 вольт, необходимое для питания всех компонентов печатных плат.

Дисплей представляет собой матрицу светодиодов 4x20, осуществляющий прием информации от микроконтроллера по UART.

Индикаторы – светодиоды питающиеся от 5 вольт напряжения.

Результат моделирования работы платы представлен на рис. 2.

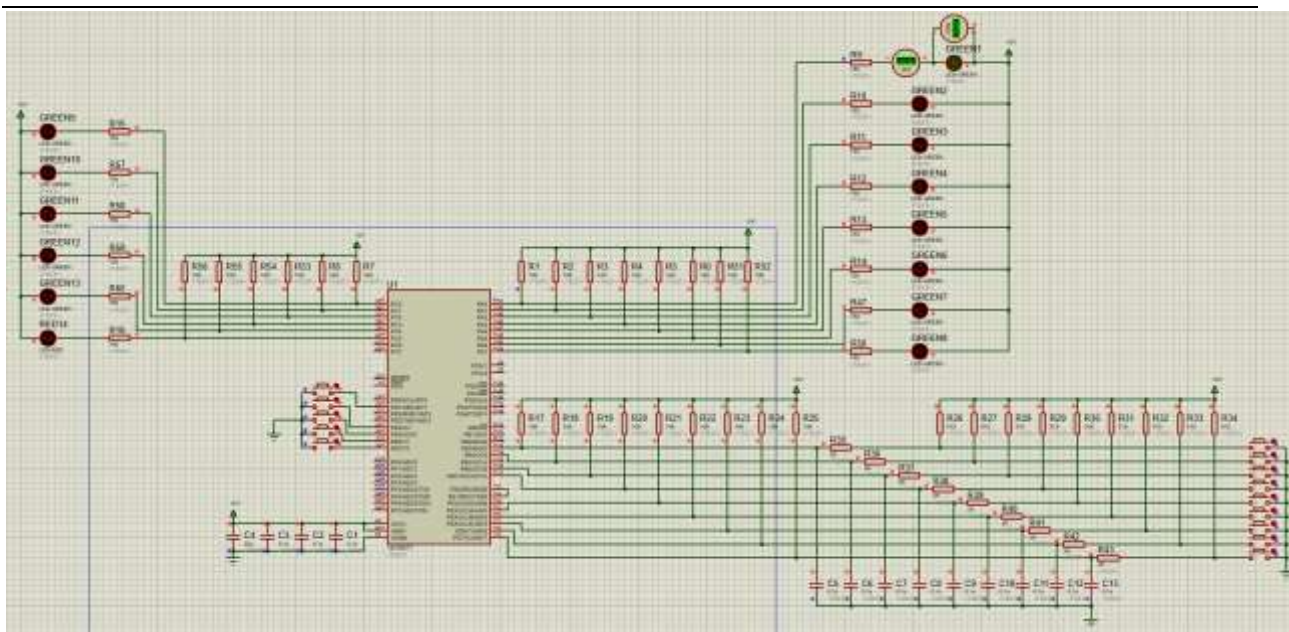


Рис. 2. Результат моделирования платы микроконтроллера

Для передачи с выхода микроконтроллера сигнала в блок управления используется приемопередатчик 5559ИН10АУ. Для правильного подключения используется гальваническая развязка в виде оптопары, результат моделирования представлен на рис. 3.

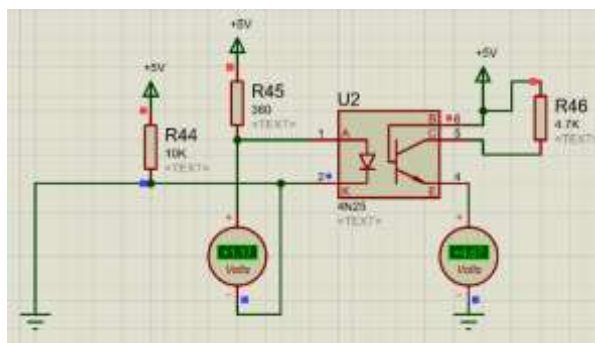
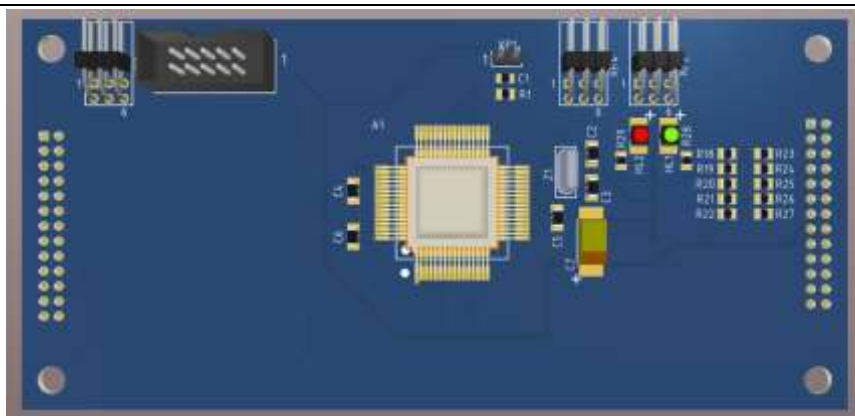


Рис. 3. Результат моделирования работы гальванической развязки при логическом нуле на выходе микроконтроллера

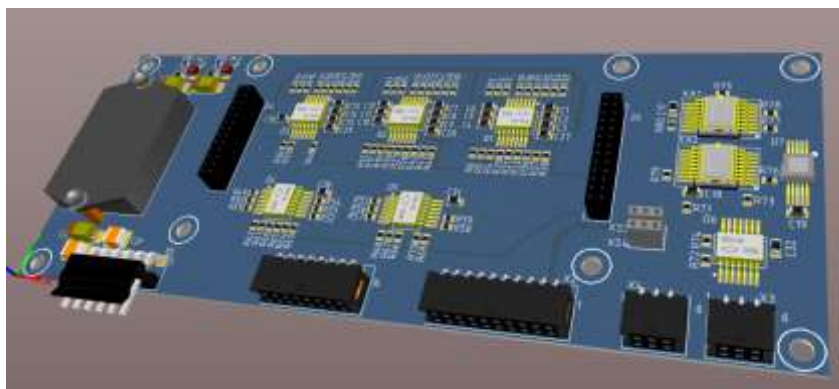
При подаче логической единицы на выходе микроконтроллера напряжение между плюсом и минусом оптопары составляет 0 вольт.

Плата микроконтроллера представлена на рис. 4. Размещает на себе микроконтроллер, выходы внешней адресации и вилки для подключения к интерфейсной плате, а также 2 индикатора, которые показывают отсутствие ошибок и правильность работы.



*Рис. 4. Плата микроконтроллера*

Интерфейсная плата представлена на рис. 5. На ней размещены модуль питания, разъемы для подключения дисплея, переключателей, индикаторов и кабелей.



*Рис. 5. Интерфейсная плата*

3D-модель пульта управления представлена на рис. 6. Переключение тумблера ПДУ/ПРУ отвечает за включение пульта ручного или дистанционного управления. Нажатие на верхние 6 кнопок отвечает за разворачивание ОАМ-32. При нажатии кнопок «1», «2», «3» производится выбор длины выдвижения стрелы, пары поворотных опор, выдвижной опоры и растяжки. При нажатии кнопки «ИНФ» на экран выводится информация с датчиков о высоте, угле поворота антенны и скорости движения ветра.

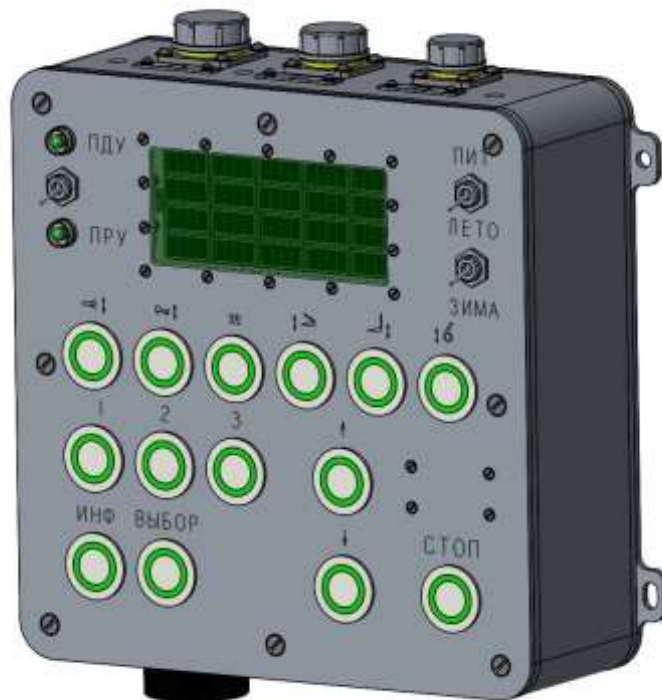


Рис. 6. 3D-модель пульта управления

Результатом проведенной работы является разработанный опытный образец пульта управления мобильной антенной опорой ОАМ-32, полностью соответствующий требованиям технического задания. Данный пульт осуществляет процесс разворачивания и сворачивания мобильной антенной опоры ОАМ-32, а также получает информацию от датчиков с ОАМ-32.

#### Список литературы

1. Белов А.В. Микроконтроллеры AVR в радиолюбительской практике.
2. Голубцов М.С. Микроконтроллеры AVR: от простого к сложному.
3. Денисенко В.В. Компьютерное управление технологическим процессом, экспериментом, оборудованием.
4. Днищенко В.А. 500 схем для радиолюбителей. Дистанционное управление моделями.



## СРАВНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТА ПЕРЕДАЧИ

КРОХМАНСКИЙ В., ЛЮБИМОВ В., ТЕСТОВ И. О.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова*

**Аннотация.** В данной работе проводилось сравнение значений коэффициента передачи, полученных разными методами измерений. Сравнение результатов измерений проводилось в двух частотных диапазонах: 50...2000 МГц и 2...18 ГГц.

*Ключевые слова:* коэффициент передачи, коаксиальная линия передачи, копланарная линия передачи, закрытый портативный стенд на основе измерительных рупоров, композитные материалы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №21-19-00719

### 1. Введение

Применение электромагнитных экранов является одним из основных способов решения задач электромагнитной совместимости и электромагнитного экранирования. При изготовлении электромагнитных экранов часто используют композитные материалы, электрофизические параметры которых определяются при помощи различных методов измерений.

Важными параметрами, характеризующими свойства электромагнитного экрана, являются коэффициенты матрицы рассеяния ( $S$ -параметры).  $S$ -параметры показывают количество поглощенного и отраженного образцом электромагнитного излучения (далее – ЭМИ).

Существующие методы измерений не являются универсальными, каждый метод используется в определённом частотном диапазоне и имеет особенности.

Целью работы является исследование особенностей проведения измерений при определении электрофизических параметров композитных материалов с различной электрической проводимостью, а также сравнение результатов, полученных при использовании различных методов измерений.

### 2. Изготовление образцов композитных материалов и сравнение частотных зависимостей коэффициента передачи $S_{21}$

В настоящей работе использовались три метода измерений коэффициента передачи  $S_{21}$ : метод, основанный на применении коаксиальной линии передачи (далее – ЛП) – частотный диапазон 50...18000 МГц, метод, в котором используется копланарная ЛП – 50...2000 МГц и метод на основе ЛП с измерительными рупорами – 2...18 ГГц [1].

Для проведения измерений были изготовлены образцы композитных материалов. В их состав входили: диэлектрическая матрица – гипс Г16; наполнители, взаимодействующие с ЭМИ – технический углерод марки Т900, феррит марки 6000НМ [2, 3, 4]. Все используемые образцы изготавливались методом литья в форму. Геометрические параметры исследуемых образцов занесены в таблицу 1. Перечень составов образцов представлен в таблице 2.

Измерения коэффициента передачи  $S_{21}$  проводились с помощью векторного анализатора цепей Planar S50244 (ООО «ПЛАНАР», Россия, Челябинск), имеющего диапазон рабочих частот от 10 МГц до 44 ГГц. Измерение значений поверхностного сопротивления образцов композитных материалов проводилось при помощи мультиметра

типа Fluke 15B+ («Fluke Corporation», США). Значения электрического сопротивления представлены в таблице 2.

Таблица 1

**Геометрические параметры исследуемых образцов**

Линия передачи	Длина (для коаксиальной ЛП - внешний диаметр), мм	Ширина (для коаксиальной ЛП - внутренний диаметр), мм	Толщина, мм
Коаксиальная	6,96	3,10	8,35
Копланарная	44	44	3,5
С измерительными рупорами	170	170	5

Таблица 2

**Перечень составов и характеристики образцов композитных материалов**

Обозначение	Массовая доля компонентов, %			Поверхностное сопротивление, кОм
	Г16	T900	6000HM	
Состав №1	80	-	20	>40000
Состав №2	70	-	30	>40000
Состав №3	90	10	-	80
Состав №4	80	20	-	1,5
Состав №5	70	30	-	0,08



а



б



в

Рис. 1. Вид измерительных ячеек, используемых при различных методах измерения: а – на основе коаксиальной ЛП; б – на основе копланарной ЛП; в - на основе ЛП с измерительными рупорами

Методы измерений S-параметров имеют особенности, которые необходимо учитывать. В методе измерений на основе коаксиальной ЛП нельзя исследовать материалы, которые могут привести к короткому замыканию (далее - КЗ) измерительной ячейки, например, металлы. При исследовании проводящих материалов с использованием копланарной ЛП между ячейкой и исследуемым образцом целесообразно установить диэлектрическую пленку.

Сравнение значений коэффициента передачи  $S_{21}$  проводилось с учетом потерь энергии ЭМИ при измерениях параметров образцов, извлеченных из Г16 (без наполнителей).

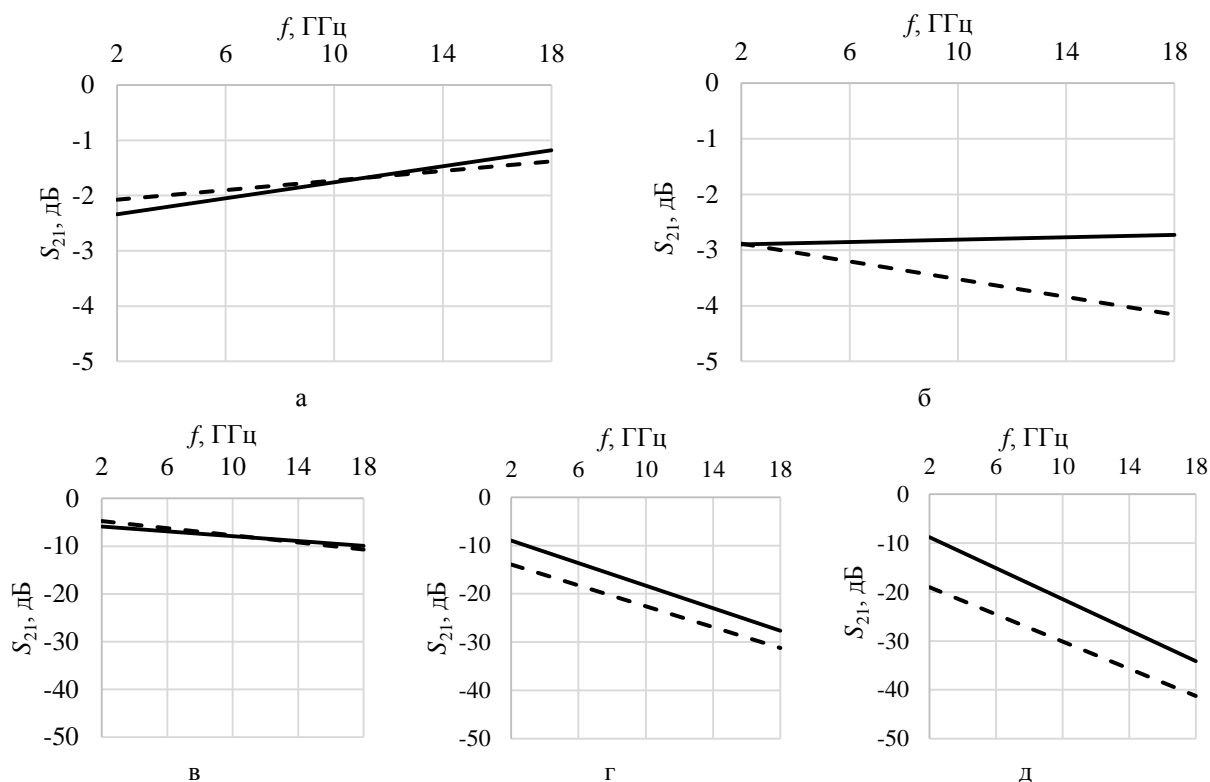


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициента передачи, полученные при проведении измерений при помощи коаксиальной ЛП (сплошная линия) и ЛП с измерительными рупорами (штриховая линия): а – состав №1; б – состав №2; в – состав №3; г – состав №4; д – состав №5

Полученные частотные зависимости коэффициента передачи  $S_{21}$  показывают, что расхождение между результатами измерений с использованием коаксиальной ЛП и ЛП на основе измерительных рупоров, составляют: для состава №1 не более  $\pm 0,15$  дБ, для состава №2 в диапазоне 2...10 ГГц расхождение не более  $\pm 0,3$  дБ, в диапазоне 10...18 ГГц расхождение не более  $\pm 0,6$  дБ. Расхождение графиков для составов №3, №4, №5 постепенно увеличивается ( $\pm 0,5$  дБ;  $\pm 3$  дБ;  $\pm 5,5$  дБ соответственно), что связано с увеличением количества наполнителя в образце и снижением их электрического сопротивления.

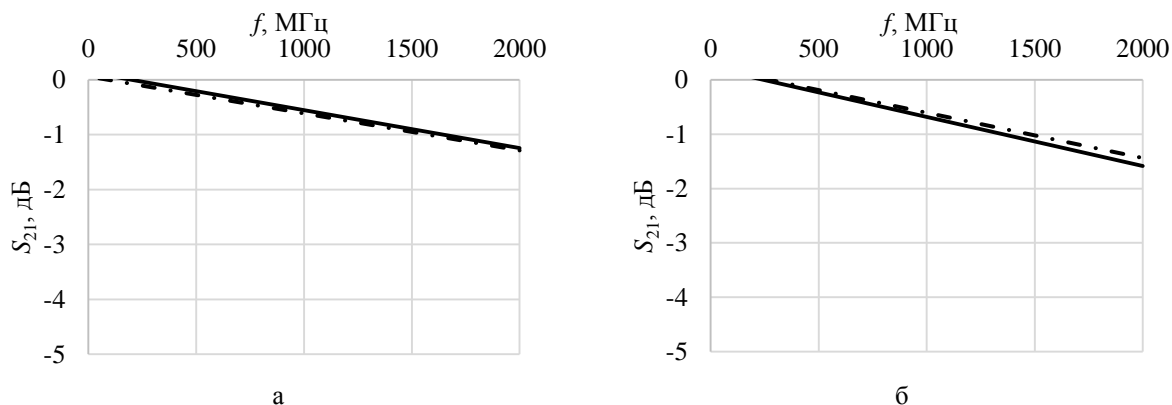


Рис. 3. Частотные зависимости коэффициента передачи, полученные при проведении измерений при помощи коаксиальной ЛП (сплошная линия) и копланарной ЛП (штрихпунктирная линия): а – состав №1; б – состав №2

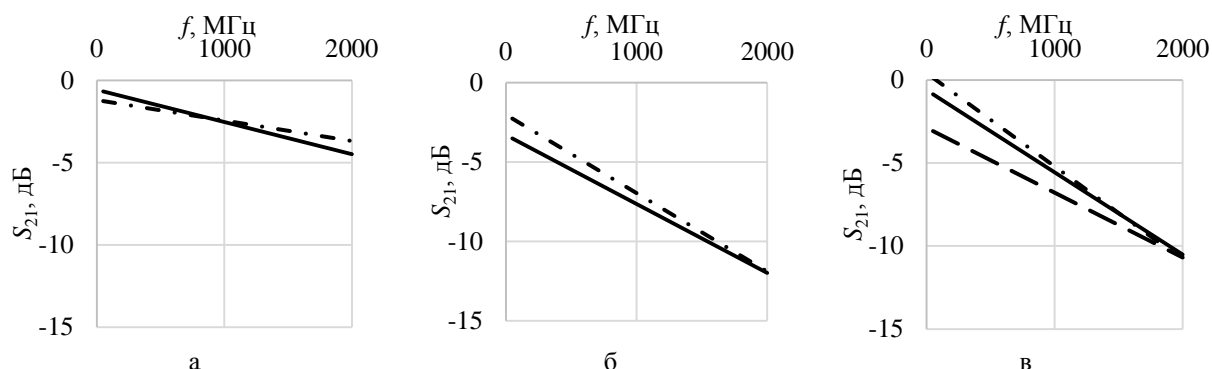


Рис. 4. Частотные зависимости коэффициента передачи, полученные при проведении измерений при помощи коаксиальной ЛПП (сплошная линия), копланарной ЛПП без диэлектрической пленки (штрихпунктирная линия) и копланарной ЛПП с диэлектрической пленкой (линия с длинным штрихом): а – состав №3; б – состав №4; в – состав №5

Полученные частотные зависимости коэффициента передачи  $S_{21}$  показывают, что расхождение между результатами измерений с использованием коаксиальной ЛПП и копланарной ЛПП для составов №1 и №2 составляет не более  $\pm 0,05$  дБ, при этом в частотном диапазоне 50...250 МГц коаксиальная ЛПП и копланарная ЛПП, характеризуются снижением чувствительности, не позволяющей получить достоверные результаты. Расхождение коэффициента передачи  $S_{21}$  для состава №3 не более  $\pm 0,4$  дБ, для состава №4 не более  $\pm 0,6$  дБ. Для состава №5 расхождение достигает  $\pm 1,75$  дБ на частоте 50 МГц, при использовании диэлектрической пленки из майлара расхождение уменьшается до 1 дБ во всём диапазоне частот.

### 3. Заключение

Большие погрешности измерений при использовании проводящих образцов в коаксиальной ЛПП приводят к необходимости применения других методов измерений. В диапазоне 2...18 ГГц для исследования проводящих образцов целесообразно использовать метод на основе ЛПП с измерительными рупорами. В диапазоне 50...2000 МГц можно использовать копланарную ЛПП для исследования образцов композитных материалов, однако при измерении проводящих материалов необходимо использовать диэлектрическую пленку.

Экспериментальные исследования, представленные в работе, проводились на базе Центра коллективного пользования «Беззеховая камера» СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

### Список литературы

1. Гареев К. Г., Мирошкин В. П., Тестов О. А. Применение магнитных материалов: учеб. пособие. СПб: Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019. 343 с.
2. ГОСТ 125-2018. Вяжущие гипсовые. Технические условия. – Введ. 01.05.2019. – М.: Стандартинформ, 2018.
3. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. – Введ. 01.01.1988. – М.: Издательство стандартов, 1988.
4. ГОСТ 8.377–80. Материалы магнитомягкие. Методика выполнения измерений при определении статических магнитных характеристик. – Введ. 28.03.1980. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980.

## РАЗРАБОТКА МОДУЛЬНОЙ РЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ФЕРРИМАГНИТНОГО $Fe_2O_3$ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ

Кузьменко М.И.<sup>1</sup>, Чеботарев Г.М.<sup>1</sup>, Фомина Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

**Аннотация.** Полиморфные модификации оксида железа III ( $Fe_2O_3$ ) могут быть получены в рамках единого процесса синтеза, поскольку к их образованию приводят термические превращения железосодержащих материалов в окислительной атмосфере. Наиболее перспективными методами для синтеза высокочистых полиморфных модификаций являются золь-гель и микроэмульсионный методы, для реализации которых в настоящей работе была разработана модульная реакторная система. Предложенная конструкция модульной реакторной системы позволяет контролировать все наиболее важные параметры синтеза для получения высокочистых образцов с содержанием необходимого полиморфа более 95%.

*Ключевые слова:* магнитные материалы, полиморфизм,  $\gamma-Fe_2O_3$ ,  $\varepsilon-Fe_2O_3$ , методы синтеза, реакторная система, высокотемпературный отжиг, химическое травление.

Полиморфная природа оксида железа III ( $Fe_2O_3$ ) известна науке относительно давно, в настоящее время обнаружено пять полиморфных модификаций  $Fe_2O_3$ : альфа, бета, гамма, эпсилон и дзета ( $\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon, \zeta$ ). В современной науке все большую популярность завоевывают магнитные материалы из-за широких возможностей для их применений в различных областях науки и техники, в связи с чем в последнее время особое внимание исследователей привлекают полиморфы  $\varepsilon-Fe_2O_3$  и  $\gamma-Fe_2O_3$ .  $\gamma-Fe_2O_3$  был открыт в 1927 г. Он проявляет суперпарамагнитные свойства с температурой Кюри равной 64 К [1].  $\varepsilon-Fe_2O_3$  был открыт в 1934 г. [2], а охарактеризован лишь в 1963 [3]. Основные структурные и магнитные свойства  $\varepsilon-Fe_2O_3$  были описаны в 1998 г. [4]. Полиморф  $\varepsilon-Fe_2O_3$  является нетоксичным и характеризуется высокой коэрцитивной силой  $\sim 1600$  кА/м при комнатной температуре и широким диапазоном рабочих температур ( $T_N = 480$  К). Полиморфные модификации оксида железа III ( $Fe_2O_3$ ) могут быть получены в рамках единого процесса синтеза, поскольку к их образованию приводят термические превращения железосодержащих материалов в окислительной атмосфере [5].

В настоящее время полиморфы  $\gamma-Fe_2O_3$  и  $\varepsilon-Fe_2O_3$  могут быть синтезированы различными методами: золь-гель метод, метод пропитки силикагеля, микроэмульсионный метод, метод газового разряда, метод магнетронного распыления и химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ). Наиболее перспективными методами для синтеза высокочистых полиморфных модификаций являются золь-гель и микроэмульсионный методы [6], в процессе которых проводятся три последовательных процесса:

- 1) формирование наночастиц железосодержащих материалов в оболочке, ограничивающей предельные размеры наночастиц, например  $SiO_2$ ;
- 2) отжиг, от предельной температуры которого зависит массовое соотношение полиморфных модификаций в конечном продукте;
- 3) травление оболочки наночастиц растворами щелочей.

Целью данной работы стало проектирование модульной реакторной системы для реализации золь-гель и микроэмульсионного методов синтеза полиморфных модификаций оксида железа III ( $Fe_2O_3$ ).

Разрабатываемая модульная реакторная система состоит из двух основных модулей: химически-стойкого модуля с возможностью перемешивания и контроля скорости подачи компонентов в систему и модуля высокотемпературного отжига.

Первый модуль необходим для реализации первого и третьего этапов синтеза. На этих этапах в рамках протекающих процессов используются химически активные или токсические вещества, например, тетраэтоксисилан и растворы щелочей. Исходя из этого, для этих модулей были выбраны определённые материалы, обладающие высокой химической прочностью. Например, оборудование для проведения процесса травления изготавливается из фторопласта, который обладает высокой стойкостью как к щелочным, так и к кислотным средам.

Второй модуль представляет собой аналог высокотемпературной трубчатой муфельной печи, реализующий второй этап синтеза, и обеспечивает необходимые условия для высокотемпературного отжига. Данный модуль способен обеспечивать нагрев рабочей области в реакционном объёме до температуры 1100 °С. Реакционный объём создаётся трубками, изготовленными из корунда (95%+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), обладающего рабочей температурой до 1500 °С.

В качестве нагревательного элемента будет использоваться фехрелевая нить диаметром 0,4 мм, зафиксированная на поверхности внешней трубки при помощи жаропрочной керамической бумаги и высокотемпературного клея. Термоконтроль осуществляется при помощи термопары, помещённой в пространство между трубками. Терморегуляция системы будет осуществляться под управлением программного обеспечения, написанного под платформу Arduino.

Терморегуляция системы будет осуществляться регулированием напряжения на нагревательном элементе. Для подстройки напряжения используется регулировочный трансформатор, питающийся от сети переменного напряжения 220 В. В своей конструкции он имеет ЛАТР (лабораторный автоматический трансформатор напряжения), приборы контроля электрических параметров: вольтметр и два амперметра, рассчитанные на токи до 5 А и 30 А соответственно и автоматический выключатель в качестве системы экстренного отключения установки от сети. Потребляемый ток составляет до 3 А, с соответственной мощностью установки до 660 Вт.

Для обеспечения безопасности в использовании создаваемой установки предусмотрена термическая защита. Она представляет собой многослойную структуру из вышеупомянутой жаропрочной керамической бумаги и высокотемпературного огнеупорного одеяла, изготовленного на основе кремниевых волокон, с предельно низким значением теплопроводности порядка 0,038 Вт/(м\*К) и рабочей температурой до 1350 °С.

В рамках данной работы, на основе учёта всех особенностей технологических процессов, была спроектирована модульная реакторная система, способная реализовывать зольгель и микроэмульсионный методы синтеза различных полиморфных модификаций Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Список литературы

1. Shokrollahi, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017. 426, 74–81.
2. Forestier, H.; Guiot-Guillain, G. New ferromagnetic variety of ferric oxide. *C. R. Acad. Sci.* 1934, 199, 720–724.
3. Schrader R., Büttner G. Eine neue Eisen (III)-oxide phase:  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1963. Vol. 320. P. 220–234.
4. Tronc E., Chanéac C., Jolivet J.P. Structural and Magnetic Characterization of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 139. P. 93–104.
5. López-Sánchez J., Palencia-Ortas A., del Campo A., McIntosh G., Kovacheva M., Martín-Hernández F., Carmona N., Rodríguez de la Fuente O., Marín P., Molina-Cardín A., Osete M.L. Further progress in the study of epsilon iron oxide in archaeological baked clays // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2020. Vol. 307(106554).
6. Testov D.O., Gareev K.G., Khmel'nitskiy I.K., Kosterov A., Surovitskii L., Luchinin V.V. Influence of the Preparation Technique on the Magnetic Characteristics of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Composites // *Magnetochemistry*. 2023. Vol 9(10).

## РАЗРАБОТКА МОДУЛЯ КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ

КУПЦОВ А.Д.<sup>1</sup>, СИДОРОВА С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Московский Государственный Технический Университет имени Н.Э. Баумана*

**Аннотация.** В работе рассмотрены основные стадии зародышеобразования тонких пленок в вакууме. Представлены механизмы роста и зонные диаграммы структур. Обоснована необходимость управления и контроля температурой подложки для получения свойств покрытий с малыми значениями остаточных напряжений. Представлено описание разработанного модуля управления и контроля температурой на базе микроконтроллера и температурой нагрева не более 400 °С.

*Ключевые слова:* тонкопленочные покрытия, стадии зародышеобразования, механизмы роста, зонные диаграммы, нагреватель подложки, вакуум.

### Введение

Современные инженерные устройства по сравнению с изделиями микроэлектроники начала XXI века отличаются своей компактностью, планарностью и высокой степенью вовлеченности применения элионных технологий в их создании. Различные волноводы, оптические фильтры, фотодетекторы и электро-оптические модуляторы формируют при последовательном осаждении в вакууме слоев: защитных, изолирующих – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проводящих – Au, Cu, Al, функциональных – WSi. При этом в качестве подложки используются Si или LiNbO<sub>3</sub> с шероховатостью поверхности до 10-15 нм [1–3].

Элементы, состоящие из нескольких последовательно нанесенных слоев, зачастую имеют проблемы в виде недостаточной адгезии слоев между собой, в том числе, из-за разности размера решеток материалов, плохой смачиваемости поверхности пленок. Ионно-плазменная обработка пленок и подложки позволяет изменять качество формируемых слоев за счет ассистирования и травления поверхностей.

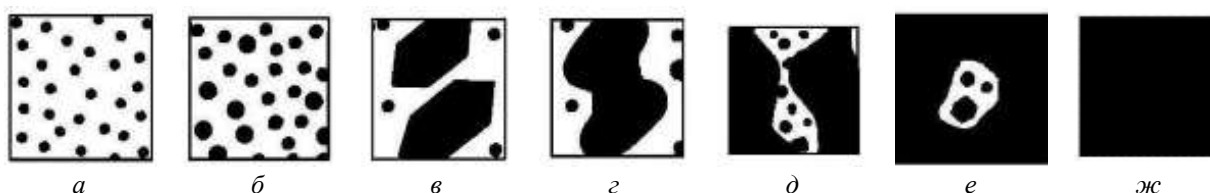
Важным этапом осаждения пленок является контроль стадий формирования для получения прогнозируемых размеров и характеристик тонкопленочных слоев. Колоссальный вклад на дальнейший рост структуры оказывает температура подложки.

Целью работы является разработка модуля управления и контроля температуры подложки с помощью пленочного нагревателя для возможности управления стадиями роста и зародышеобразования тонких пленок.

### Начальные стадии формирования тонкопленочных покрытий в вакууме

Стадии зародышеобразования начинаются с осаждения и адсорбирования отдельных атомов на подложке (рис.1, а). Каждый атом является дислокацией, которая формирует вокруг себя зародыши (рис. 1, б). При дальнейшем осаждении материала становится на подложке все больше, в результате чего, формирующиеся островки сливаются между собой – так происходит два типа коалесценции по механизму «пар-жидкость» (ПЖ) и пар-кристалл» (ПК) (рис. 1, в, г). Механизмы ПК или ПЖ зависят от температуры подложки и материала осаждающихся атомов. При высокой температуре подложки общая энергия системы высокая, что позволяет агломератам за счет поверхностного натяжения формировать гладкие и плавные границы. При низкой температуре агломераты формируются с острыми гранями – подобно кристаллам. Дальнейшее осаждение порождает заполнение поверхности подложки и образование каналов (рис. 1, д) и дырок (рис. 1, е). Последней стадией является формирование сплошной пленки (рис. 1, ж).

В работе [4] показано, что скорость образования критических зародышей зависит от температуры подложки. От температуры зависит и гомологическая температура: коэффициент равен отношению температуры подложки при осаждении материала к температуре плавления материала. В работе [5] показано, что при значении гомологической температуры больше 0,2 возможно формирование пленки с меньшими значениями остаточных напряжений по сравнению с значением меньшим 0,2.



а – образование зародышей; б – рост зародышей, образование островков; в, г – коалесценция; д – образование каналов; е – образование дыр; ж – образование сплошной пленки

Рис. 1. Стадии зародышеобразования

### Механизмы роста

Начальные стадии зарождения поверхностных процессов влияют на механизм роста пленки, ее структуру, свойства и морфологию. Выделяют три механизма роста: Вольмера–Вебера, Франка–ван дер Мерве и Странского–Крастанова.

Механизм роста *Вольмера–Вебера* или механизм островкового роста. Рост структуры, когда межатомная связь внутри пленки сильнее межатомной связи подложка–пленка. В таком случае зарождаются трехмерные островки, увеличивающие свои размеры преимущественно в апикальном направлении по сравнению с латеральным.

Механизм роста *Франка–ван дер Мерве* или механизм послойного роста. Рост структуры, когда межатомная связь подложка–пленка сильнее межатомной связи внутри пленки. Поэтому пленка формируется монослоями – пока первый слой не завершит рост, следующий слой не формируется. Такой тип роста – двумерный.

Механизм роста *Странского–Крастанова* или механизм послойно-островковый. Тип роста, при котором трехмерные островки образуются после завершения двумерного



формирования. При этом промежуточный слой может быть как субмонослойной поверхностью, так и напряженной пленкой толщиной в несколько монослоев.

Рост структуры согласно механизму Франка–ван Дер Мерве является предпочтительным с точки зрения формирования слоев с малыми значениями остаточных напряжений. Рост характеризуется зарождением такой неравновесной структуры, в которой происходит переход параметров кристаллической решетки подложки к параметрам кристаллической решетки пленки и к ее ориентации. Этот слой упруго деформирован, при дальнейшем послойном росте пленки происходит полная релаксация упругих напряжений. Обусловливается полным смачиванием и сильной адгезией (сцеплением) между пленкой и подложкой.

Известно, что при магнетронном осаждении температура подложки повышается за счет соударения осаждающихся атомов о подложку. Для обеспечения необходимого температурного диапазона по каждому механизму роста необходимо управлять температурой подложки, а также контролировать ее (повышать или иногда охлаждать подложку для получения нужной структуры монослоев или целого кластера).

### **Зонные диаграммы**

Зонные диаграммы являются качественным описанием того, какую структуру имеют пленки при различных технологических параметрах осаждения.

По модели *Мовчана–Демчишина* при низких температурах подвижность атомов покрытия ограничена, и структура покрытия является столбчатой, с коническими наростами и слабыми открытыми границами. При повышении температуры подложки происходит переход к мелкозернистой структуре. Для формирования структуры с равноосными зернами необходимо повышать температуру подложки выше значения  $0.45T$ , где  $T$  – температура плавления исходного материала [6].

Осаждение в парах магнетронного разряда создает высокое давление среды, которое ограничивает энергию осаждаемых атомов, что является причиной формирования столбчатой структуры даже при высокой температуре подложки. *Торнтон* расширил модель с учетом газовой среды: зона представляет собой столбчатую структуру с мелкими волокнистыми кристаллитами и достаточно плотными границами, обеспечивающими хорошие механические свойства покрытия [7].

Диаграмма *Барна и Адамика* установили границы несколько иначе и ввели переходную зону  $T$  между в интервале  $0,2 < T < 0,4$ . При этом поверхностная диффузия имеет отличные параметры, но диффузия по границам зерен сильно ограничена, что приводит к конкурентному росту зерен, что приводит к образованию V-образных зерен с неоднородной по толщине пленки структурой зерен [8].

### **Разработка модуля контроля и управления температурой подложки**

Экспериментальные исследования проводятся на вакуумной установке МВТУ-11-1МС, разработанной на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Объем рабочей камеры составляет 22 л, что позволяет быстро откачивать камеру до высокого вакуума и проводить за 1 день несколько технологических операций. Для формирования покрытий и обработки подложек в камере установлены магнетронный источник распыления, модуль термического испарения и ионно-лучевой источник. Воспроизводимость и контроль за процессом обеспечивают элементы кинематики: шаговый двигатель для вращения подложкодержателя и сервоприводы для поворота заслонок источников.

Разрабатываемый модуль нагрева подложки состоит из основных элементов как: планарный металлический нагреватель мощностью 350 Вт, микроконтроллер MTU-48, термопара типа-K, импульсный блок питания постоянного тока на 500 Вт, цифровые элементы контроля напряжения питания и тока на нагревателе, двухполюсный тумблер со светодиодом, разъем питания переменного напряжения 220 В с предохранителем, вентилятор и разъем для подключения нагревателя и термопары.

Микроконтроллер MTU-48 позволяет осуществлять нагрев до 400 °С. Достоинством контроллера является возможность подключения и управления нагревателя с автоматической настройкой коэффициентов ПИД-регулятора, что важно для использования нагревательных систем в вакуумных камерах. Нагрев осуществляется до нужной температуры, после чего контроллер отключает питание и происходит остывание нагревателя, при достижении падения температуры на 1-2 °С контроллер снова подает питание на нагреватель. В таком случае существует высокая инерционность системы из-за отсутствия конвекционных потоков воздуха, которые позволяют охлаждать нагреватель, а также расположение термопары не позволяет проводить измерения с прецизионной точностью, поскольку сначала нагревается корпус термопары, уже затем сам измерительный элемент. Контроллер имеет автоматический режим, который позволяет провести 2 цикла нагрева и охлаждения в вакууме и подобрать наиболее рациональные значения коэффициентов ПИД регулирования так, чтобы заданный режим работы по температуре находился в пределах нескольких градусов и минимизировать инерционность системы.

Модуль разработан с условием безопасной работы: предохранитель на задней панели не позволит превысить номинальную мощность сети для питания источника питания и микроконтроллера. Вентилятор на задней панели осуществляет отвод горячего воздуха от трансформаторов источника питания. Тумблер и светодиодный индикатор информирует о подаче напряжения на индикатор. Разъем на задней панели подключает питание нагревателя и сигнал с термопары к соответствующим модулям внутри модуля нагревателя – невозможно подключить и перепутать питание нагревателя на сигнальный разъем термопары. Элементы установлены в корпус и закреплены. Внешний вид нагревателя показан на рис. 2.



*а – передняя панель модуля, б задняя панель модуля*  
*Рис. 2. Модуль контроля и управления температурой*

### **Заключение**

В результате выполненной работы проведен анализ факторов, влияющих на структуры формируемых тонкопленочных покрытий. Разработан и собран модуль нагрева подложек, обеспечивающий индикацию и управление в едином блоке.

### Список литературы

1. Hah D., et al. Mechanically tunable optical filters with a microring resonator //Applied Optics. – 2011. – Т. 50. – №. 22. – С. 4320-4327.
2. Li H. et al. Silicon waveguide integrated with germanium photodetector for a photonic-integrated FBG interrogator //Nanomaterials. – 2020. – Т. 10. –№.9.–С.1683.
3. Li, M., et al. Lithium niobate photonic-crystal electro-optic modulator. Nat Commun 11, 4123 (2020).
4. Сидорова С. В. Расчет технологических режимов и выбор параметров оборудования для формирования островковых тонких пленок в вакууме : автореф. – Моск. гос. техн. ун-т им. НЭ Баумана, 2016.
5. Шугуров А. Р. Влияние кривизны границы раздела пленка/подложка на закономерности деформации и разрушения тонких металлических пленок и керамических покрытий при внешних воздействиях : автореф. – Ин-т физики прочности и материаловедения СО РАН, 2016.
6. Mohan S., M. Ghanashyam Krishna. A review of ion beam assisted deposition of optical thin films // Vacuum. – 1995. – V. 46. – № 7. – P. 645–659.
7. Кривобоков В.П. Плазменные покрытия (свойства и применение): учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 136 с.
8. Barna P.V., Adamik M., Thin Solid Films 317 (1998) 27.

## АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ПОСТ-РОСТОВОЙ ОБРАБОТКИ

ЛАКУНЦОВА О.Е., БРУСИНА К.Е., СОЛОМНИКОВА А.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, Россия*

**Аннотация.** В данной работе исследуются образцы синтезированного алмаза на разных стадиях пост-ростовой обработки: образец с естественной гранью и пластина, прошедшая процесс шлифовки и полировки. Описаны этапы изготовления пластин от выращивания методом НРНТ до финишной пластины, которая применяется в различных отраслях электроники. Произведено сравнение морфологии поверхностей образцов по изображениям, полученным на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Показано, что АСМ – прецизионный и часто и эффективный метод контроля качества поверхности полупроводников, в т.ч. алмаза.

*Ключевые слова:* монокристаллический алмаз, морфология поверхности, атомно-силовая микроскопия

Алмаз – широкозонный полупроводник ( $E_g=5,47$  эВ) обладающий рядом уникальных свойств: подвижность носителей заряда более  $3000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , теплопроводность выше  $2000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , напряженность поля пробоя более  $10 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$ , кроме того известна высокая механическая твердость (10 по шкале Мосса) и химическая инертность материала [1].

Кристаллы алмаза выращиваются в основном двумя методами: CVD (chemical vapor deposition) и НРНТ (high-pressure high-temperature). В данной работе исследуемые образцы были получены вторым методом. В процессе роста кристалла применяется специальный контейнер нагретый до  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  и под высоким давлением 50-70 тыс.атм., в который помещается расплавленный металлический сплав (Fe, Co, Ni и др.), графит и подложка с небольшими кристаллами алмаза в роли затравки. Через камеру пропускается электрический ток и углерод кристаллизуется на затравке в присутствии катализатора, то есть металла [2]. В процессе роста кристалл можно легировать примесью бора или азота. Главное отличие синтетического алмаза от природного - это тот факт, что синтетические кристаллы алмаза обладают секториальным строением. Секториальное строение возникает в процессе роста алмазов как результат наследования разных кристаллографических плоскостей затравки, причем секториальное строение появляется при любой форме затравки (пластина, стержень, куб и т.д.) [3]. на скорость роста существенно влияют такие факторы, как степень пресыщения раствора, катализаторы и пр.

Из-за симметрии структуры и анизотропии скоростей роста и поверхностных энергий захват примесей растущим кристаллом различен для разных граней. Из-за этого распределение примесей в кристалле часто имеет форму секторов или пирамид роста [4]. Твердость алмаза на различных кристаллографических гранях также не одинакова – наиболее твердой является октаэдрическая грань (111).



*Рис.1 – Производство CVD и HPHT алмазов компании «НПТ» [2] (а) и установка для лазерной резки алмазов (б)*

Для дальнейшего микроэлектронного применения кристаллы алмаза распиливаются на пластины и механически обрабатываются. Выпиливание пластин происходит с использованием прецизионного оборудования для лазерной резки алмазов Synova DCS 300 (рис. 1б). В данном приборе в качестве источника лазерного излучения служит полупроводниковый лазер с диодной накачкой, длиной волны 532 нм и мощностью 10 Вт. Рабочая зона 300 x 300 мм особенно хорошо подходит для резки крупных алмазов размером 5 карат и более. Установка обладает возможностью распиловки и круговой распиловки природных алмазов, а также извлечения сердцевины и нарезки алмазов CVD. Регулировка фокуса не требуется, возможно рабочее расстояние и глубина резания до 30 миллиметров, за счет чего алмаз можно резать в одной оправе [4].

Полировка и шлифовка алмаза позволяет убрать макродефекты поверхности. Применяются несколько механизмов удаления материала: микроскалывание, применение абразивных сил, перевод алмаза в аморфный углерод, с последующим удалением за счет окисления или испарения. Полировка алмаза осуществляется на горизонтальном вращающемся диске. На нем равномерно распределяется 1–2 карата алмазного порошка. Алмаз трудно поддается полировке, если будет неправильно ориентирован на вращающемся диске в направлении мягкой полировки. При неправильной ориентации алмаза возникает сильная вибрация, а поверхность полировочного диска начинает быстро портиться. Полировка в мягком направлении обеспечивает получение ровной, гладкой поверхности, при полировке в жестком направлении поверхность алмаза получается неровной, с образовавшимися трещинами. После качественной полировки на поверхности образуются гладкие параллельные канавки с постоянным сечением.

Полученные высококачественные пластины монокристаллического алмаза используются в сенсорике, силовой, экстремальной и оптоэлектронике [1,2]. На всех стадиях подготовки пластин от роста до финишной шлифовки применяются методы контроля поверхности, в т.ч. рентгеновские методы и методы сканирующей зондовой микроскопии. В данной работе рассмотрена атомно-силовая микроскопия (АСМ), как качественная методика анализа и контроля полупроводниковых пластин, на примере алмаза.

Исследуемые в данной работе образцы изготавливались из кристаллов алмаза, выращенных методом HPHT в НПК «Алмаз» и легированных азотом в процессе роста. Внедрение примеси азота в алмаз дает ему насыщенный желтый цвет. Кристаллы выращивались

из кубооктаэдрических затравок размерами 0.4-0.5 мм. Пластина 1 была сколота по направлению [111] из кристалла алмаза с большим количеством азота. Одна из ее сторон представляет естественную грань, а другая – плоскость спайности. Пластина 2 была вырезана из монокристалла, выращенного методом НРНТ (рис. 2). Образец был подвергнут только механической обработке: шлифовке и полировке.



Рис. 2 – Пластина 1, сколота по направлению [111] из монокристалла алмаза (а), пластина 2 вырезана из монокристалла

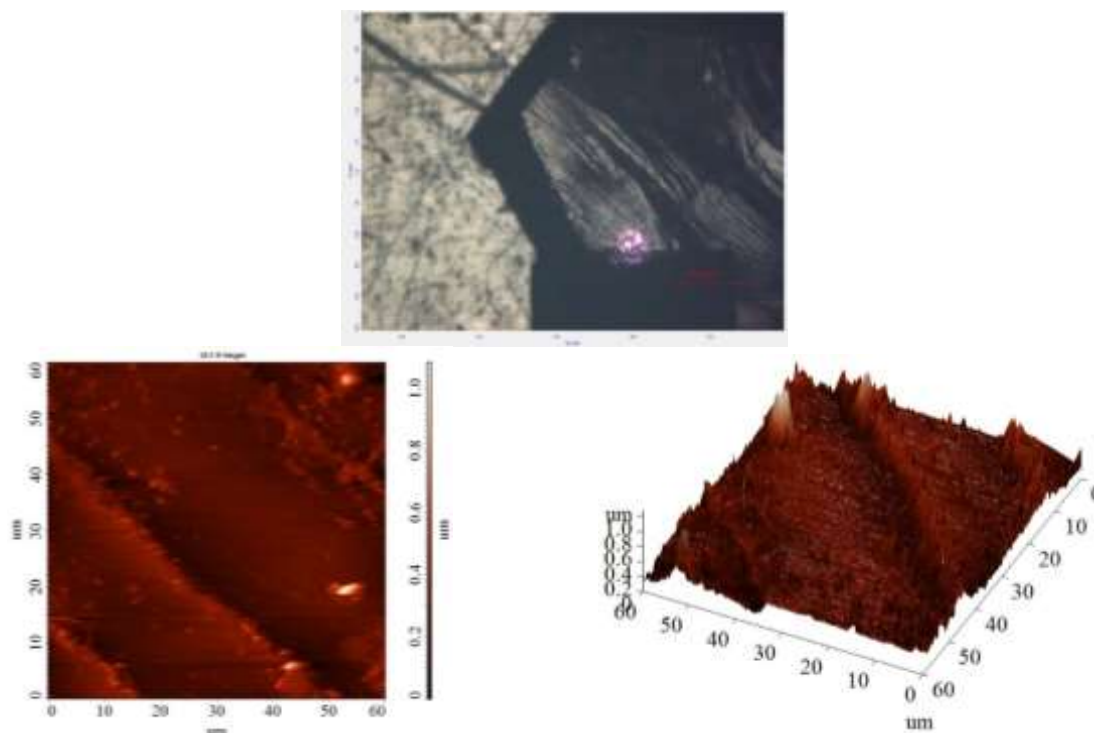


Рис. 3 – а) Видеоизображение пластины 1 (естественная грань); б) АСМ-изображение поверхности пластины 1 (естественная грань); в) АСМ-изображение поверхности пластины 1 (естественная грань) в 3D

Пластина 1 представляет кривогранный кристалл, имеющий на естественной грани пластинчатую структуру и заметный макродефект. Поверхность неоднородна, наблюдаются различного типа штриховки и сложные скульптуры, обусловленные влиянием дислокаций в направлении [111] и высокой концентрацией азота. Кристалл характеризуется волнистыми пластинами роста, из-за ступенчато-пластинчатого характера развития плоскостей. При увеличении области поверхности алмаза наблюдаются плотно смыкающиеся друг с другом пластины, образующие микрожелобчатые комбинационные поверхности с штриховкой. Кроме пластинчатой структуры, наблюдаются на поверхности светлые участки, похожие на «перистые облака»,

свидетельствующие о скоплении микроскопических включений, вероятно являющимися эпигенетическими преципитатами (включения, которые связаны с дислокациями роста и ответственные за эпигенетическое окрашивание кристалла) [6].

Максимальный перепад высот, который можно снимать на атомно-силовом микроскопе Solver NEXT, который использовался в данной работе, – 3 мкм, поэтому для сканирования выбираются наиболее «чистые» области образца (на фото виден кантилевер с наведенным на него лазером).

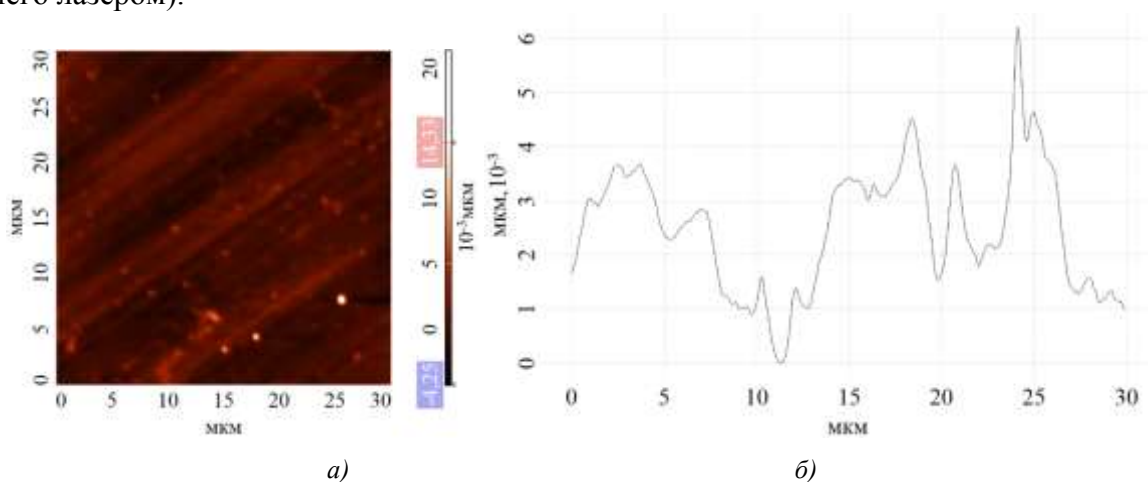


Рис. 4 - а) АСМ-изображение поверхности пластины 2; б) средний профиль поверхности пластины 2 вдоль заданной линии

Средняя арифметическая шероховатость пластины 2, подвергшейся стандартным операциям шлифовки и полировки на предприятии-изготовителе, составила 2 нм. Среднее квадратичное значение шероховатости (RMS) равно 1,5 нм.

Таким образом, в данной работе была исследована морфология пластин, полученных из монокристалла алмаза, выращенного методом НРНТ с примесью азота. АСМ данные показывают, что исходная поверхность пластины неоднородна, обладает заметными дефектами, на ней явно наблюдаются характерные паттерны роста алмазов. Современные возможности пост-ростовой обработки образцов позволяют достичь шероховатости в единицы нанометров, что было показано в приведенных АСМ-сканах. Такое качество пластин позволяет их использовать в микроэлектронике.

---

### Список литературы

1. Wort, Chris JH, and Richard S. Balmer. "Diamond as an electronic material." *Materials today* 11.1-2 (2008): 22-28.
2. Сайт производителя «НРПТ»// НРПТ. URL: <https://hp-ht.ru/> (дата обращения: 26.04.2023)
3. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фадеев М.А. Основы кристаллографии. М.: ФМ, 2004 – 500 с
4. V. Zubkov, A. Solomnikova, A. Koliadin, J.E. Butler. Analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds. *Mater. Today Commun.* 24, 100995 (2020).
5. Сайт производителя «SYNOVA»// SYNOVA. URL: <https://www.synova.ch/> (дата обращения: 26.04.2023)
6. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984 – 170 с

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСВЕЩЕНИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ 3D-СКАНИРОВАНИЯ

ЛАППО И.А., ПАРФЁНОВ В.А., ТИШКИН В.О.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Недостаточное освещение или неправильно выбранный источник света могут оказать существенное влияние на точность 3D сканирования объектов. В данной статье рассматривается влияние условий освещения объектов на результаты их 3D сканирования. Представлены результаты экспериментов, проведенных на нескольких образцах разного цвета. Было обнаружено, что правильно подобранное освещение может значительно повысить точность 3D сканирования, тогда как недостаточное или чрезмерное освещение может привести к искажениям и ошибкам при создании компьютерных 3D-моделей.

*Ключевые слова:* трёхмерное сканирование, освещение, структурированный свет.

### Введение

3D-сканирование – это технология получения цифровых трехмерных моделей объектов в виде точек, которые затем могут быть преобразованы в полноценную трехмерную модель. Она находит широкое применение в различных сферах, от производства до медицины и культуры, благодаря своей точности и удобству использования [1].

На сегодняшний день существует множество технологий сканирования, которые различаются по способу получения данных. Например, структурированный свет, лазерное сканирование, фотограмметрия, и другие. Каждая из них имеет свои преимущества и свои недостатки, а также ограничения. В данной статье сканирование производилось при помощи сканера, работающего по технологии структурированного света. Данная технология основана на использовании проектора и камеры, работа которых синхронизована друг с другом. Проектор проецирует на объект структурированный свет, который создает определенный рисунок или линии на поверхности регистрируемого объекта. Камера фиксирует этот рисунок и линии, после чего с помощью специальной программы производится расчет расстояния между поверхностью объекта и источником света. Эти данные затем используются для создания трехмерной модели объекта [2].

Однако, эта технология имеет некоторые ограничения. Например, она может давать неточные результаты при сканировании объектов с полированной или сильно-отражающей поверхностью или при сильном освещении на объект, что может привести к искажениям данных.

Цель работы, результаты которой описаны в данной статье – провести исследование влияния условий освещения объектов на точность 3D-сканирования. Были проведены эксперименты с использованием различных типов освещения, в том числе естественного и

искусственного, а также с разными уровнями освещенности поверхности регистрируемых объектов. Результаты исследования позволили выявить наиболее эффективные методы настройки освещения при 3D-сканировании, что может значительно повысить точность полученных данных.

### **Объекты исследования**

В данном исследовании в качестве объектов использовались кубики из пенополистирола с длиной ребра 8 см различных цветов (жёлтый, белый, красный, чёрный, синий и зелёный). Такой выбор объектов обусловлен несколькими причинами. Во-первых, кубики из пенополистирола доступны по цене. Во-вторых, их геометрия проста, что позволяет исключить возможные погрешности, связанные со сканированием объектов сложной геометрии. Наконец, различные цвета кубиков позволяют изучить влияние освещения на сканирование объектов с различными отражательными свойствами поверхности.

### **Используемый сканер**

В данной работе для проведения 3D-сканирования был использован оптический сканер RangeVision PRO (производитель - российская компания RangeVision). Этот сканер является высокоточным и быстрым инструментом для получения точных и детальных 3D-моделей объектов. Данный сканер основан на технологии структурированного света, которая была описана ранее. Он имеет высокое разрешение и точность сканирования, что позволяет получать детальные модели объектов с высокой точностью.

### **Методика исследований**

#### *Калибровка сканера*

В процессе сканирования с использованием структурированного света калибровка является важным этапом, который необходим для установки параметров проектора и камеры. Она позволяет корректно интерпретировать данные, полученные в процессе сканирования, и повысить точность получаемых результатов.

В рамках проведенного исследования сканер был откалиброван для установки точных параметров, таких как расстояние между проектором и камерой, угол проекции света и другие настройки, которые могут влиять на точность полученных данных. Эти параметры были неизменны на протяжении всего эксперимента, чтобы избежать возможных дополнительных погрешностей и обеспечить сопоставимость результатов сканирования в различных условиях освещения.

#### *Фиксация объектов исследований*

Для уменьшения возможных погрешностей, связанных с расположением объектов относительно сканера, объекты были надежно закреплены в одном и том же положении на всех этапах сканирования.

#### *Процесс изменения параметров освещения*

Одним из изменяемых условий сканирования выступал цвет освещения (белый, красный, синий, жёлтый, зелёный), который изменялся при помощи светодиодной RGB ленты (работает на основе светодиодов, которые способны создавать различные цвета путем комбинации трех основных цветов: красного, зеленого и синего), расположенной над объектом сканирования (см. рис.1).

Также было исследовано влияние яркости освещения на результаты сканирования. Для это сканирование проводилось в трёх разных ситуациях: полное отсутствие освещения, естественное освещение (солнечный свет, проникающий в лабораторию через оконное



стекло) и внутреннее освещение лаборатории, создаваемое светодиодными потолочными светильниками.

#### *Анализ полученных данных*

Для анализа полученных данных использовалось программное обеспечение ScanCenter NG, которое входит в комплект поставки сканера RangeVision. В качестве сравнительных данных использовалось количество полигонов, полученных в результате сканирования объектов при изменении параметров освещения.



*Рис. 1. Изменение цвета освещения*

#### **Результаты исследований**

В результате проведенных исследований было выявлено, что цвет освещения не оказывает значительного влияния на результаты сканирования, однако чрезмерная яркость освещения может отрицательно влиять на точность сканирования. В частности, при использовании искусственного освещения в лаборатории или естественного освещения наблюдалось заметное уменьшение количества полигонов, полученных в результате сканирования, по сравнению со сканированием в отсутствие освещения. Объяснить это можно тем, что освещение потолочными светильниками и солнечным светом увеличивало интенсивность света, отражённую от объекта исследования, что приводило к неверному определению расстояния до объекта, а в результате – к потере части полигонов.

Также было замечено, что наибольшее влияние яркости освещения на количество полигонов проявляется у объектов чёрного и белого цветов. В то же время, для объектов жёлтого, синего и красного цветов проявляется незначительное уменьшение полигонов при изменении яркости освещения. Это можно объяснить особенностями отражения света от поверхности объектов различного цвета. Чёрные и белые объекты поглощают больше света, поэтому яркость освещения может сильнее влиять на получаемое количество полигонов. В то же время, объекты жёлтого, синего и красного цветов могут иметь другие свойства отражения света, что может снижать влияние яркости освещения на количество полигонов. Однако, для более точного объяснения этого явления необходимы дополнительные исследования. Данные, полученные в процессе исследования, представлены в таблице 1, в которой приведено количество полигонов для объектов разного цвета.

Из таблицы 1 можно увидеть, что наибольшее количество полигонов получено для объекта желтого цвета, а наименьшее количество - для объекта черного цвета. Данная зависимость объясняется различием оптических свойств цветов.

Таблица 1

	без освещения	белый	синий	красный	зелёный	жёлтый	внутреннее	естественное
без краски	1514424	1514873	1515597	1515661	1515257	1514375	1507169	1508168
жёлтый	1553254	1553537	1553949	1553622	1553722	1553643	1550535	1551462
чёрный	1494480	1493152	1493083	1494332	1493946	1494259	1468737	1489978
красный	1534727	1534769	1534793	1534897	1534908	1534876	1533543	1532865
зелёный	1521664	1520690	1520763	1521804	1521749	1521314	1515583	1518804
синий	1535396	1535053	1535153	1535703	1535354	1535157	1533765	1531607
белый	1498184	1497328	1499079	1498156	1499354	1499168	1491663	1474997

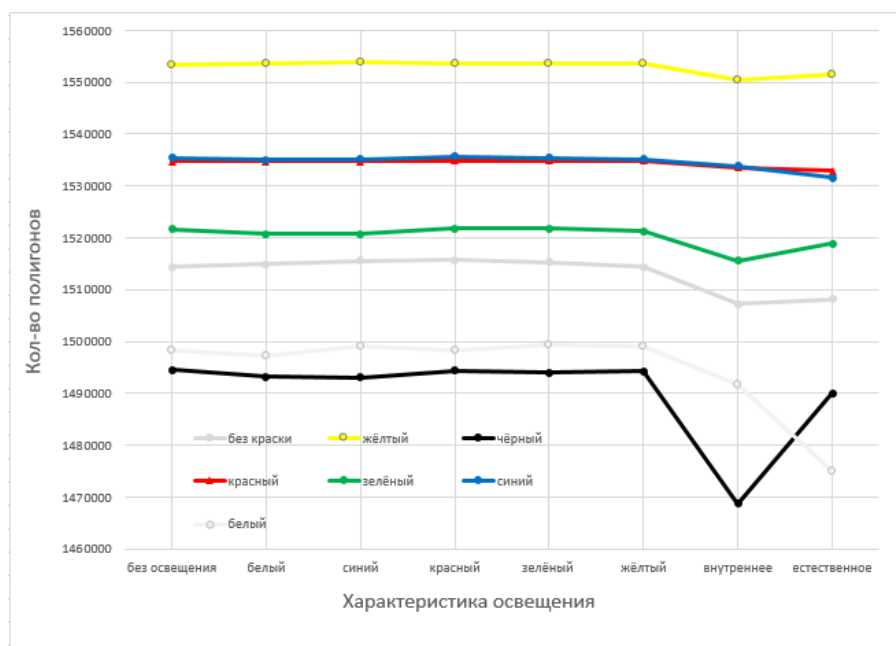


Рис. 2. Полученные зависимости

### Заключение

В заключение данной статьи можно сказать, что проведённые исследования позволили выявить зависимость результатов 3D-сканирования, проводимого с использованием сканера структурированного света, от условий освещения объектов. Было установлено, что при наличии слишком яркого освещения происходит заметное уменьшение количества полигонов в 3D-модели отсканированного объекта. Однако цвет поверхности объекта не оказывает значительного влияния на количество полигонов. Также стоит отметить, что яркость освещения оказывает наибольшее влияние на результаты сканирования объектов чёрного и белого цветов.

---

### Список литературы

1. Гужов В.И. Методы измерения 3D-профиля объектов. Контактные, триангуляционные системы и методы структурированного освещения: учеб. пособие / В.И. Гужов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. – 82 с.
2. Лазерное 3D-сканирование / сост.: В.А. Парфенов, Д.Н. Редька., А.А. Журавлев, СПб.: Издво СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016. 20 стр.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОЗДАНИЯ МАСОК И МОДИФИКАЦИИ ПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ СИЛОВОЙ ЛИТОГРАФИИ

ЛАПУХОВ А.В., МЕЛКОНЯН Г.Э.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ им. В.И.  
Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Проведен обзор возможностей литографии и особенностей проведения зондовой литографии. Целью данной работы является разработка методики модифицирования слоев для производства масок с использованием 3д принтера и остроконечной иглы. Проведена модификация 3D-принтер “Tantillus”, использующего каретку с зондом, который скрайбирует поверхность. Движение зонда обеспечивается написанной в среде LabVIEW программой, управляющей шаговыми двигателями принтера. Изготовлена серия масок для проверки корректной работы разработанной программы.

*Ключевые слова:* литография, наноимпринтинг, зондовая литография, 3д принтер, модификация образцов

Одним из основных технологических процессов получения микро- и наноструктур является процесс литографии. Основные этапы классического литографического процесса: подготовка поверхности, нанесение резиста, экспонирование, проявление резиста, обработка поверхности, удаление резиста.

Используемое излучение определяет вид литографического процесса: фотолитография, рентгенолитография, электронно-лучевая литография, ионно-лучевая литография. [1]

Наноимпринтная литография (НИЛ) - современный метод формирования наноструктур, отличающийся своей высокопроизводительностью, дешевизной, масштабностью. Метод НИЛ основан на прямой механической деформации материала, следовательно, на разрешение данного литографического метода не влияют дифракция волн, а также рассеяние и интерференция в резисте. [2]

Сканирующая зондовая литография (СЗЛ) - одностадийный, точнопозиционируемый процесс, использующий зонд для модификации поверхности материала, эффективный в исследовательских и учебных целях. [3]

Механическая СЗЛ - метод создания масок на поверхности кремниевых и алюминиевых подложках, для дальнейшего травления с целью получения пористых объемных структур.

Целью данной работы является разработка методики модифицирования слоев для производства масок с использованием 3д принтера и остроконечной иглы.

Предполагается использование разработанной методики для создания масок, которые в последующем можно использовать в технологии получения пористого кремния, пористого оксида алюминия [4, 5], или создании центров зародышеобразования [6] для последующего осаждения, с которыми идет работа в лаборатории.

В качестве установки для проведения эксперимента по созданию масок, будет использован портативный компактный 3D-принтер “Tantillus”, созданный по инструкции из общедоступных источников. Нами создана модификация принтера, использующего каретку с

зондом, который скрайбирует поверхность. Движение зонда обеспечивается написанной в среде LabVIEW программой, управляющей шаговыми двигателями принтера.

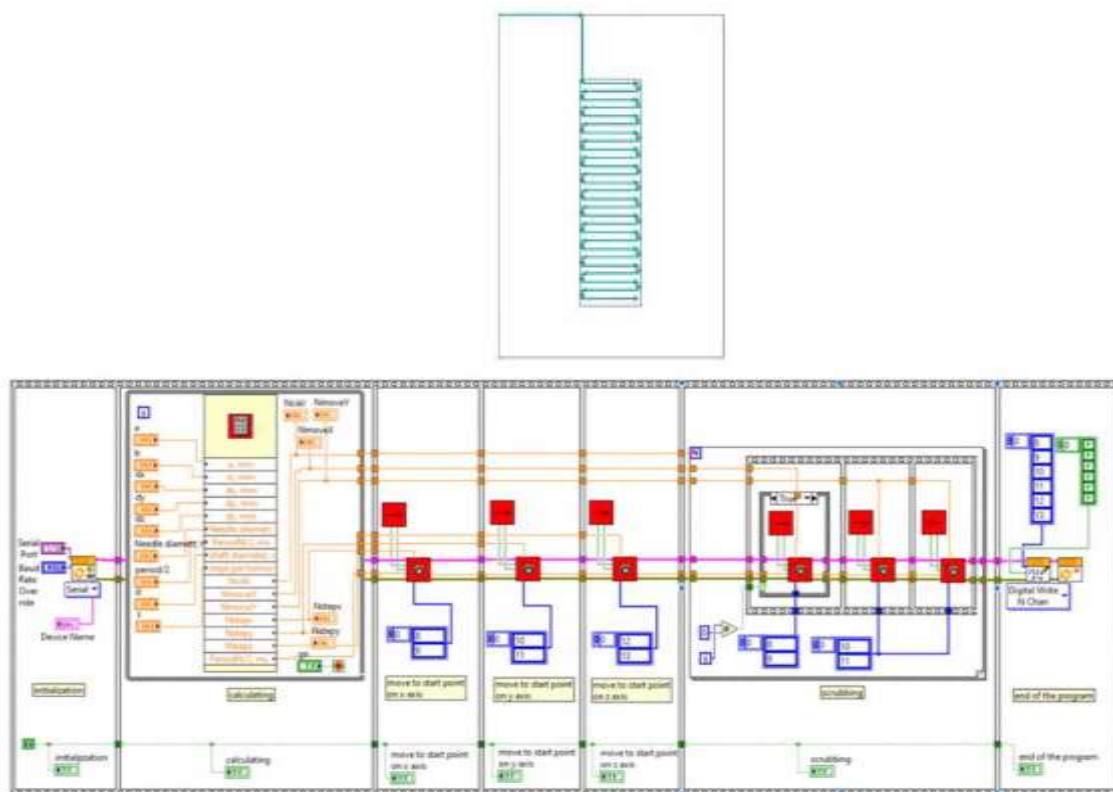


Рис. 1. Блок-схема программы управления шаговыми двигателями

Рис. 2. шаблон для формирования заданной маски

На рисунке 1 представлена разработанная программа в среде Labview, реализующая перемещение по заданному шаблону (Рис 2). Пользователь определяет размер области, которую нужно удалить. Каретка движется из начального положения (верхний левый угол пластины) к началу области и опускает зонд в резист. Далее, зонд движется «змейкой» пока не пройдет до конца области, после чего зонд поднимается, и программа заканчивает свое действие.

### Список литературы

1. Thompson L. F., Bowden M. J. The lithographic process: the physics. - 1983.
2. Chou S. Y., Krauss P. R., Renstrom P. J. Nanoimprint lithography //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. - 1996. - Т. 14. - №. 6. - С. 4129-4133.
3. Garcia R., Knoll A. W., Riedo E. Advanced scanning probe lithography //Nature nanotechnology. - 2014. - Т. 9. - №. 8. - С. 577-587.
4. Влияние температуры электролита на формирование морфологии пористой структуры анодного оксида алюминия / К. В. Чернякова, Е. Н. Муратова, И. А. Врублевский [и др.] // Физика и химия стекла. - 2021. - Т. 47, № 6. - С. 667-672. - DOI 10.31857/S0132665121060068.
5. Синтез массивов наноструктурированных пористых кремниевых стержней в кремнии электронного типа электропроводности с кристаллографической ориентацией (111) / А. Ю. Гагарина, Л. С. Богословская, Ю. М. Спивак [и др.] // Журнал технической физики. - 2023. - Т. 93, № 2. - С. 271-280. - DOI 10.21883/JTF.2023.02.54503.109-22.
6. Нанолитографическая самосборка коллоидных наночастиц / В. А. Мошников, А. И. Максимов, О. А. Александрова [и др.] // Письма в Журнал технической физики. - 2016. - Т. 42, № 18. - С. 81-87.

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ

ЛЕГКОСТУП С.С., СКИПИН И.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В настоящее время интенсивно развивается сенсорика газовых сред. Острой научной и практической задачей является повышение чувствительности сенсоров. Одним из технологических приемов является модернизация структуры газочувствительных слоев, а конкретно создание фрактальных структур. В данной статье мы рассмотрим каким образом применяется фрактальная геометрия в области детекции газов, а также перспективы развития данного направления.

*Ключевые слова:* золь-гель технологии, фрактальные агрегаты, газовые датчики, нанокomпозиты.

В данной статье мы рассмотрим каким образом применяется фрактальная геометрия в области детекции газов, а также перспективы развития данного направления.

В основе модификации газочувствительных структур с помощью фрактальной геометрии лежат золь-гель технологии, которые позволяют получать различного рода нанокomпозиты и наноструктуры. Основной процесс, протекающий в полимерных и органо-неорганических золях – это реакция гидролитической поликонденсации, с помощью которой можно получать, например, ТЭОС (тетраэтоксисилан). На примере образования данного соединения было выяснено, что в кислых условиях получаемые полимеры имеют линейную слабо-разветвленную структуру, в то время как в щелочных условиях наоборот образуются высоко-разветвленные кластеры, из чего можно сделать вывод, что на свойства пленок можно влиять в процессе их осаждения, регулируя pH среды. Чаще всего получаемые структуры можно описать с помощью теории фракталов и теории перколяции. Важно знать о фракталах то, что они обладают самоподобием, а их размерность является дробной. Так, продукты золь-гель процессов могут относить к физическим фракталам, такие объекты называют фрактальными агрегатами или фрактальными кластерами. Но продуктом данной технологии могут быть также объекты с фрактальной структурой, но не относящиеся к фрактальным агрегатам. Такие объекты называют перколяционными кластерами. Рост фрактальных агрегатов обычно описывают моделями DLA, CCA, RLCA и их вариациями, учитывающие различные факторы, например, с учетом поляризации. Так же следует упомянуть о том, что существуют методы исследования золь-гель систем с фрактальной структурой, например, когда фрактальные свойства проявляются в масштабе не превышающих 1 мкм, с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей строится кривая МУРР, из которой можно определить фрактальную размерность. [1]

Наноструктура пленки будет влиять на эксплуатационные характеристики пленки. Следует отметить, что существует взаимосвязь между различными фрактальными структурами и газочувствительными свойствами. Для пористой фрактальной структуры большее фрактальное измерение соответствует более высокой чувствительности к газу. Для дендритоподобных нанокристаллов меньший фрактальный размер соответствует более высокой чувствительности к газу. Для рельефной структуры меньший фрактальный размер соответствует более высокой чувствительности к газу. Следовательно, для получения пленок с высокой производительностью необходимо изучить взаимосвязь между различными фрактальными структурами и газочувствительными свойствами. [2]

В полупроводниковой газосенсорике оксид олова известен уже давно, так почему бы не рассмотреть его наноконпозиты, которые получают золь-гель технологией применительно к газочувствительным сенсорам? В работе [3] изучено влияние термического отжига на свойства поверхности, полученные золь-гель методом. Исследования проводились на пленках наноконпозита  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ , данный материал содержит иерархические макро-, мезо – и микропоры. Пленки отжигали в диапазоне температур 200–600°C. Нижний температурный предел был выбран для удаления большей части воды и органических растворителей, верхний температурный предел обеспечивает образование нанокристаллов  $\text{SnO}_2$ , необходимых для газовых датчиков. Авторы пришли к выводу, что необходим двухэтапный отжиг: сначала при температуре 400 °C, при которой образуется сначала большая удельная поверхность, а затем при температуре 600 °C, которая обеспечивает рост кристаллов оксида олова.

В другой работе изучалась чувствительность к парам этанола пленки оксида цинка, легированной медью [4]. Наблюдаемые результаты для  $\text{ZnO}/\text{ZnO}$ : Cu были сравнены с результатами для соединений, состоящих из слоев  $\text{ZnO}$ , легированных Ga, и чистых нанопроволок  $\text{ZnO}$ . Проведенный фрактальный анализ на основе изображений SEM показал корреляцию между фрактальным размером поверхности верхнего слоя образцов и газочувствительными свойствами чувствительных структур.

Продолжая говорить про оксид цинка и его газочувствительные свойства примем во внимание работу [5], в которой авторы исследовали корреляцию между фрактальной размерностью пленок  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_2$  и газочувствительностью этих пленок. Установлена взаимосвязь между газочувствительными свойствами и фрактальной размерностью пленок  $\text{ZnO}/\text{ZnO}$  <Cu, Fe>. Было обнаружено, что во всех случаях большие значения фрактальной размерности соответствуют меньшим значениям чувствительности к газу.

Таким образом, фрактальная геометрия может быть успешно использована при проектировании газовых датчиков для повышения их чувствительности, что обеспечивает решение задач низкоконтрационного и быстрого обнаружения газов в различных сферах жизнедеятельности, где это необходимо.

### Список литературы

1. В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Золь-гель технология микро- и наноконпозитов // Учебное пособие //, Санкт-Петербург: Лань -2013- 304с.
2. F. Tian, R. Liu, T. Yang, “Application of Fractal Geometry in Gas Sensor: A Review” // IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 21, NO. 13, JULY 1, 2021, pp 14587-14600
3. A. A. Ponomareva, V. A. Moshnikov, O. A. Maslova, Y. I. Yuzyuk, and G. Suchaneck, “Effect of thermal annealing on the surface of sol-gel prepared oxide film studied by atomic force microscopy and Raman spectroscopy,” Glass Phys. Chem., vol. 40, no. 1, pp. 99–105, Jan. 2014.
4. D.T. Dimitrov et al., “Investigation of the electrical and ethanol- vapour sensing properties of the junctions based on  $\text{ZnO}$  nanostructured thin film doped with copper,” Appl. Surf. Sci., vol. 392, pp. 95–108, Jan. 2017
5. N. D. Yakushova et al., “Investigation of the correlation between gas-sensitive properties and fractal dimension of nanostructured  $\text{ZnO}/\text{ZnO}$ <Cu, Fe> films obtained by the sol-gel method,” IOP Conf., vol. 387, no. 1, 2018, Art. no. 012084.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КООКСИАЛЬНОЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ

Любимов В., Крохманский В., Рыбаков И.О.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

**Аннотация.** в данной работе исследовались особенности проведения измерений электрофизических параметров композитных образцов в частотном диапазоне 50...15000 МГц с использованием двух отличающихся геометрическими размерами коаксиальных измерительных ячеек. Исследовалось влияние коэффициента заполнения и геометрического расположения образца на значения коэффициента передачи  $S_{21}$ . Найдены значения коэффициента заполнения, при которых значения коэффициента передачи  $S_{21}$  практически не отличаются.

*Ключевые слова:* коэффициент передачи, электрофизические параметры, коаксиальная измерительная ячейка, метрологическое сравнение, композитные материалы.

### Введение

В современном мире радиоэлектронные устройства (РЭУ) занимают огромное место в повседневной жизни. РЭУ излучают электромагнитные волны (ЭМВ), и для защиты других устройств, являющимися измерительными, вычислительными и т. д., от их воздействия используются экранирующие материалы. Для исследования материалов, имеющих экранирующие свойства, существуют различные методы: резонансный, радиоволновой свободного пространства, приемопередающих антенн, с использованием линии передачи (коаксиальной, микрополосковой, копланарной и т.п.).

Одним из самых широко применяемых методов является метод основанный на использовании коаксиальной линии передачи внутри которой устанавливается образец, имеющий форму полого цилиндра [1]. Достоинства метода заключаются в высокой точности измерений, проводимых в широком частотном диапазоне (от 50 МГц до 20 ГГц). Недостатки – в необходимости обеспечения высокой точности размеров образцов, а также в невозможности исследования проводящих материалов, использование которых приводит к образованию электрического контакта между центральным и внешним проводником.

**Цели данной работы:** исследование особенностей проведения измерений коэффициента передачи  $S_{21}$ , при помощи двух коаксиальных измерительных ячеек (КИЯ) в частотном диапазоне 50...15000 МГц; оценка влияния на результаты измерений геометрического расположения образца внутри ячеек; влияние длины образцов на изменение частотных зависимостей значений  $S_{21}$ .

### Получение и исследование образцов композитных материалов.

Исследование образцов композитных материалов проводилось с использованием двух КИЯ имеют размеры: внешние длины проводника  $l$  – 32,5 мм (№1) и 42,5 мм (№2), внутренние длины проводника  $d$  – 14,5 мм (№1) и 24,5 мм (№2), внешний диаметр проводника  $Z$  – 14 мм (№1, №2) и внутренний  $V$  – 7 мм (№1, №2). Вид внутреннего проводника представлен на рис. 1а.

Образцы изготавливались методом литья в форму. Состав образцов: матрица – гипс марки Г16; проводящие наполнители, взаимодействующие с ЭМВ, – технический углерод марки Т900 и феррит марки 6000 НМ [2,3]. Для определения массы компонентов использовались высокоточные лабораторные весы «Adventurer Pro AV264C» (производитель «Ohaus», США), точность которых составляет  $\pm 0,001$  г. Исходные

компоненты сухой смеси перемешивались до достижения гомогенности. Перемешивание продолжалось после добавления воды. Формы заполнялись приготовленным составом и выдерживались в нормальных условиях до достижения постоянной массы (разность показаний между взвешиваниями образца через 4 ч не более 0,1 %) [4]. Для каждого состава были получены два типа образцов, имеющих одинаковые значения внешнего и внутреннего диаметров – соответственно 6,96 мм и 2,98 мм и различной длины  $h$  – 5,30 мм и 8,35 мм. Составы образцов, использованных в данной работе, приведены в таблице 1:

Таблица 1

**Образцы, использующиеся в работе**

Обозначение	Массовая доля компонентов, %		
	Г16	Т900	6000 НМ
Состав 1	70	30	-
Состав 2	70	-	30
Состав 3	80	-	20

Измерения значений  $S_{21}$  проводились при помощи векторного анализатора цепей «Planar S50244» (производитель ООО «ПЛАНАР», Россия, диапазон рабочих частот – 0,01...44 ГГц) к которому присоединялась КИЯ.

Внутри КИЯ образцы устанавливались в трёх различных положениях (рис. 1 а), при которых  $L$  имело значения: 0,  $(d - h)/2$  и  $d - h$ .

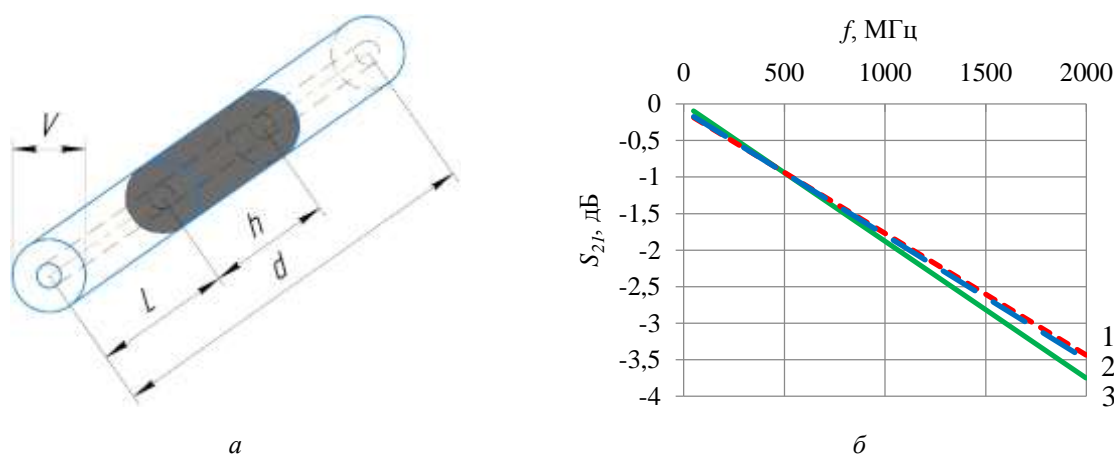


Рис. 1. Исследование изменения частотной зависимости  $S_{21}$  при различном положении образца №3 внутри КИЯ: а – расположение образца, б – частотные зависимости: 1 – образец со стороны порта №2 (вход), 2 – образец со стороны порта №1 (выход), 3 – образец расположен симметрично относительно портов №1 и №2

Результаты измерений, приведенные на рис. 1 б, показывают, что максимальное значения  $S_{21}$  достигается при  $L = (d - h)/2$ .

Для определения критерия заполнения использовалась следующая формула  $x = h/d \cdot 100\%$ , где  $x$  – коэффициент заполнения ячейки образцом,  $h$  – длина образца (мм),  $d$  – внутренняя длина образца (мм). Полученные результаты расчетов приведены в таблице 2. Также значение  $x$  влияет на изменение частотных зависимостей значения  $S_{21}$ , полученных с использованием двух КИЯ. Данные зависимости приведены на рис. 2.

Таблица 2



**Значения коэффициента заполнения ячейки**

Длина образца, мм	Коэффициент заполнения, %	
	Ячейка №1	Ячейка №2
5,3	36,56	21,63
8,35	57,59	34,08

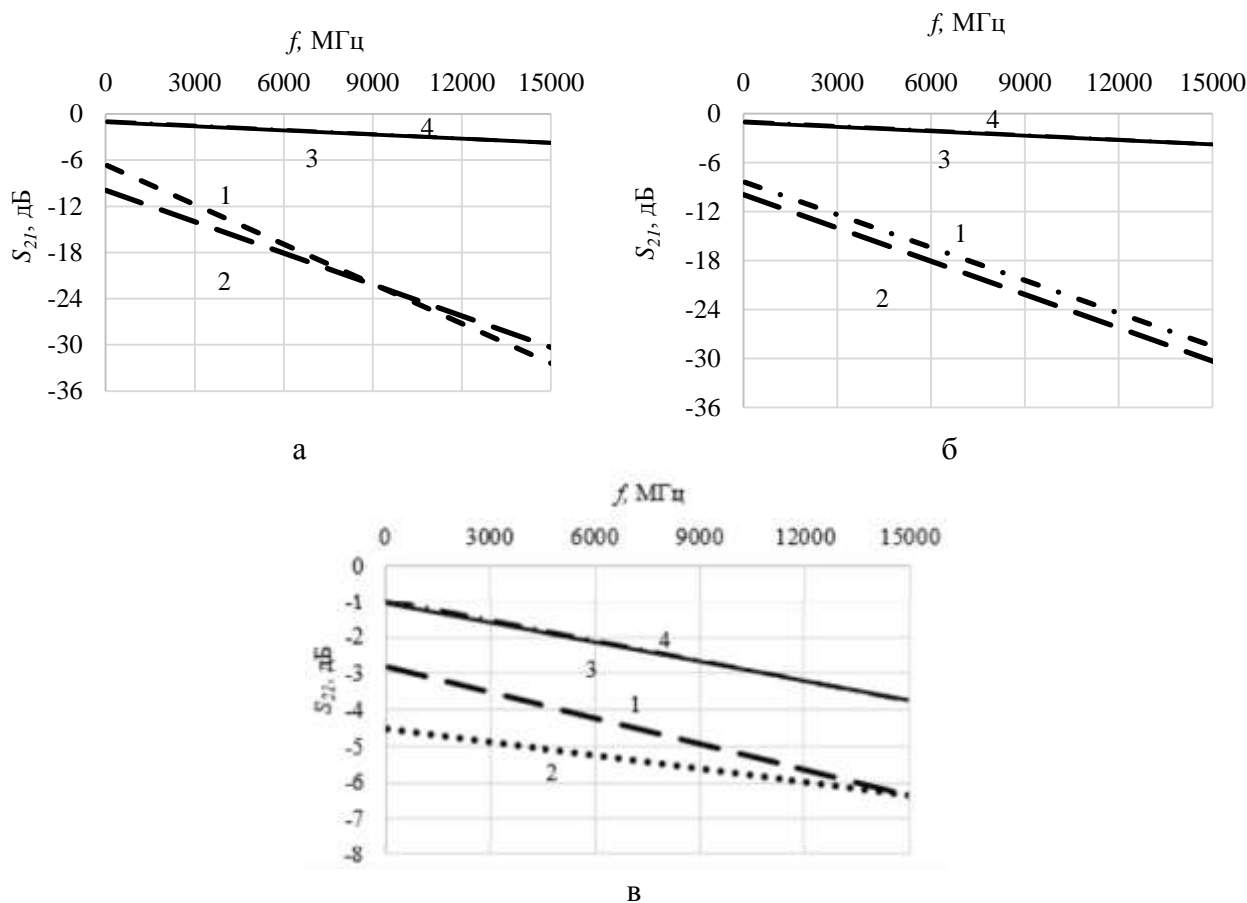


Рис. 2. Частотные зависимости значений  $S_{21}$ : а – образцы состава 1 в ячейке №1 (линия 1 –  $x=36,56\%$ ) и в ячейке №2 (линия 2 –  $x=34,08\%$ , линия 3 – ячейка №1 без образца, линия 4 – ячейка №2 без образца), б – образцы состава 1 в ячейке №2 (линия 1 –  $x=21,63\%$ ; линия 2 –  $x=34,08\%$ , линия 3 – ячейка №1 без образца, линия 4 – ячейка №2 без образца), в – образцы состава 2 в ячейке №1 (линия 1 –  $x=36,56\%$ , линия 2 –  $x=57,59\%$ , линия 3 – ячейка №1 без образца, линия 4 – ячейка №2 без образца)

Частотные зависимости (рис. 2а) показывают, что значения  $S_{21}$  для ячеек, имеющих разные геометрические размеры (при значении  $x=35\pm 1\%$ ), практически не отличаются. На рис. 2б показано, что значения  $S_{21}$  для линии 1 отличаются от значения  $S_{21}$  для линии 2 во всём диапазоне частот (разница в значениях составляет порядка 2 дБ). На рис. 2в видно, что значения  $S_{21}$  для линии 1 отличаются от значения  $S_{21}$  для линии 2 (разница в значениях изменяется 2...0,5 дБ).

### Закключение.

В настоящем исследовании рассмотрены особенности измерения значений  $S_{21}$  при помощи КИЯ. При симметричном расположении образца внутри КИЯ достигается максимальное значения  $S_{21}$ . Выявлено, что при значении  $x=35\pm 1\%$  зависимости практически не

отличаются друг от друга. При изменении значения  $x$  частотные зависимости значений  $S_{21}$  изменяются в диапазоне 0,5...2 дБ. При сравнении результатов измерений, полученных при помощи КИЯ с различными геометрическими размерами, необходимо использоваться образцы, обеспечивающие одинаковое значение  $x$ .

Экспериментальные исследования, представленные в работе, проводились на базе **Центра коллективного пользования «Безэховая камера» СПбГЭТУ «ЛЭТИ»**.

### Список литературы

1. Гареев К. Г., Мирошкин В. П., Тестов О. А. Применение магнитных материалов: учеб. пособие. СПб: Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019. 343 с.
2. ГОСТ 7885–86. Углерод технический для производства резины. – Введ. 01.01.1988. – М.: Издательство стандартов, 1988.
3. ГОСТ 8.377–80. Материалы магнитомягкие. Методика выполнения измерений при определении статических магнитных характеристик. – Введ. 28.03.1980. – М: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980.
4. ГОСТ Р 58767–2019. Растворы строительные. Методы испытаний по контрольным образцам. – Введ. 13.12.2019. – М: Стандартиформ, 2020.

## РАЗРАБОТКА АНАЛОГОВОЙ ИМПУЛЬСНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ

МАВРИН И.А., РЫНДИН Е.А., АНДРЕЕВА Н.В.

*СПбГЭТУ «ЛЭТИ», НОЦ «Нанотехнологии»*

**Аннотация.** Широкое распространение нейронных сетей приводит к возникновению потребности в вычислительных устройствах, архитектура которых будет специально приспособлена для запуска нейронных сетей. Такие устройства должны отличаться низким энергопотреблением и обеспечивать достаточную вычислительную мощность, чтобы составлять конкуренцию процессорам с классической архитектурой. Эти преимущества может обеспечить нейроморфная – аналоговая, асинхронная – архитектура. В рамках этого исследования было проведено программное моделирование и реализована в виде электронного устройства аналоговая импульсная нейронная сеть с одним скрытым слоем, выполняющая задачу распознавания цифр, отличающаяся малым количеством задействованных нейронных модулей и простотой конструкции отдельных нейронов.

*Ключевые слова:* нейронные сети, аналоговые нейронные сети, обучение без учителя, нейроморфная архитектура, вычисления в памяти

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FSSE-2020-0013, «Бионическая нейроархитектоника»

Важной вехой на пути развития аналоговых нейронных сетей является начало широкомасштабного применения мемристоров как элементной базы для устройств памяти в нейроморфных схемах, позволяющей производить операции векторно-матричных умножений, занимающие до 90% вычислений при расчёте работы импульсных нейронных сетей, в быстрой и энергоэффективной манере благодаря вычислениям в памяти, организованный в массивы мемристормых кроссбаров. Тем не менее, для того, чтобы начать работу в этом направлении, сперва требуется разработать эффективную и гибкую архитектуру нейронных сетей. Она должна быть достаточно универсальной, технологичной и масштабируемой, чтобы на её основе можно было производить применимые в промышленности устройства [1].

Для подготовки к воплощению аналоговой нейронной сети была разработана компьютерная модель импульсной нейронной сети. Итоговое устройство будет работать без применения микропроцессоров, на основе аналоговых принципов, полностью

асинхронно. Ввод информации осуществляется при помощи матричной клавиатуры с пятью строками и тремя столбцами, каждый переключатель отвечает одному пикселю чёрно-белого изображения символа разрешением 3\*5 пикселей. Изображения символов приведены на рис. 1.



Рисунок 1 - а) эталоны цифр. б) тестовые изображения цифр с шумом.

Важным ориентиром в процессе разработки было использование как можно меньшего числа нейронных модулей и синаптических весов. Для решения задачи распознавания трёх символов было использовано 10 нейронов, организованных в 2 слоя [2]. Первый слой из 7 нейронов Мак-Каллока — Питтса выполняет распознавание отдельных строк в изображениях символов, а срабатывание каждого из трёх импульсных нейронов второго слоя соответствует распознаванию одного из символов. Функциональная схема нейронной сети приведена на рис. 2.

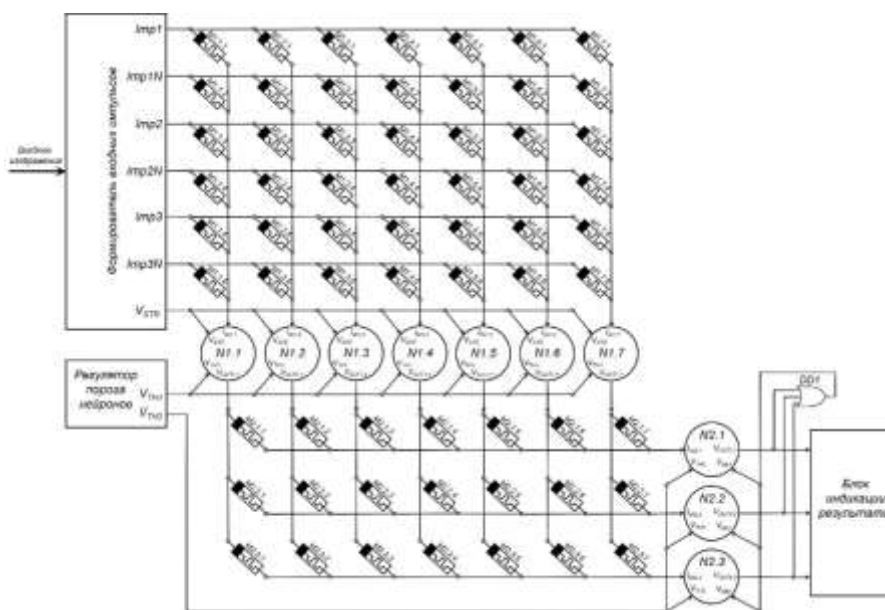


Рисунок 2 – функциональная схема нейронной сети

Изображение сканируется построчно, с периодом в 10 мкс. Каждой колонке изображения соответствует две линии данных. На первую линию подаётся импульс тока, если соответствующий переключатель в строке включен. На вторую линию импульс тока подаётся, если переключатель выключен. Линии организованы в две группы, прямых и инверсных, в рамках входной шины, и подключены к соответствующим синаптическим связям каждого из нейронов первого слоя. Такая организация позволяет представить любую возможную строку как группу из трёх импульсов тока. Семь нейронов первого слоя выполняют функцию дешифратора, переводящего трёхединичный код отсканированных строк в позиционный. Каждый нейрон первого слоя подключён на соответствующий ему синаптический вход импульсного нейрона типа «интегратор с утечкой» второго слоя, распознающего

цифру. С выхода второго слоя импульс передаётся на дешифратор семисегментного индикатора, на котором изображается результат.

Схемотехническая реализация нейрона Мак-Каллока — Питтса состоит из трёх элементов – сумматора и компаратора на основе операционных усилителей и элемента «И», выполняющего функцию формирователя выходного импульса. Схема нейрона Мак-Каллока — Питтса приведена на рис. 3, а).

Нейроны типа «интегратор с утечкой» - одни из самых распространённых моделей импульсных нейронов, в которых биологическая достоверность находится в балансе с простой вычислительной моделью. Нейрон испускает постсинаптический импульс фиксированной амплитуды, когда накопленное возбуждение от пресинаптических импульсов превышает пороговое значение. При этом накопленное возбуждение утекает по экспоненциальному закону. Схемотехническая реализация такого нейрона состоит из интегратора с утечкой, скорость которой задаётся конденсатором  $C1$  и резистором  $R1$  и компаратора на основе ОУ  $DA1$  и  $DA2$ . Выходной импульс формируется при помощи элемента ИЛИ  $DD2$ , длительность импульса задаётся конденсатором  $C2$  и резистором  $R2$ . Элемент ИЛИ  $DD3$  используется для подачи управляющего сигнала ингибирования на соседние нейроны и рефрактерности на тот же нейрон, длительность управляющих сигналов задаётся конденсатором  $C3$  и резистором  $R3$ . Управляющие сигналы ингибирования и рефрактерности приводят к инактивированию интегратора на определённый период времени. Схема нейрона типа «интегратор с утечкой» приведена на рис. 3, б).

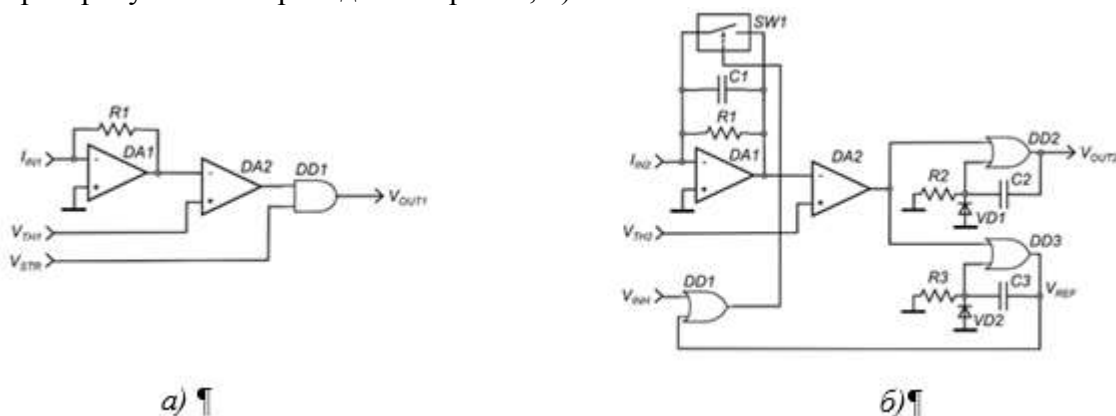


Рисунок 3- а) схема нейрона Мак-Каллока — Питтса. б) схема нейрона типа «интегратор с утечкой»

Синаптические веса первого слоя имеют всего два возможных значения, и кодируются наличием или отсутствием перемычки между линиями входной шины и входом сумматора. Синаптические веса второго слоя могут принимать 256 различных значений проводимости. Требуемое значение можно ввести при помощи  $\text{dir}$ -переключателей, подключающих и отключающих от синапса группы резисторов.

Значения синаптических весов первого слоя были подобраны вручную, так как они просто выполняют функцию маски для импульсов. Каждая маска должна пропускать ровно три нужных импульса, чтобы точно распознавать одну строку. Синаптические веса второго слоя были получены методом обучения без учителя по правилу Хебба. Правило Хебба – важный постулат нейрофизиологии и основной принцип, лежащий в основе обучения импульсных нейросетей. Оно гласит, что синаптическая связь крепнет, когда пресинаптический импульс приходит прямо перед генерацией постсинаптического, и ослабевает в обратном случае [5]. Для обучения была написана программа на языке программирования Python, выполняющая пошаговую симуляцию состояния сети с заданным временным шагом.

Процесс обучения сети был осложнён неожиданной проблемой: несколько нейронов обычно обучались на распознавание одной и той же цифры. При обучении без учителя нейроны не получают никакой внешней информации о том, на какие входные данные они должны отвечать импульсом. Их веса лишь изменяются, по правилу Хебба, так, чтобы импульс генерировался в ответ на часто встречающиеся паттерны. Даже при равномерном распределении цифр в обучающих данных, случайные флуктуации в частоте их представления и начальном случайном распределении весов определяют восприимчивость нейронов к распознаванию разных цифр, и даже несмотря на латеральное ингибирование – срабатывание одного нейрона блокирует срабатывание остальных в слое на определённое время – нейроны практически никогда не обучались все на разные цифры. Для решения этой проблемы оказалось полезным обучать значительно большие, чем необходимо, сети с несколькими десятками нейронов в выходном слое, удаляя из них после обучения все дублирующие друг друга и не обучившиеся нейроны. В результате повторения этой процедуры, был получен набор сетей, из которых лучшая была использована для настройки аналоговой сети. Для оценки была использована метрика из статьи М.В. Киселёва [6]. Итогом проведённой работы стала аналоговая импульсная нейронная сеть и её программная модель, спроектированные с тем, чтобы использовать как можно меньшее число нейронных элементов и синапсов для распознавания изображений трёх цифр. Тактовые диаграммы работы нейронной сети можно видеть на рис. 4.

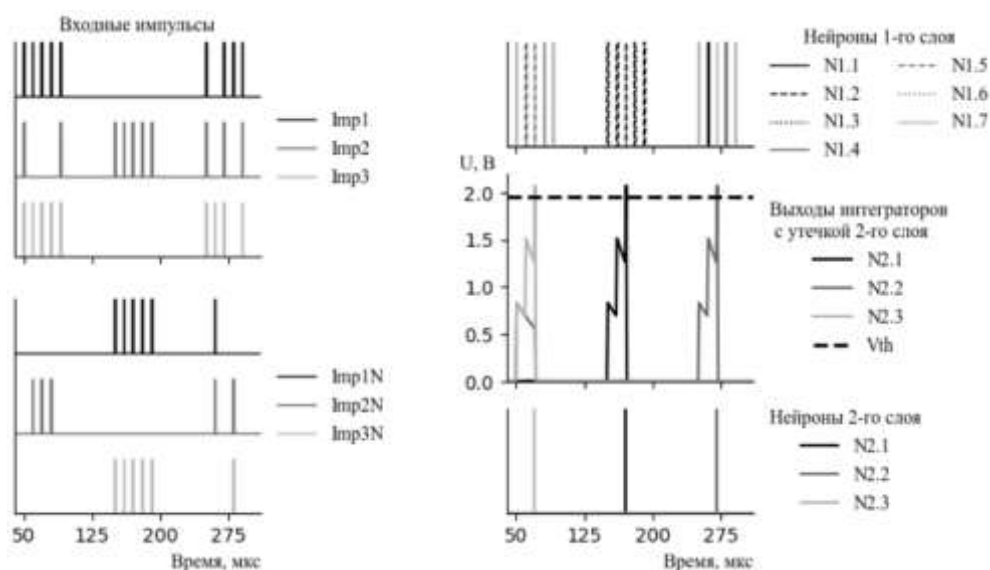


Рисунок 4 - тактовые диаграммы срабатывания нейронов

В дальнейшем наша группа планирует развить полученные результаты таким образом, чтобы ещё больше повысить эффективность использования нейронных модулей за счёт углубления нейроморфных подходов и применения более совершенных алгоритмов обучения нейросетей.

### Список литературы

1. Андреева Н. Физико-технологические основы мемристивных нанослоевых композиций для аналоговых нейроморфных электронных систем: дис. ... док. физ. мат. наук : 01.04.10 : защищена 28.06.2022 : утв. 30.06.2022 // 2022. Андреева Наталья Владимировна. – СПб., 2022. – 303 с.
2. Рындин Е. А., Маврин И.А., Андреева Н.В., Лучинин В.В. Нейроморфный электронный модуль, ориентированный на использование мемристорной ЭКБ, для распознавания изображений // Нано- И Микросистемная Техника. 2022. Т. 24. № 6

3. McCulloch W. S., Pitts W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity // Bull. Math. Biophys. 1943. Т. 5. № 4. С. 115–133. .
4. Burkitt A. A Review of the Integrate-and-fire Neuron Model: I. Homogeneous Synaptic Input // Biol. Cybern. 2006. Т. 95. С. 1–19.
5. Morris R. G. D.O. Hebb: The Organization of Behavior, Wiley: New York; 1949 // Brain Res. Bull. 1999. Т. 50. № 5–6. С. 437.
6. Kiselev M. A synaptic plasticity rule providing a unified approach to supervised and unsupervised learning // 2017 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN). Anchorage, AK, USA: IEEE, 2017. С. 3806–3813.

## ДИФРАКЦИОННАЯ АПЕРИОДИЧЕСКАЯ КВАЗИРЕШЕТКА

МАДИСОН П.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” имени В. И. Ульянова (Ленина)

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

**Аннотация.** Согласно предположению Дайсона, распределение нетривиальных нулей  $\zeta$ -функции Римана может рассматриваться как одномерный квазикристалл. Нами изучается возможность возникновения дифракции от аналогичным образом упорядоченной системы щелей, созданных на поверхности прозрачной пластины методами атомно-силовой литографии. Показана принципиальная возможность создания интерференционного прибора нового типа – дифракционной аперидической квазирешетки.

*Ключевые слова:* квазикристаллы, аперидический порядок, одномерные структуры, дифракция

Перспективным направлением современного материаловедения является проектирование материалов для нанопотоники и наноакустики на основе аперидического порядка [1]. При этом особый интерес представляют устройства на основе одномерных квазикристаллов. Среди таких устройств могут быть фильтры, многомодовые волноводы, нелинейные преобразователи частот, генераторы гармоник высокого порядка [2]. Согласно предположению Дайсона, система точечных источников, упорядоченных в соответствии с распределением нетривиальных нулей  $\zeta$ -функции Римана, может рассматриваться как одномерный квазикристалл [3]. Если гипотеза Римана верна, то спектр такого распределения обладает существенной дискретной компонентой, в связи с чем появляется возможность создания спектральных приборов принципиально нового типа, например, интерферометра Римана [4].

Ранее нами анализировались суммы комплексных экспонент по нетривиальным нулям  $\zeta$ -функции Римана [5]. В частности, было получено следующее выражение:

$$2\Re \left( \sum_{k=1}^{\infty} e^{i\gamma_k t} \right) = - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\Lambda(n)}{\sqrt{n}} \delta(t - \ln n) + e^{\frac{t}{2}} - \frac{e^{-\frac{t}{2}}}{e^{2t} - 1}$$

Здесь  $\gamma_k$  –  $k$ -й нетривиальный корень  $\zeta$ -функции,  $\Lambda(n)$  – функция фон Мангольдта.

В результате проведенных исследований была выдвинута гипотеза о возможности создания аперидической дифракционной квазирешетки. В отличие от обычной решетки Брэгга положение щелей в такой квазирешетке должно быть аперидическим и соответствовать положениям нулей  $\zeta$ -функции. Согласно нашим расчетам, угол дифракции в этом случае будет определяться формулой:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot a \sin \varphi = m \ln p$$

Здесь  $\varphi$  – угол дифракции,  $p$  – простое число,  $m$  – степень простого числа (порядок рефлекса),  $\lambda$  – длина волны излучения ( $\lambda = 0.6328$  мкм для He-Ne лазера),  $a$  – характерный масштаб. Первые корни  $\zeta$ -функции Римана равны:  $\gamma_k = 14.135, 21.022, 25.011$ , и т.д. Если расположить щели в соответствующих позициях, измеренных в микрометрах, то масштабный множитель следует принять  $a = 1$  мкм.

Амплитуда дифрагированного луча определяется формулой:

$$A_{max} \approx \frac{\Lambda(n)}{\sqrt{n}} = \frac{\ln p}{\sqrt{p^m}} = p^{-\frac{m}{2}} \ln p$$

Если создать вышеописанную аперидическую систему щелей, то следует ожидать появления необычной дифракционной картины с рефлексами, расположенными на логарифмах простых чисел и их степеней. Если число является составным, то рефлекс будет отсутствовать (будет происходить погасание рефлекса). Нами были созданы прототипы таких квазирешеток методами контактной силовой литографии. Предварительные эксперименты дают обнадеживающие результаты – полученные спектры свидетельствуют о наличии когерентной интерференции от системы аперидически расположенных щелей, при этом, как и ожидалось, положение пиков определяется простыми числами.

Таким образом, нами показана принципиальная возможность создания интерференционного прибора нового типа – дифракционной аперидической квазирешетки.

### Список литературы

1. Бобков А.А., Кононова И.Е., Мошников В.А. Материаловедение микро- и наносистем. Иерархические структуры / под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2017, – 204 с.
2. Optics of Aperiodic Structures Fundamentals and Device Applications / ed. L. Dal Negro. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013.
3. Dyson F. J. Birds and frogs in mathematics and physics // Not. Am. Math. Soc. – 1984. – V. 56. – P. 212-223.
4. Sierra G. The Riemann zeros as spectrum and the Riemann hypothesis // Symmetry. – 2019. – V. 11, – I. 4, 37 p.
5. Madison A.E., Madison P.A., Kozyrev S.V. Aperiodic crystals, Riemann zeta function, and primes // Structural Chemistry. 2022. *in press*. DOI: 10.1007/s11224-022-01906-2.

## МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПЛЕНОК ИТТЕРБИЯ С ПОМОЩЬЮ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА

МАЛЬКОВ Д.А.<sup>1,2</sup>, КУЗЬМИН М.В.<sup>2</sup>, МИТЦЕВ М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В.И. Ульянова (Ленина), факультет электроники, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

**Аннотация.** Данная работа посвящена исследованию нанопленок иттербия с адсорбированными на поверхность пленок молекулами кислорода. С помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) впервые исследовано влияние адсорбированного слоя молекул кислорода (в условиях, при которых диссоциации молекул на поверхности не происходит) на электронную структуру пленок иттербия толщиной 16 монослоев (6.08 nm). Установлено, что адсорбция молекул O<sub>2</sub> на поверхности нанопленок индуцирует в иттербии фазовый переход металл – полупроводник (М-П), в результате которого формируется запрещенная зона шириной около 1.2 eV. Очевидно, что переход М-П должен сопровождаться изменением типа связей в решетке иттербия: из металлической она может трансформироваться в ковалентную. Подтверждением этого вывода является исчезновение квантовых состояний в нанопленках иттербия, наблюдающееся при адсорбции на их поверхности молекул O<sub>2</sub>.

*Ключевые слова:* поверхность, наноплёнки, иттербий, адсорбция, кислород, модификация, фазовый переход.

По мере развития индустрии наносистем все более актуальной становится проблема создания принципиально новых подходов, позволяющих получать наноматериалы с заданными физико-химическими свойствами. В отличие от объектов макромира, для объектов нанометровых масштабов огромное значение приобретает наличие поверхности. Основная идея, лежащая в основе настоящей работы - использовать недиссоциативную адсорбцию молекул, которые в адсорбированном состоянии могут выступать как акцепторы электронов (в настоящей работе - молекул O<sub>2</sub>), на поверхности нанопленок редкоземельного металла иттербия толщиной от 1 до 200 моноатомных слоев (0.4-78 nm) для направленной модификации физико-химических свойств последних.

Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме с помощью комплекса методов, включающего сканирующую туннельную спектроскопию (основной метод), сканирующую туннельную микроскопию, электронную Оже- и фотоэлектронную спектроскопии, а также масс-спектрометрические методы. С их помощью впервые обнаружен и исследован фазовый переход металл-полупроводник в нанопленках иттербия толщиной ~ 6 nm, индуцированный адсорбцией на их поверхности молекул O<sub>2</sub>. В результате указанного перехода в пленках формируется запрещенная зона шириной около ~ 1.2 eV. Ее формирование сопровождается валентным переходом Yb<sup>2+</sup> → Yb<sup>3+</sup>, изменением характера межатомных связей в иттербии (от металлического типа к ковалентному), а также существенным повышением термостабильности нанопленок и увеличением температуры (на 400 K), при которой из них испаряются атомы Yb. Наконец, еще одним важным результатом перехода металл-полупроводник в иттербии является исчезновение квантовых состояний (дискретных уровней энергии электронов) в его нанопленках. Используемые в работе методы позволили установить глубину, на которую распространяется действие адсорбированных молекул кислорода в пленки иттербия. Она имеет аномально большое значение (не менее 16 монослоев, или 6 nm).



В настоящей работе мы сначала рассматриваем структуру Yb–Si(111), в которой отсутствуют адсорбированные частицы на поверхности нанопленки. На рис. 1 приведено СТМ изображение такой структуры, т.е. поверхности нанопленки иттербия, нанесенной на кремниевый кристалл. Это изображение было получено при  $V_S = 1.7$  V (при данной полярности напряжения смещения острие “прописывает” контур постоянной электронной плотности состояний, лежащих выше уровня Ферми образца) и  $I_t = 0.06$  nA. Размер изображения равен  $100 \times 68$  nm. На рис. 1 хорошо видно, что поверхность нанопленки является весьма гладкой, без ярко выраженных или регулярно повторяющихся особенностей в виде островков, ступеней и т. п.

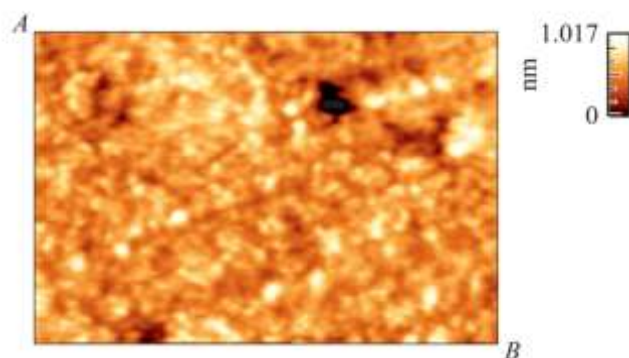


Рис. 1. СТМ изображение поверхности нанопленки иттербия толщиной 16 ML

На рис. 2 показано СТМ изображение, полученное для поверхности нанопленки иттербия после выдержки ее в атмосфере молекулярного кислорода. Параметры, при которых проводились измерения, были таким же, как при регистрации изображения, приведенного на рис. 1. Из рис. 2 сразу можно сделать вывод, что после выдержки в кислороде морфология поверхности претерпела некоторые изменения, однако они носят в основном количественный, а не качественный характер.

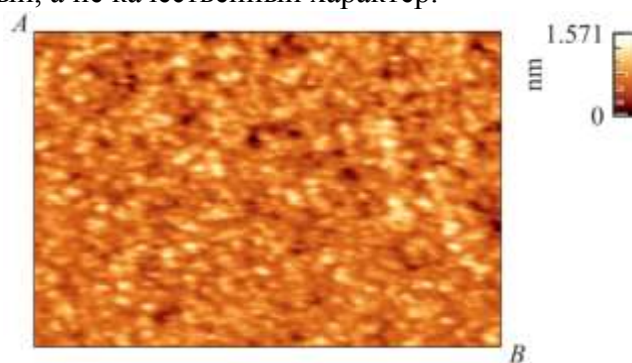


Рис. 2. СТМ изображение поверхности нанопленки иттербия толщиной 16 ML после адсорбции молекул кислорода (доза 100 L)

Впервые методом СТМ исследованы структуры Yb–Si(111) и O<sub>2</sub>–Yb–Si(111), полученные при толщине нанопленок иттербия 16 ML и дозе кислорода 100 L. Показано, что поверхности указанных структур не имеют дальнего порядка. Предложен количественный метод анализа структуры таких поверхностей. Установлено, что поверхность нанопленок иттербия до адсорбции кислорода имеет однородную структуру и низкую степень шероховатости. Средняя неоднородность толщины таких нанопленок составляет 3.3–4.9%, а механизм ее роста очень близок к послойному.

После адсорбции кислорода поверхность образующейся структуры имеет двухфазный характер. Молекулы кислорода образуют двумерные островки, между которыми наблюдаются участки чистой поверхности иттербия. Степень покрытия поверхности иттербия островками мономолекулярного слоя адсорбированного кислорода при дозе 100 L составляет  $\sim 3/4$  ML. Установлено, что высота островков составляет 1.12 Å.

Эта величина близка к размеру молекул  $O_2$  в газовой фазе. Это дает основание предполагать, молекулы ориентированы вертикально относительно поверхности подложки. Обнаружено также, что при формировании островков увеличивается шероховатость поверхности покрытых ими участков нанопленки, что является следствием модификации кристаллической структуры иттербия. Шероховатость же участков нанопленки, незанятых островками, не изменяется. [1]

Как уже отмечалось ранее, основным методом, используемым в настоящей работе, была СТС, которая впервые применялась для диагностики указанных структур. С помощью данного метода были получены зависимости туннельного тока  $I$  от напряжения смещения, подаваемого на образец ( $V$ ), а также дифференциальной проводимости  $dI/dV$  и удельной (или нормированной) дифференциальной проводимости  $(dI/dV)/(I/V)$  от  $V$ . Все эти зависимости содержат важные сведения об электронной структуре поверхности образца (в частности, последние отражают распределение локальной плотности состояний) вблизи энергии Ферми ( $E_F$ ), т. е. в области заполненных состояний ниже уровня Ферми при  $V < 0$  и в области незаполненных состояний выше  $E_F$  при  $V > 0$ .

На рис. 3 приведены  $I$ – $V$  зависимости, полученные для нанопленок иттербия с чистой и покрытой слоем молекул кислорода (доза 100 L) поверхностями. Каждая из этих вольт-амперных характеристик была получена путем усреднения большого числа (более 1000) кривых, зарегистрированных в различных точках поверхностей.

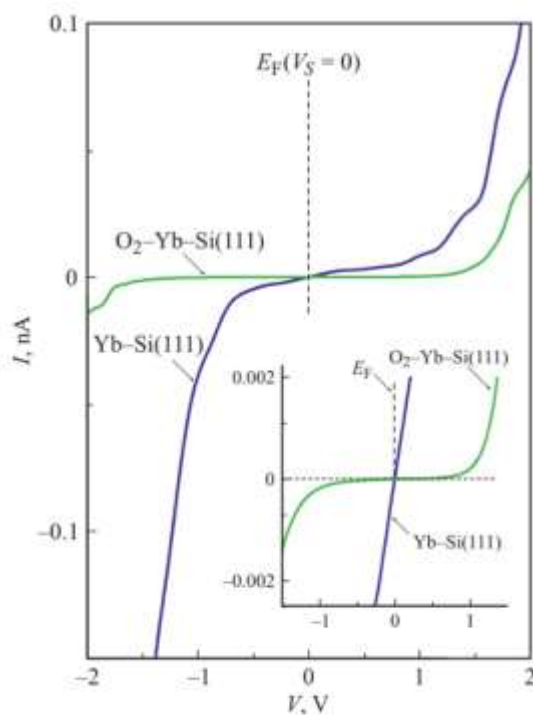


Рис. 3.  $I$ – $V$ -зависимости для структур  $Yb-Si(111)$  и  $O_2-Yb-Si(111)$ . Толщина нанопленок иттербия равна 16 ML и доза кислорода — 100 L. На вставке более подробно показана форма кривых вблизи уровня Ферми (его положение отмечено штриховыми линиями).

Как видно из рис. 3, формирование хемосорбированного слоя приводит к существенному изменению формы линии. Для чистой поверхности, как можно ожидать, зависимость представляет собой типичную  $I-V$  кривую металлического образца, для которого величина туннельного тока непрерывно возрастает с увеличением значения  $V$  во всей исследованной области напряжений, включая участок вблизи  $E_F$  (см. вставку рис. 3). Это связано с тем, что на поверхности образца в непосредственной близости от уровня Ферми присутствуют электронные состояния с достаточно высокой плотностью, которые при любой полярности напряжения смещения и любых, даже самых малых, его величинах обуславливают туннелирование электронов между острием и образцом.

После адсорбции кислорода вид вольт-амперных характеристик качественно изменяется (см. вставку рис. 3), что свидетельствует о перестройке электронной структуры нанопленок иттербия под воздействием адсорбированных молекул  $O_2$ . Одним из наиболее важных изменений является появление горизонтального участка (плато), пересекающего уровень Ферми, на котором значение  $I$  не зависит от напряжения смещения и равно или очень близко к нулю. Это означает, что в соответствующей области энергий отсутствуют электронные состояния для туннелирования электронов (запрещенная зона).

В настоящей работе были проанализированы более сотни спектров поверхности  $O_2-Yb$  при различных положениях острия, и на основании этого был сделан вывод, что вид кривых  $I-V$  не зависит (по крайней мере, систематически) от положения острия на поверхности. Это означает, что запрещенная зона формируется именно в иттербии и не является проявлением лишь свойств адсорбированного слоя молекул кислорода. Ее образование свидетельствует о том, что молекулы  $O_2$ , находящиеся на поверхности, вызывают изменение характера связи в нанопленках. Из металлической она трансформируется в ковалентную. Этот процесс является следствием перехода иттербия из двухвалентного состояния в трехвалентное. В свою очередь, движущей силой этого перехода является уменьшение кулоновского взаимодействия в пленках в результате перетекания части электронов проводимости иттербия в адсорбированные молекулы.

Валентный переход сопровождается уменьшением на 10% радиуса ионов  $Yb$  в решетке и, как следствие, изменением кристаллической решетки. При появлении  $5d$ -электронов в иттербии становится возможной  $s-d$  или  $sp-d$  гибридизация. Как отмечено в этой работе, следствием такой гибридизации и может быть переход металл-полупроводник.[2] Следует отметить особо роль адсорбированных молекул в таком переходе: в настоящем исследовании они индуцируют указанный переход в иттербии. Данный механизм наблюдается впервые.

### Список литературы

1. Кузьмин М.В., Митцев М.А. Сканирующая туннельная микроскопия поверхности нанопленок иттербия и адсорбированных на ней слоев молекул кислорода. ЖТФ 90 (8), 1359 (2020).
2. Кузьмин М.В., Митцев М.А. Переход металл-полупроводник в нанопленках иттербия, индуцированный адсорбированными молекулами кислорода. ЖТФ 91 (7), 1189 (2021).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

МАЛЬЦЕВ В.С., СИДОРОВА С.В.

*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана*

**Аннотация.** Описано влияние плазменной обработки на параметры оксида алюминия. Отмечено влияние состава газовой смеси на структуру поверхности и её шероховатость. Проведено моделирование горения плазменного разряда с целью выявления оптимального режима обработки образцов оксида алюминия.

*Ключевые слова:* плазма, оксид алюминия, моделирование горения плазмы, шероховатость

### **Введение**

Состояние поверхности подложки может существенно влиять на структуру наносимых пленок и свойства пленочных элементов. При создании устройств микроэлектроники к слоям должны применяться повышенные требования по структуре поверхности для обеспечения требуемых параметров при нанесении функциональных слоев.

Высокая шероховатость поверхности подложки, наличие на ней микронеровностей уменьшают толщину пленок, вызывают локальное изменение электрофизических свойств покрытий и тем самым снижают воспроизводимость параметров пленочных элементов и их надежность.

Одним из способов модификации поверхности оксида алюминия является плазмохимическая обработка.

Результаты, полученные в ранее проводимых исследованиях по обработке образцов в плазме, показали зависимость шероховатости поверхности оксида алюминия от состава газовой смеси: при обработке в аргоне шероховатость увеличивается, а при добавлении кислорода – уменьшается [1]. Исследования показывают изменение структуры поверхности оксида алюминия после плазменной обработки [2]. Изменение происходит в результате образования молекул воды при взаимодействии ОН-групп с ионами кислорода и их дальнейшего улетучивания из-за слабых водородных связей, недостаточных для удержания H<sub>2</sub>O в структуре оксида. Данное изменение может служить причиной уменьшения шероховатости образцов при добавлении кислорода в газовую смесь.

Для контроля над скоростью изменения структуры поверхности оксида алюминия и скоростью его травления необходимо контролировать энергии ионов и электронов в системе. Более того необходимо бороться с повторным осаждением выбиваемых атомов на объект травления.

Целью работы является моделирование процесса плазменного травления поверхности слоя оксида алюминия.

### **Описание моделирования**

Программное обеспечение COMSOL Multiphysics позволяет смоделировать плазму высокочастотного разряда. Моделирование данных параметров поможет подбирать необходимый режим при ионном травлении (Рис. 1).

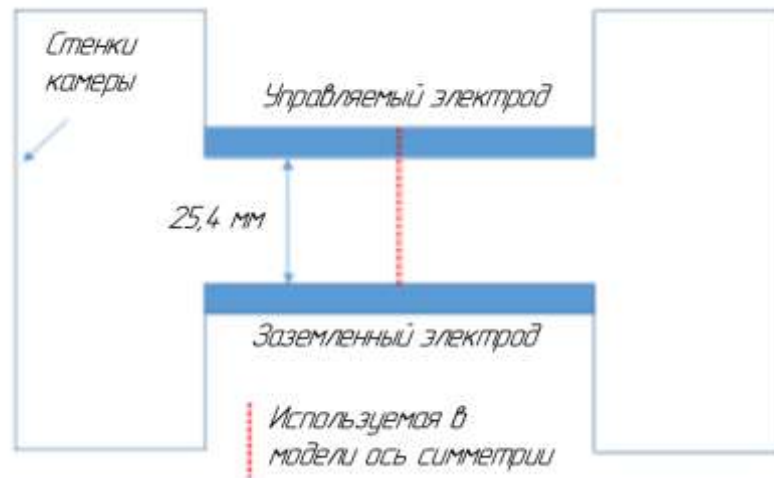


Рис.3 Геометрия моделируемой системы

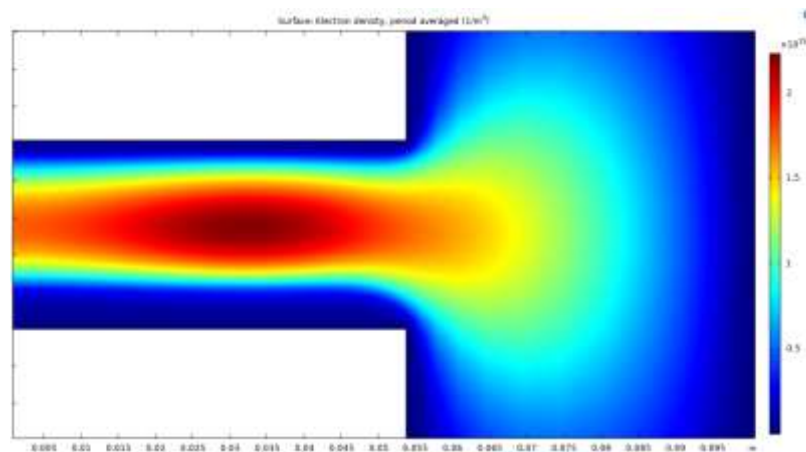


Рис.1 Распределение плотности электронов в модели

Для ускорения расчетов была использована одномерная модель, показывающая изменение параметров плазмы вдоль оси реактора

Расчет проводился по следующим уравнениям:

$$T_e = \frac{2 E_n}{3 n_e} - \text{температура электронов}$$

$$D_e = \mu_e \cdot T_e - \text{диффузионность электронов}$$

$$f_g = f_a + f_m, \text{ где}$$

$$f_a = -n_e \sum D_e \cdot N_e - \text{диффузионный поток электронов}$$

$$f_m = -n_e \sum \mu_e \frac{dV}{dr(x,y,z)} - \text{миграционный поток электронов}$$

$$P_{cap} = -e \Sigma \left( -f_g \cdot \frac{dV}{dr(x,y,z)} \right) - \text{перенос ёмкостной мощности}$$

Результаты моделирования показаны на Рис. 2–4.

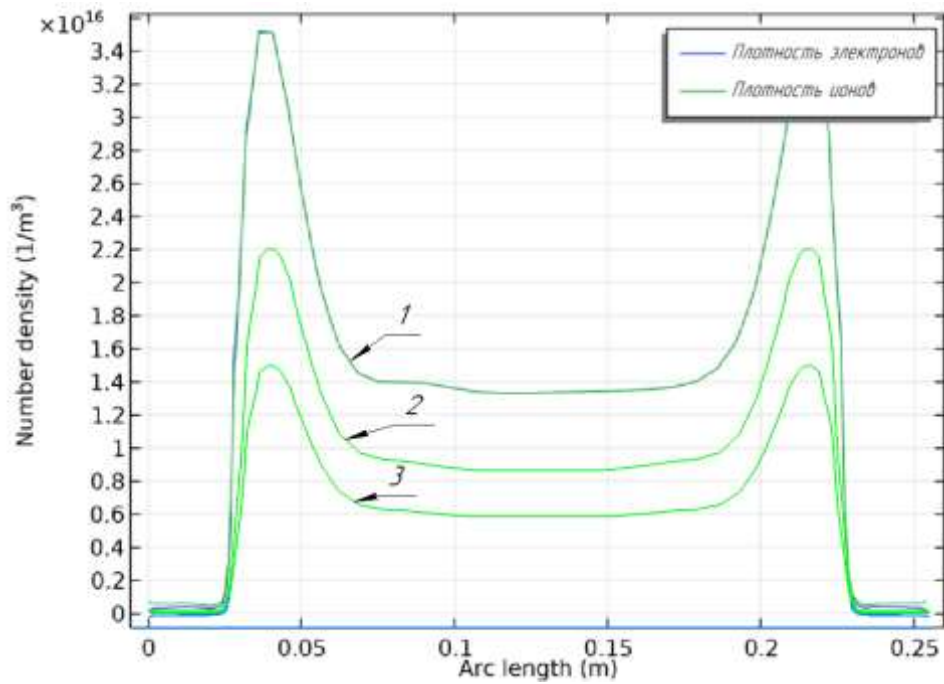


Рис.2 Распределение плотности ионов и электронов при мощности 1 –  $W=400$  Вт, 2 –  $W=300$  Вт, 3 –  $W=150$  Вт

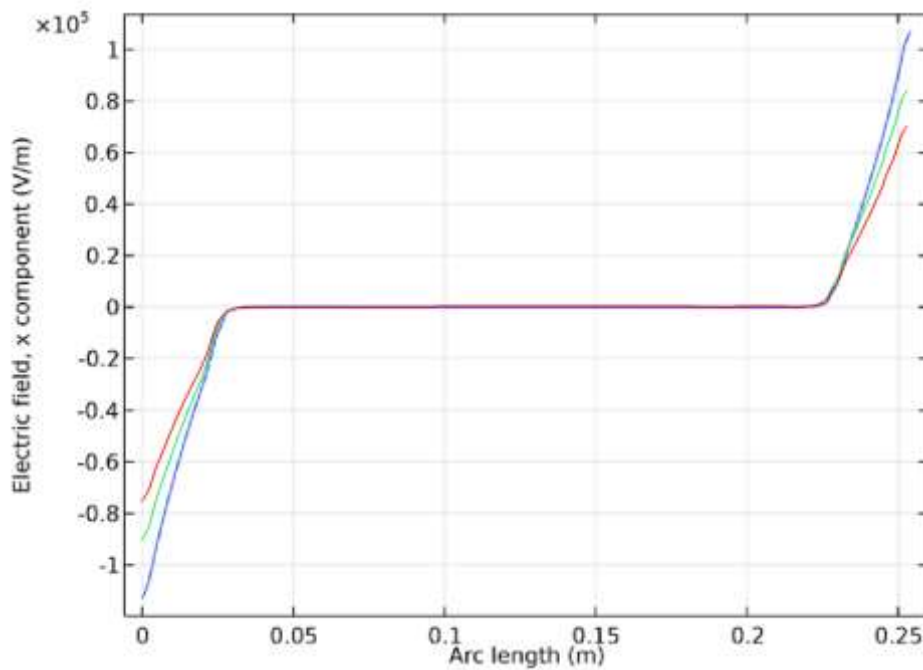


Рис.3 Распределение напряженности при мощности  $W=400$  Вт (синий),  $W=300$  Вт (зелёный),  $W=150$  Вт (красный).

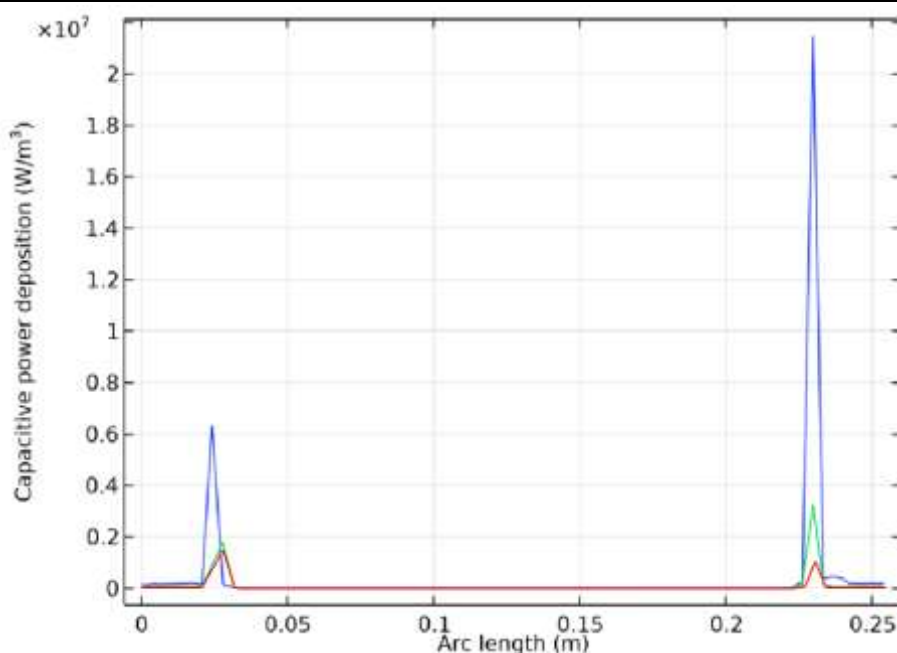


Рис.4 – Переносимая объемная мощность при мощности  $W=400$  Вт (синий),  $W=300$  Вт (зелёный),  $W=150$  Вт (красный).

Расстояние от катода до квазинейтральной плазмы определяется радиусом Дебая и практически не зависит от задаваемых параметров процесса.

При 200 Вт мощности плотность электронов не превышала  $2,2 \cdot 10^{16}$  1/м<sup>3</sup>. Плазма не является однородной. Но при этом плазма равновесная и плотность ионов и электронов одинаковая.

Для выбора наиболее эффективного режима травления с наименьшим перераспылением необходимо варьировать параметр мощности травления. От него зависит напряженность электрического поля в приэлектродных областях, ионный ток на поверхности столика, переносимая электронами объемная мощность, определяющая то, как много энергии несут электроны, а значит их ионизирующую способность, и количество электронов и ионов в плазме.

### Заключение

Напряженность электрического поля остается практически на прежнем уровне при изменении мощности (от 150 до 400 Вт), но при увеличении ионизационной способности электронного облака оказывает существенное влияние на изменение направления движения ионизованных атомов травимого материала.

Количество электронов слабо зависит от изменения мощности от 150 до 400 Вт.

Ионный ток показывает, какое количество энергии переносится ионами в единицу времени, а значит напрямую определяет скорость травления.

### Список литературы

1. Мальцев В. С., Сидорова С. В. Оценка влияния компонентов газовой смеси при обработке поверхностей в плазме //16-я международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология». – 2022. – С. 125-130.
2. Мальцев В. С. Исследование влияния плазменной обработки на поверхность оксида алюминия.

## О РАЗРАБОТКЕ УЧЕБНИКА «ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЮ МАТЕРИАЛОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ»

АЛЕКСАНДРОВА О.А., ЛЕБЕДЕВ А.О., МАРАЕВА Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

*им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Работа посвящена рассмотрению особенностей дисциплины «Технология материалов и эпитаксиальных структур». Авторами приводится краткий обзор учебника в трех частях «Введение в технологию материалов микроэлектроники», вышедшего в 2023 г. в издательстве «ЛАНЬ».

*Ключевые слова:* монокристаллы, эпитаксиальные структуры, технологический процесс

Современное развитие электроники немыслимо без совершенствования технологий получения материалов – как в виде объемных монокристаллов, так и эпитаксиальных композиций.

В дисциплине «Технология материалов и эпитаксиальных структур» рассматриваются физико-химические процессы, лежащие в основе методов получения монокристаллических материалов и эпитаксиальных структур. Дисциплина затрагивает всю совокупность технологических переделов (от исходной обработки полезных ископаемых до методов расчета профиля легирования и синтеза однородно легированных монокристаллов), а также подразумевает выполнение студентами компьютерного моделирования основных обсуждаемых процессов выращивания [1, 2].

В первой части рассматриваемого учебника, вышедшего в 2023 г. в издательстве «ЛАНЬ» [3], обсуждаются основные процессы подготовки исходного сырья и синтеза полупроводниковых материалов. Приводятся методики расчета технологических условий получения легированных полупроводниковых монокристаллов. Предложены задачи для самостоятельного углубленного изучения дисциплины и приведены справочные данные, необходимые для проведения расчетов.

Во второй части учебника [4] рассмотрены основные методы получения чистых и особо чистых материалов, используемых в технике и современной электронике. Приведены примеры практического использования методик очистки и особо чистых веществ в современной промышленности, а также свойства конструкционных материалов, используемых в агрегатах разделения и очистки.

Третья часть [5] посвящена обсуждению основных видов эпитаксиальных технологий. Рассмотрено конструктивное оформление и основные параметры наиболее распространенных методик эпитаксиального роста. Сформулированы требования к эпитаксиальным подложкам и описаны основные этапы их подготовки для эпитаксии. Рассмотрены особенности зародышеобразования в гетерогенных системах, представлена классификация видов и механизмов эпитаксии. Структурные особенности эпитаксиальных систем классифицируются на основе бикристаллографического подхода, с привлечением понятий о метрическом и симметричном несоответствии компонентов эпитаксиальной пары. Рассмотрена методика идентификации ориентационных соотношений в гетероэпитаксиальных системах, а также основные источники упругих напряжений и механизмы их релаксации.

В первую очередь учебник предназначен для бакалавров, обучающихся по направлениям «Электроника и нанoeлектроника» и «Нанотехнологии и микросистемная техника», но также может быть полезен для аспирантов и научных сотрудников, специализирующихся в проблематике эпитаксиальных технологий.



Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам кафедры Микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), принимавшим участие в обсуждении ряда принципиальных методических вопросов, — проф. Ю. М. Таирову (безвременно ушедшему от нас), зав. кафедрой МНЭ проф. В. В. Лучинину, сотрудникам этой же кафедры Д. Д. Аврову (которым написан раздел 3.11 второй части) и А. Ю. Фадееву, а также сотруднику ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН А. Н. Ефимову.

### Список литературы

1. Сухорученков К.В., Мараева Е.В., Александрова О.А., Моделирование процесса выращивания полупроводниковых монокристаллов методом Чохральского. Компьютерные инструменты в образовании. – 2021 – № 4. – С. 99–108.
2. Сухорученков К.В., Мараева Е.В., Александрова О.А., Моделирование условий очистки и процесса выращивания полупроводниковых монокристаллов методом зонной плавки. Компьютерные инструменты в образовании. – 2022 – № 2. – С. 19–31.
3. Александрова О. А. Введение в технологию материалов микроэлектроники : учебник вузов : в 3 частях / О. А. Александрова, А. О. Лебедев, Е. В. Мараева — Санкт-Петербург : Лань, 2023. — Часть 1 : От минерального сырья к монокристаллу. — 172 с.
4. Александрова О. А. Введение в технологию материалов микроэлектроники : учебник для вузов : в 3 частях / О. А. Александрова, А. О. Лебедев, Е. В. Мараева — Санкт-Петербург : Лань, 2023. — Часть 2 : Основы технологий разделения и очистки. — 216 с.
5. Александрова О. А. Введение в технологию материалов микроэлектроники : учебник для вузов : в 3 частях / О. А. Александрова, А. О. Лебедев, Е. В. Мараева — Санкт-Петербург : Лань, 2023. — Часть 3 : Эпитаксиальный рост. — 216 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПЛЕНОК С ЗАДАННЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ ФОТОННОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ МЕДВЕДЕВА О.М.<sup>1</sup>, МИНЬКО К.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана,

<sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана

**Аннотация.** Развитие и создание современной техники напрямую связано с потребностью к большему объему и скорости информации, которую она способна обработать. В связи с этим все больше и больше внимания уделяется исследованию новых материалов, одним из которых является фотонный кристалл (ФК). В данной работе рассматривается метод классического центрифугирования в качестве одного из возможных способов получения тонких ФК пленок на различных подложках.

*Ключевые слова:* фотонный кристалл, фотонно-кристаллическая пленка, опаловая структура, фотонная запрещенная зона, классическое центрифугирование, кремнезем, коллоидный раствор.

### Актуальность

Наноразмерные регулярные структуры аналогичные природному благородному опалу активно исследуются и используются как более простой и дешевый способ получения 3D фотонных кристаллов по сравнению с литографией и голографической литографией. Опалы прозрачны от УФ до ближней ИК-области спектра. Использование опала в качестве реплики позволяет получать инвертированные фотонно-кристаллические структуры из различных материалов [1]. Опаловая структура как матрица открывает широкие перспективы для создания композитов с редкоземельными люминесцирующими ионами, жидкими кристаллами, лазерными красителями и т.д. Наиболее практичным вариантом использования фотонных кристаллов на основе опала является тонкая пленка оптического качества, сфор-

мированная на широком поддерживающем субстрате. Одно из ключевых преимуществ использования фотонно-кристаллических пленок опала, заключается в том, что они могут быть получены различными методами самосборки [2].

Цель данной работы заключалась в том, чтобы отработать метод классического центрифугирования для получения ФК пленок с заданной фотонной запрещенной зоной (ФЗЗ).

### Обзор методов самосборки

Методов самосборки для формирования ФК пленок из коллоидного раствора существует огромное количество. Каждый из методов имеет свои отличительные особенности, преимущества и недостатки, определяемые, главным образом: материалами, используемыми для изготовления базовой решётки, степенью «идеальности» решётки, длительностью процесса формирования, экономичностью расхода коллоидного раствора.

В основном для того, чтобы получить монослой из коллоидных частиц, используют следующие методы: вертикальное вытягивание (рис. 1а), вертикальное осаждение (рис. 1б), электрофорез (рис. 1в), метод Ленгмюра-Блоджетт (рис. 1г), spin-coating (рис. 1д), классическое центрифугирование (рис. 1е)

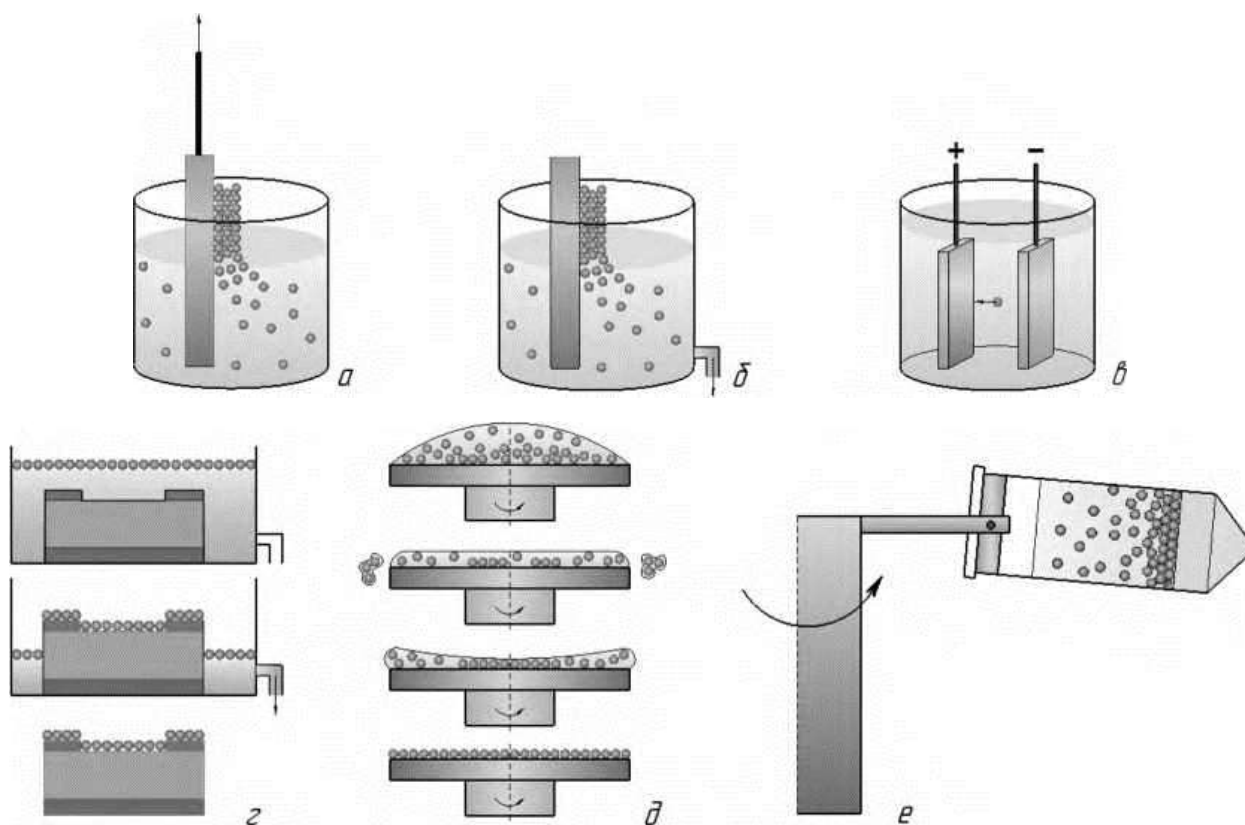


Рис. 1. Методы формирования монослоя: а) вертикальное вытягивание, б) вертикальное осаждение, в) электрофорез, г) Ленгмюра-Блоджетт, д) spin-coating, е) классическое центрифугирование

Сравнительный анализ методов представлен в таблице 1.

Таблица 1

**Сравнение методов самосборки**

Критерий	ВВ	ВО	ЭФ	ЛБ	SC	КЦ
количество формируемых слоев	до 10	до 10	не ограничено	до 10	не ограничено	не ограничено
длительность процесса, мин	30-40	30-40	5	20-30	5	5-15
чистота покрытия	+	+	+/-	+/-	+/-	+
экономичность	+/-	+/-	+/-	+	+	+

**Методика проведения экспериментов**

В данной работе для отработки процесса использовался метод классического центрифужного осаждения, который представляет собой очень простой и эффективный процесс, который может быть применен к широкому спектру подложек и различных наночастиц. Этим способом можно производить нанесение на гибкие или шероховатые поверхности, не ограничиваясь плоскими поверхностями, такими как гибкий пластик, алюминиевая фольга, медный лист и т.д. Он обеспечивает хорошее покрытие и контроль толщины пленок наночастиц и послойное нанесение различных наночастиц очень простым способом [3].

Суть данного метода заключается в том, что взвешенные частицы коллоидного раствора под действием центробежной силы, возникающей в результате вращения ротора центрифуги, осаждаются на подложку и формируют пленку (рис. 2).

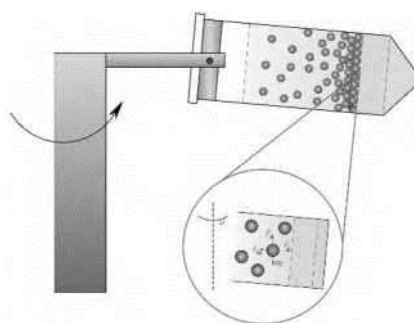


Рис. 2. Схема формирования опаловой структуры классическим методом центрифугирования

**Результаты**

В результате экспериментов были получены образцы, контроль микроструктуры которых осуществлялся на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Изображение типичного образца, полученные на СЭМ, представлены на рисунке 3.

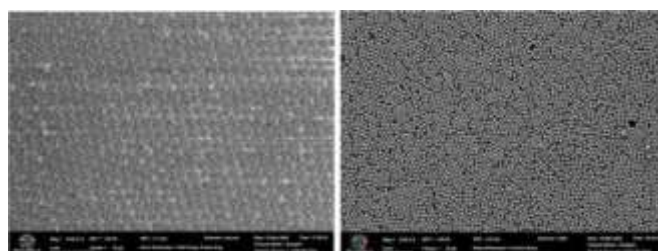


Рис. 3. Микроструктура образцов коллоидных пленок SiO<sub>2</sub> на подложке из поликора

Контроль фотонной запрещенной зоны производился на спектрофотометре. Изображение спектров, полученных на нем, для образца, показанного на рис. 3, представлены на рис. 4.

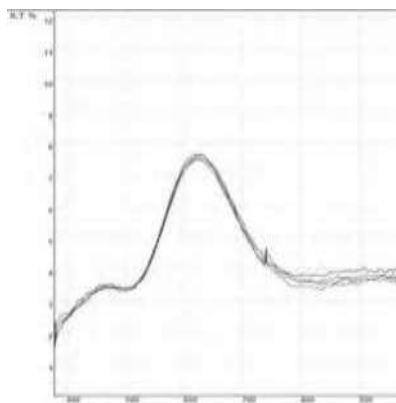


Рис. 4. Спектр ФЗЗ

При реализации метода классического центрифугирования было обнаружено, что на поверхности подложки получается сплошная иризирующая пленка, что свидетельствует о наличии дальнего порядка в кристаллической структуре образцов. Анализ микроскопических изображений и спектр ФЗЗ подтверждает это положение. Однако на изображениях с СЭМ видно, что пленка обладает поликристаллическостью и имеет отдельные дефекты. Поэтому дальнейшие работы будут направлены на оптимизацию режимов и параметров процесса.

### Список литературы

1. Чубаков В.П. Фотонно-кристаллические пленки опала как матрицы оптических композитных материалов: Диссертация на соискание ученой степени кандидата Физико-математических наук, 2017. - 94 с
2. Olivier V. Cristaux photoniques, vers une optique tout integree // Journal technique de l'ingenieur, Article de reference, 2019. P. 79.
3. Markelonis A.R., Wang J.S., Ullrich B., Wai C.M., Brown G.J. Nanoparticle film deposition using a simple and fast centrifuge sedimentation method // Applied Nanoscience, Vol. 5, No. 4, 2015. pp. 457-468.

## ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ГИБКИХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОЛЛОИДНОГО ШАБЛОНА В МИКРОСФЕРНОЙ ЛИТОГРАФИИ

Минько К.Р.<sup>1</sup>, Медведева О.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана

**Аннотация.** Фотонно-кристаллические гетероструктуры являются перспективным для инженерии фотонных запрещенных зон материалом. Технологичный способ их получения основывается на использовании коллоидных пленок, сформированных в процессе самоорганизации сферических коллоидных частиц диаметром в сотни нанометров. Объектом исследования в данной работе являются монослойные фотонно-кристаллические структуры на основе микросфер полистирола, полученные методом центрифугирования Spin-Coating на гибкой полимерной подложке. Представлены результаты экспериментальных исследований влияния параметров процесса плазменной очистки на свойства поверхности гибкой подложки и плотность упаковки осаждаемых на нее коллоидных микросфер. Выявлено, что, варьируя частотой вращения ротора, можно управлять качеством пленки.

**Ключевые слова:** фотонно-кристаллическая (ФК) структура, гибкая электроника, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), плазма, этилацетат, ультразвуковая ванна (УЗВ).

Гибкая электроника — это класс изделий, которые могут потенциально обеспечить гибкость устройств. Для изготовления устройств гибкой электроники можно использовать растворные и печатные методы, что значительно снижает стоимость технологических процессов и увеличивает их производительность. Поэтому преимуществом таких технологий являются более простые и дешевые производственные процессы, которые позволяют снизить стоимость конечных устройств по сравнению с традиционными технологиями электроники. Так, можно снизить количество циклов фотолитографии, избежать высокотемпературных процессов и специальных вакуумных условий. Использование материалов гибкой электроники позволяет не только снизить стоимость одного устройства, но также производить устройства большой площади, снизив при этом стоимость единицы площади. Это играет большую роль в производстве дисплеев и сенсорных интерфейсов. Механические свойства — гибкость, растяжимость — имеют большое значение при интеграции электроники в области, недоступные при использовании кремниевой электроники.

Развитие микроэлектроники характеризуется всё возрастающей сложностью ИС, Постоянное повышение степени интеграции ИС происходит благодаря успехам фотолитографии и масштабированию элементов схем (транзисторов). Есть все основания полагать, что в ближайшее десятилетие технология сможет обеспечить дальнейшее уменьшение размеров элементов ИС. Однако уже давно ведутся исследования альтернативной элементной базы электроники и технологий её получения. В частности, для формирования квантово размерных элементов предлагается использовать технологии микросферной литографии.

Целью работы является определение условий подготовки гибкой подложки для формирования на ней коллоидного шаблона для этой технологии.

Чтобы получить пленку необходимого качества следует провести предварительную обработку используемой подложки, для придания ей таких свойств как гидрофильность, адгезия, смачиваемость и т.д.

Используемые в гибкой электронике органические подложки несмотря на свою гибкость должны обеспечивать хорошую адгезию осаждаемых на них функциональных слоев. Поскольку используемые в качестве таких подложек материалы обладают малым коэффициентом термического расширения и высокой устойчивостью к воздействию повышенных температур (до 250 °С) [1] для повышения адгезионных свойств предлагается использовать плазмохимическую обработку. При воздействии плазмы на поверхность полимера, происходят изменения контактных свойств подложки, причем, улучшение адгезивных свойств под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности образца от различного рода загрязнений, но и с образованием новых гидрофильных групп различной природы, которые обеспечивают высокие адгезивные свойства модифицированных поверхностей. Состав данных гидрофильных групп зависит непосредственно от природы материала полимера и используемого при очистке газа [2].

Для проведения экспериментальных исследований в данной работе были использованы подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ, лавсан) - термопластика, являющегося насыщенным полиэфиром, получаемым поликонденсацией диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля. На основании предварительных экспериментов, в которых было выявлено, что после обработки в плазме гидрофильные свойства образца улучшились. Так же после нанесения коллоидной пленки полистирола обнаруживались отличные адгезион-

ные свойства пленки на поверхности подложки. Образовалась сплошная пленка без выраженных дефектов, что хорошо видно на изображении, полученном при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (рис. 1а). При получении образцов наблюдалась фотонная запрещенная зона в спектре зеленого цвета. Через несколько дней при визуальном осмотре этих же образцов эффекта иризации не наблюдалось. Сферы полистирола вошли в реакцию с подложкой из полиэтилентерефталата (рис. 1б).

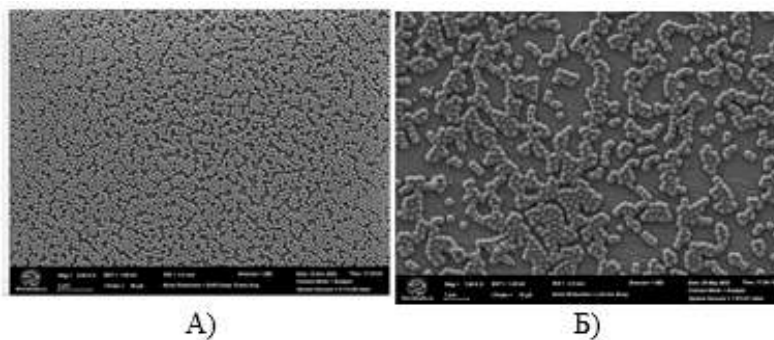


Рис. 1. А – СЭМ изображение коллоидной пленки на обработанной подложке, Б – СЭМ изображение коллоидной пленки на обработанной подложке после протекания реакции.

Исходя из вышеизложенного было решено вместе с плазменной обработкой использовать дополнительную обработку в ультразвуковой ванне (УЗВ). Вариант этапов очистки представлен в таблице 1.

Таблица 1

Этап	Вид	Режим		Примечание
0	Физический	Протереть подложку бязью		Удаление видимых загрязнений с поверхности
1	УЗВ	10 мин	Этиленацетат	Удаление эфирных жиров с подложки
2	УЗВ	10 мин	Этиловый спирт	Удаление остатков растворителя
3	УЗВ	5 мин	Деионизированная вода	Удаление частиц спирта
4	Плазмохимическая	W = 300 Вт, Ar = 30 sccm, O2 = 40 sccm, t = 30 с		Удаление поверхностного дефектного слоя

Первый этап позволяет улучшить контактные свойства используемой подложки и убирает верхний дефектный слой. Этапы 2-5 служат очистки подложки от органических жиров и созданию новых соединений для улучшения организации частиц.

При проведении эксперимента, после 2-го этапа было обнаружено, что подложка набухает и увеличивается в размере, очевидно, что этилацетат проникает в структуру образца и образует новые дополнительные межмолекулярные связи. После этапа 5 подложка помутнела и стала твердой. Этилацетат образует с деионизированной водой мутную эмульсию и при нагревании образец становится снова прозрачным. Это обуславливается тем, что у встроенного в структуру ПЭТФ этилацетата при воздействии температуры ослабевают связи и полимер становится более пластичным.

Из проведенного эксперимента следует, что данный процесс многоступенчатой очистки необходимо усовершенствовать. Необходимо проводить более тщательное смывание этилацетата с подложки из ПЭТФ для сохранения главного свойства – гибкости.

После проведения очистки методом центрифугирования Spin-Coating на образцы наносился раствор 2% полистирола с функциональной группой COOH. Результаты эксперимента показали, что из-за новых образованных групп на поверхности подложки микросферы полистирола покрывали подложку отдельными участками и самоорганизация проходила неравномерно рисунок 2.

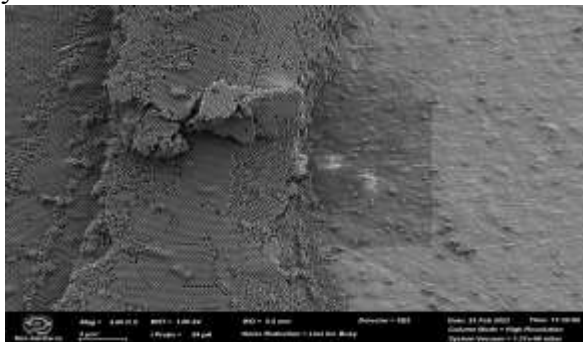


Рис.2. СЭМ – изображение полученной фотонно-кристаллической структуры

Таким образом было выяснено, что необходимо использовать процесс многоступенчатой очистки подложек из полиэтилентерефталата для дальнейшего нанесения фотонно-кристаллической структуры. Для контроля равномерности получаемой пленки необходимо варьировать концентрацией растворителей и временем обработки подложки в ультразвуковой ванне. Результаты работы будут использованы в дальнейших исследованиях при нанесении коллоидных пленок на гибкие подложки.

### Список литературы

1. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Б.С. Данилин, В.Ю.Киреев. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 264 с.
2. Гильман А. Б., Потапов В. К. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // Прикладная физика. – 1995. – Т. 3. – С. 4.

## РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ АДсорбЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ИТТЕРБИЯ НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ

МОНЯК А.А.<sup>1,2</sup>, КУЗЬМИН М.В.<sup>2</sup>, МИТЦЕВ М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В.И. Ульянова (Ленина), факультет электроники, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

**Аннотация.** В настоящей работе были получены результаты, касающиеся влияния двойного электрического слоя на поверхности нанопленок иттербия на их адсорбционные и каталитические свойства. Установлена взаимосвязь между работой выхода и толщиной этих пленок в диапазоне 1-16 монослоев. Помимо этого, описано влияние адсорбированных атомов кремния на работу выхода поверхности пленок иттербия при различных толщинах, а также выявлены особенности разложения молекул NH<sub>3</sub> как функция толщины пленки.

*Ключевые слова: поверхность, наноплёнки, иттербий, двойной электрический слой, адсорбция, аммиак, каталитические свойства, работа выхода.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-22-00052

Изучением адсорбционных и каталитических свойств металлов занимаются уже не первое десятилетие. При этом на сегодняшний день полностью отсутствует информация о влиянии на эти свойства двойного электрического слоя, существующего на поверхности металла. В настоящей работе была поставлена цель получить такую информацию. Для этого была исследована взаимосвязь между работой выхода и толщиной наноплёнок иттербия (в интервале от 1 до 16 моноатомных слоев), а также получены сведения о влиянии адсорбированных атомов Si на работу выхода пленок и толщины последних на разложение молекул NH<sub>3</sub> на поверхности иттербия.

Исследования проводились *in situ* в сверхвысоковакуумной системе с базовым давлением ниже 140<sup>·10</sup> Torr. Основными экспериментальными методами были методика контактной разности потенциалов для измерения изменений работы выхода (точность ±0.03 eV) и электронная Оже-спектроскопия. Наноплёнки иттербия выращивались на подложках Si(111) n-типа при температуре ~290-300 К. При данных условиях получаемые плёнки иттербия имеют высокую степень однородности по толщине и формируют химически резкую границу с кремнием [1]. Было показано, что данная граница раздела генерирует в пленках стоячие волны электронной плотности (осцилляции Фриделя) [2]. Эти волны вызывают немонотонные изменения расстояния в двойном электрическом слое (и его мощности) на поверхности пленок, что в свою очередь приводит к немонотонным зависимостям работы выхода от толщины плёнки (данный эффект наблюдается в интервале от 1 до 16 монослоев). На рисунке 1 представлена зависимость работы выхода наноплёнки Yb, нанесенной на поверхность кремния, от толщины (левая ось).

Для того чтобы получить более детальную информацию об изменениях, происходящих в двойном слое на поверхности наноплёнок, были исследованы зависимости работы выхода иттербия от количества нанесенных на поверхность атомов кремния для различных толщин пленок. Полученные результаты представлены на рис. 2а. Из этого рисунка видно, что величина и знак изменения работы выхода при адсорбции кремния качественным образом зависят от толщины пленки. При толщине плёнки иттербия 2.5 ML значение работы выхода увеличивается с ростом количества атомов кремния на поверхности. Однако уже для 5 ML зависимость имеет обратный характер. В случаях, когда толщина плёнки Yb равна 7.8 ML, изменения работы выхода с ростом покрытия кремния носят существенно меньший характер, чем при 2.5 и 5 ML, а при 16 ML они практически прекращаются.



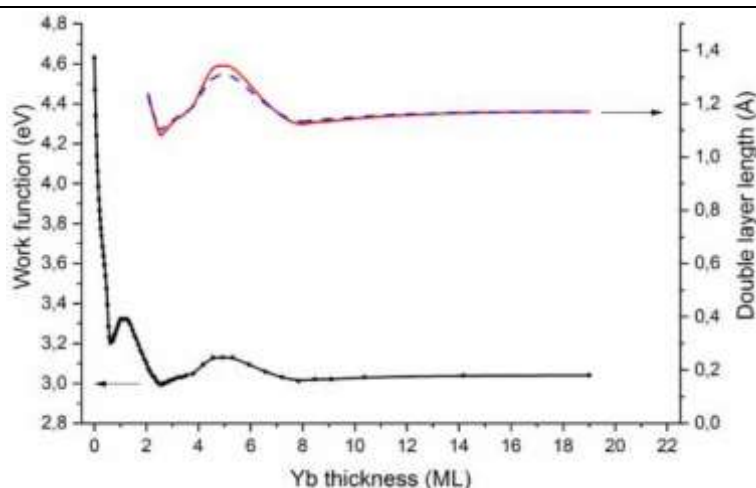


Рис. 1. Зависимость работы выхода наноплёнки иттербия, нанесенной на поверхность кремния, от толщины (левая ось). Зависимость расстояния в двойном электрическом слое на поверхности плёнок иттербия от их толщины

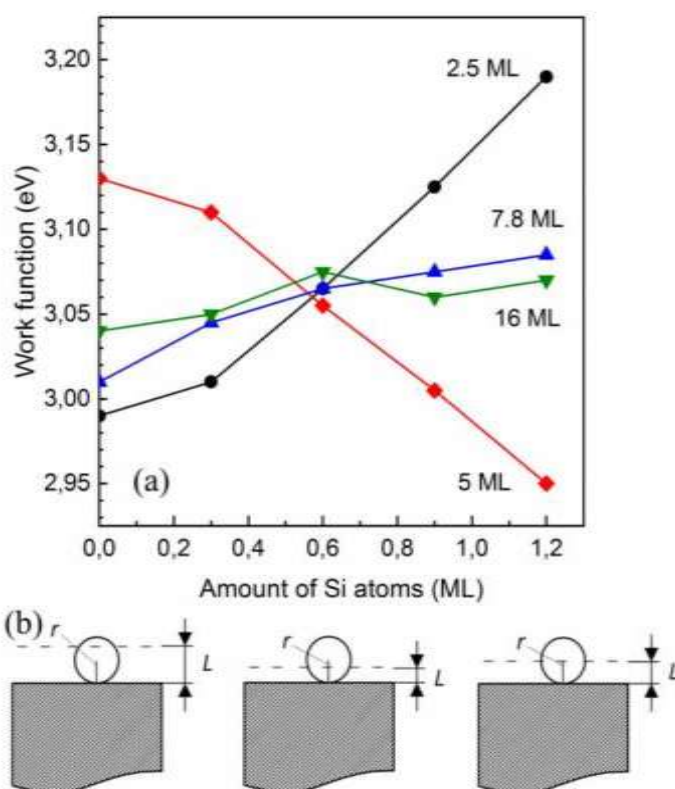


Рис. 2. Зависимость работы выхода Yb от количества нанесённых на поверхность атомов Si (a). Модель, используемая для объяснения полученных зависимостей (b)

Для объяснения нетривиальных результатов, представленных на рис. 2а, была использована модель, показанная на рис. 2б. В рамках этой модели рассматривается соотношение радиуса  $r$  адсорбированных атомов кремния и параметра двойного слоя (расстояния в нем  $L$ ). Если выполняется условие  $r > L$ , то работа выхода будет увеличиваться при увеличении концентрации атомов кремния на поверхности, что и наблюдается для толщин плёнок ит-

тербия 2.5 и 7.8 ML. Если выполняется соотношение  $r < L$ , то работа выхода будет уменьшаться с ростом кремниевого покрытия. Этот случай реализуется при толщине плёнки 5 ML. Наконец, когда радиус адсорбированных атомов примерно равен расстоянию в двойном слое, работа выхода не будет изменяться при нанесении атомов кремния на поверхность (16 ML). Опираясь на эти данные, была построена зависимость расстояния в двойном электрическом слое на поверхности плёнок иттербия от их толщины (рис. 1, правая ось). Расчет этой зависимости проводился для двух случаев: вклад двойного слоя в величину работы выхода составляет 20% (сплошная линия) и 25% (пунктирная линия) [34]. Полученные результаты означают, что адсорбционные свойства наноплёнок иттербия зависят от их толщины (размерный эффект).

На основании сказанного выше возникает вопрос: будут ли каталитические свойства плёнок иттербия так же зависеть от толщины последних? Для ответа на этот вопрос была исследована адсорбция молекул  $\text{NH}_3$  на плёнках иттербия. Такой выбор объясняется особенностями геометрического строения молекул аммиака. В частности, важной особенностью этих молекул является то, что их линейный размер (т.е., высота пирамиды, являющейся хорошей моделью геометрической формы молекулы (1.51 Å), довольно хорошо согласована с расстоянием  $L$  в двойном слое на поверхности плёнки иттербия толщиной 5 ML. При других толщинах данные параметры согласованы хуже. Изучение процессов адсорбции молекул  $\text{NH}_3$  на пленках иттербия привело к следующим результатам. На рисунке 3а представлены Оже-спектры для такой системы, полученные для различных толщин плёнок и доз аммиака. В случае толщины пленки 5 ML при увеличении дозы аммиака происходит качественное изменение формы Оже-спектра: пропадают пики А и В, характерные для чистой плёнки, и вместо них появляются пики С и D. Такая трансформация вида спектра обусловлена валентным переходом в иттербии из двухвалентного состояния в трёхвалентное. Этот переход, в свою очередь, обусловлен тем, что адсорбированные частицы аммиака находятся на поверхности в молекулярной форме и образуют с атомами иттербия прочные донорно-акцепторные связи, а положение молекулы хорошо согласовано с геометрией двойного слоя на поверхности, образуя прочный адсорбционный комплекс молекула  $\text{NH}_3$  - поверхность иттербия. В случае же, когда толщина плёнок была 10 и 16 ML (рис. 3б, 3с), Оже-спектры существенно не изменялись даже при увеличении дозы аммиака в несколько раз. Следовательно, при данных толщинах адсорбция молекул  $\text{NH}_3$  носит диссоциативный характер, что и сдерживает валентный переход  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . Диссоциация молекул при этих условиях обусловлена тем, что размер молекул плохо согласован с геометрией двойного слоя, и в результате этого адсорбционное положение частицы неустойчиво. Таким образом, скорость разложения молекул на поверхности плёнок иттербия существенным образом зависит от толщиной последних.

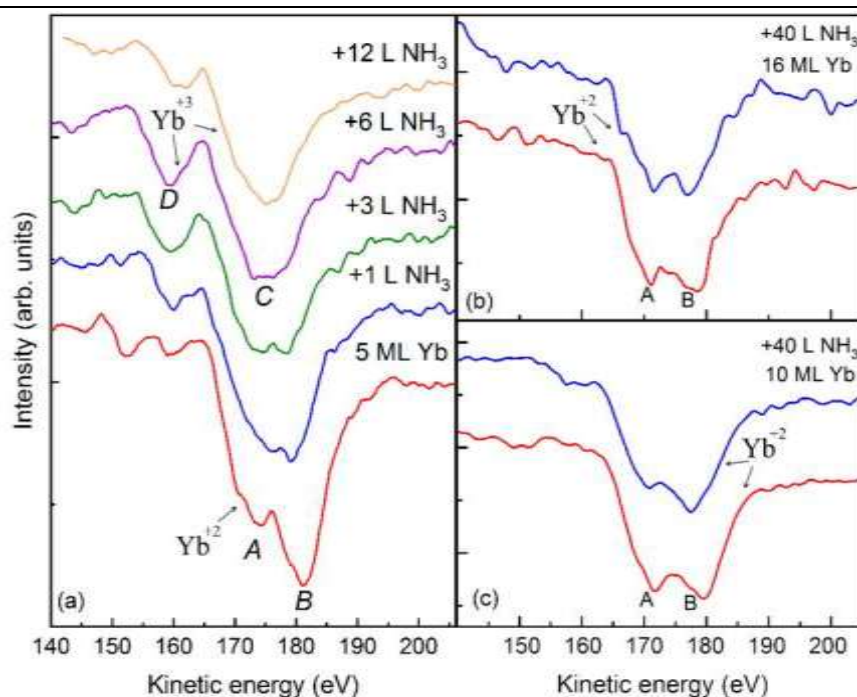


Рис. 3. Оже-спектры наноплёнок иттербия толщиной 5 ML (a), 10 ML (b) и 16 ML (c) при адсорбции молекул  $\text{NH}_3$  по мере увеличения их дозы

### Список литературы

1. Кузьмин М.В., Митцев М.А. Сканирующая туннельная микроскопия поверхности нанопленок иттербия и адсорбированных на ней слоев молекул кислорода. ЖТФ 90 (8), 1359 (2020).
  2. Бутурович Д.В., Кузьмин М.В., Логинов М.В., Митцев М.А. Осцилляции Фриделя в нанопленках иттербия, осажденных на поверхность кремния Si(111)7x7. ФТТ 48(11), 2085 (2006).
  3. Bardeen J. Theory of the Work Function. II. The Surface Double Layer. Phys. Rev. 49, 653 (1936).
- Smith J.R. Self-Consistent Many-Electron Theory of Electron Work Functions and Surface Potential Characteristics for Selected Metals. Phys. Rev. 181, 522 (1969).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКСТРУЗИОННОЙ 3Д-ПЕЧАТИ МИКРОКАНАЛЬНЫХ СИСТЕМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ И НЕЙЛОНОМ

МУЗАЛЕВСКИЙ И.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина)

**Аннотация.** Проведено исследование, в котором производились изменения различных параметров печати полипропиленом, а именно: толщина слоя, ширина линии экструзии. Относительно изменения параметров производились замеры получившихся микроканальных систем, это делалось для того, чтобы подобрать наиболее оптимальные параметры печати, при которых смоделированная деталь максимально соответствовала номинальным габаритам после печати с помощью 3D-принтера. Показано, что даже незначительное изменение одного из перечисленных параметров значительно влияет на конечный результат.

**Ключевые слова:** 3D-печать полипропиленом, микроканальные системы, 3d принтер, микрофлюидное устройство

В междисциплинарной области микроэлектроники, микросистемной техники и микрофлюидике широкое применение находят аддитивные методы печати. Используют большой класс материалов: ПММА, полипропилен, нейлон, PETG, PLA. Возможно изготовление 3D микрофлюидных каналов с использованием 3D-печатной растворимой формы, гибридных микрофлюидных каналов, каркасов для микрофлюидных устройств, клапаны в микрожидкостных устройствах, микрофлюидной платформы для разделения плазмы, 3D-печать жидкими металлами в качестве летучих чернил.

Данная работа направлена на изучение особенностей экструзионной 3D-печати методом наплавления (FDM) микроканальных систем полипропиленом и нейлоном

Моделирование методом наплавления (FDM): это наиболее распространенный метод 3D-печати, при котором термопластичная нить расплавляется и экструзируется через сопло для создания 3D-объекта слой за слоем.

Основное внимание будет уделено пониманию параметров процесса печати, влияющих на качество печатных микроканалов, таких как толщина слоя, диаметр канала и скорость печати. Кроме того, важным этапом является оценка механических свойств печатных микроканалов для их применения в микрожидкостных устройствах. Полипропилен представляет собой термопластичный полимер, который широко используется в различных областях благодаря своей превосходной химической стойкости, низкой стоимости и хорошим механическим свойствам. Тем не менее, печать полипропилена с использованием традиционных методов 3D-печати, таких как моделирование методом наплавления (FDM), может быть сложной задачей из-за его высокой температуры плавления, низкой адгезии к печатным платформам и склонности к деформации и растрескиванию. Использование полипропилена в 3D-печати микроканальных систем имеет значительный потенциал для разработки высокопроизводительных и недорогих микрожидкостных устройств с широким спектром применения.

Нейлон — это прочный и гибкий пластик, который обычно используется в производстве механических деталей. Он имеет высокую температуру плавления и требует тщательного соблюдения параметров печати, чтобы предотвратить коробление.

В данной работе будет смоделирован и распечатан чип из полипропилена, внутри которого находится сквозной канал, в который примешиваются ещё 2 источника. Основные проблемы при печати данной микрофлюидной системы, которые необходимо будет решить, касаются сильной усадки полипропилена, а также проблемы с адгезией полипропилена к поверхности печатного стола. Будет произведён подбор необходимых параметров, обеспечивающих печать чипа с минимальной погрешностью.

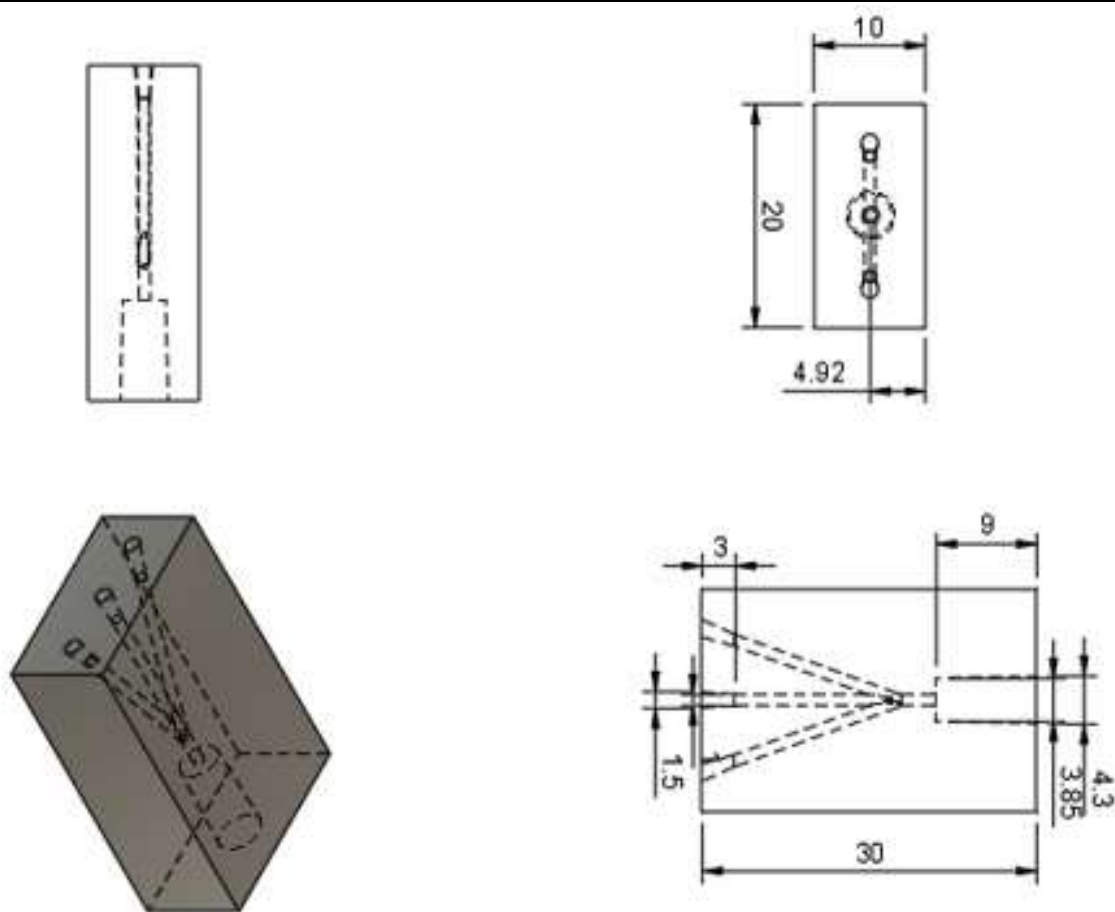


Рисунок 1 - Микрофлюидная система размеры в миллиметрах

На рис. 1 представлена система для реализации смешения прекурсоров поступающих в Центральный канал, диаметром 3,85 мм. Детали изготовлены на принтере prusa i3, 3D-модели – в программе Fusion 360. Данная система создана для серийного производства, преимуществом такой концепции является дешевизна - аддитивное производство полипропиленом выигрывает в цене относительно альтернативных способов производства подобных устройств.

### Список литературы

1. Spoerk M., Holzer C., Gonzalez-Gutierrez J. Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage //Journal of Applied Polymer Science. – 2020. – Т. 137. – №. 12. – С. 48545.
2. Arrigo R. et al. Recycled PP for 3D Printing: Material and Processing Optimization through Design of Experiment //Applied Sciences. – 2022. – Т. 12. – №. 21. – С. 10840.
3. Atsani S. I. et al. Recycled polypropylene filament for 3D printer: extrusion process parameter optimization //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 722. – №. 1. – С. 012022.
4. Fischer K. M., Howell A. P. Reusability of autoclaved 3D printed polypropylene compared to a glass filled polypropylene composite //3D Printing in Medicine. – 2021. – Т. 7. – С. 1-9.
5. Spoerk M. et al. Mechanical recyclability of polypropylene composites produced by material extrusion-based additive manufacturing //Polymers. – 2019. – Т. 11. – №. 8. – С. 1318.

## ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ЧАСТИЦ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si СТРУКТУР

БЕГУНОВ М.А., ДМИТРИЕВА Е.А., КЕМЕЛБЕКОВА А.Е., МУРЗАЛИНОВ Д.О.

*Физико-технический институт, Satbayev University, Алматы 050013, Казахстан*

**Аннотация.** Формирование различных структур на поверхности одного образца и изучение механизмов их возбуждения и энергетических переходов является перспективным направлением исследований. Гетероструктуры ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si были сформированы путем двухстадийного электрохимического травления кремниевых пластин и синтеза наночастиц оксида цинка с использованием золь-гель технологии. Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии были идентифицированы макро и микропоры а так же кластеры вещества. Наличие пяти уровней иерархии поверхности обеспечило синтез светоизлучающих частиц с различными свойствами. Излучательные механизмы связаны с рекомбинацией экситонов и сверхтонкой структурой частиц, захваченных на вакансии кислорода.

*Ключевые слова:* ZnO, фотолюминесценция, экситон, кислородные вакансии, пористый кремний

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP09058002).

### Введение

Преимущество развитой морфологии поверхности связано с высоким отношением площади поверхности к объему и повышенной шероховатостью. Эти особенности могут быть применены при выборе способов получения сенсоров для различных газов. Усложнение структуры поверхности повышает чувствительность сенсора, что сопровождается образованием частиц с некомпенсированным зарядом [1].

Поскольку кремний широко применяется в полупроводниковых устройствах, в последние годы большой интерес представляют наноструктуры оксида цинка (Ncs), синтезированные на подложках на основе Si. Тем не менее, несоответствие между коэффициентами теплового расширения и параметрами кристаллических решеток кремниевой подложки и ZnO препятствует формированию слоя оксида цинка. Напротив, пористый кремний (ПК) имеет губчатую структуру, высокое отношение внутренней поверхности к объему, контролируемую шероховатость, которая уменьшает данные несоответствия. Это обеспечивает подходящую подложку для формирования наноструктур ZnO без металлических катализаторов [2,3].

Тем не менее, чтобы уменьшить деградацию устройств, необходимо повысить стабильность пористого кремния. Существует несколько методов решения этой проблемы, и наиболее перспективным является покрытие из оксида металла на поверхности ПК.

Одним из основных дефектов оксида цинка является вакансия кислорода. Современные модели синтеза метанола на поверхности ZnO, а также новые теоретические расчеты показывают, что, когда начинается синтез метанола, кислородные вакансии, синтезированные на поверхности кристаллов ZnO, могут быть активными центрами хемосорбции CO [4].

Вакансии также участвуют в процессах излучательной рекомбинации частиц, например, при захвате электрона или дырки.

Эффективность формирования наноструктур на поверхности вещества связана с наличием на ней частиц с некомпенсированным зарядом. Формирование иерархической пористой поверхности интересно тем, что происходит синтез структур с различными размерами и свойствами.

Новизна данных исследований состоит в формировании структуры образца, включающей в себя пять уровней иерархии пор и кластеров вещества.

Целью данных исследований является определение механизмов формирования светоизлучающих структур ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si различных масштабов с повышенной интенсивностью фотолюминесценции (ФЛ).

### Материалы и методы

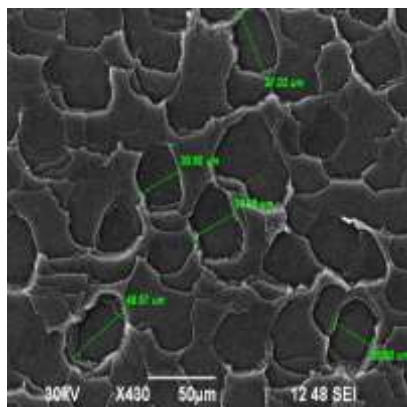
Путем электрохимического анодного травления монокристаллического n-Si (100), имеющего сопротивление 12 Ом•см, были получены слои пористого кремния.

Слои оксида цинка были синтезированы с помощью золь-гель технологии. Методом нанесения слоев являлся спрей пиролиз.

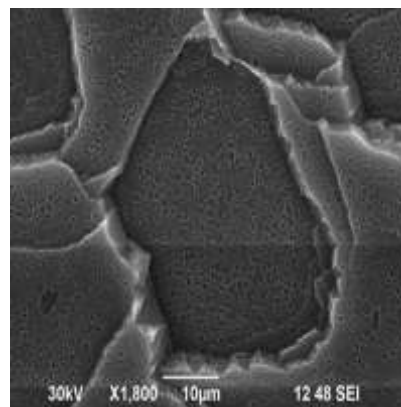
### Результаты и обсуждение

#### *Исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии*

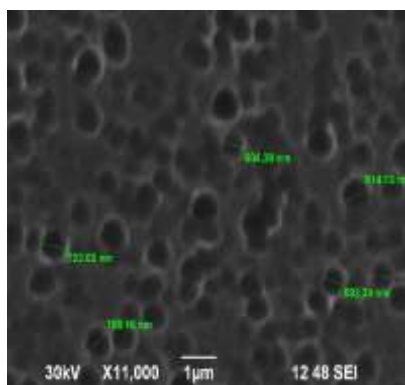
Для изучения процесса формирования структуры поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были получены изображения исходного образца и образцов, покрытых ZnO. Макропористая структура образцов четко представлена на изображении при увеличении в 430 раз (рис. 1а).



(a)



(b)



(с)

Рис. 1. СЭМ-изображения образцов без покрытия ZnO: (а) при увеличении в 430 раз; (б) при увеличении в 1800 раз; (в) при увеличении в 11000 раз.

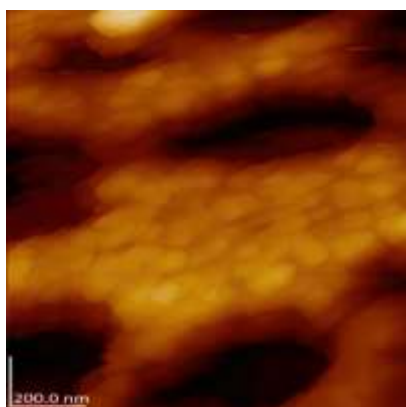
На рисунках 1(б, с) показаны результаты исследования морфологии поверхности методом СЭМ с более высоким разрешением (при увеличении в X1800 и в X11000). Изображения показывают, что поверхностные структуры имеют ступенчатую природу пористости, от макро до микропористых структур. Также можно определить развитую структуру стенок пор.

Нанесение слоев покрытия ZnO на ПК привело к уменьшению диаметра макропор. Таким образом, с увеличением количества слоев, поверхность стала более мелкопористой и в то же время пористость более равномерной по размеру. Это происходит потому, что покрытие локализовано на границах пор. Более того, с увеличением количества слоев покрытия стенки макропор становились более гладкими, а размер микропор уменьшался.

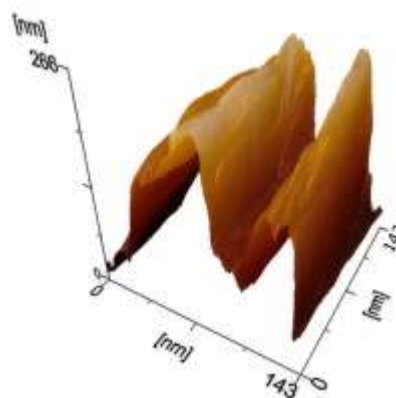
Чем более развита структура образцов, тем больше частиц с некомпенсированным зарядом они содержат. Это связано с высокой химической активностью поверхности. При нанесении оксида цинка на ПК, повышается механическая стабильность структур и появляются светоизлучающие частицы.

#### *Исследование морфологии поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии*

Для детального изучения структур внутри макропор были получены изображения с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ).



(а)



(б)

Рис. 2. (а) Структура поверхности внутри макропор; (б) структура микропор.



На рисунке 2(а) показана структура между микропорами. В дополнение к равномерно расположенным порам заметны кластеры вещества. Кластеры имеют одинаковую форму, и расстояния между ними одинаковы.

На рисунке 2(б) показана структура одной микропоры. Структура внутри и снаружи углубления заметно развита, что связано с проникновением пленкообразующего раствора в разных направлениях. Это важно при использовании пористой поверхности в качестве подложки. Кристаллы ZnO могли образовываться благодаря пористым кремниевым подложкам, обеспечивающим центры зарождения.

Таким образом, была сформирована иерархическая пористая структура поверхности образца, включающая макро- и микропоры, нанокристаллы между микропорами и на внешней и внутренней сторонах микропор. Более того, морфология поверхности усложняется развитой структурой стенок макропор.

### *Исследования фотолюминесценции*

Чем меньше размер структур, тем более эффективной фотолюминесценцией они обладают. На рисунке 3 показаны спектры ФЛ, записанные при комнатной температуре, для исходного образца и образцов с покрытием (возбуждение при 320 нм).

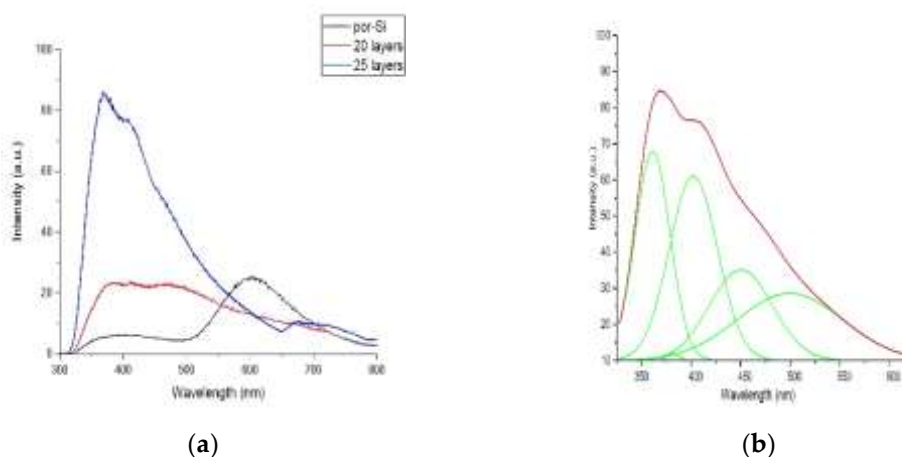


Рис. 3. (а) Спектры ФЛ исходного образца и образцов с нанесенным оксидом цинка; (б) разложенные спектры ФЛ образца с 25 слоями оксида цинка.

Спектр исходного образца ПК имеет низкую интенсивность, и он исчезает после нанесения пленок. Это связано с пассивацией поверхности образца, то есть уменьшением количества частиц с оборванными связями.

Сложный спектр ФЛ после нанесения покрытия связан с наличием структур различных размеров. Наиболее характерный пик для кристаллов оксида цинка при 380 нм заметен в спектре образца с 25 слоями. Его природа связана с рекомбинацией экситонов. Полоса при 400 нм обусловлена излучательными переходами по краю фундаментального поглощения. Широкая полоса при ~500 нм связана с рекомбинацией зарядов на кислородных вакансиях при формировании нанокристаллических пленок ZnO. Границы нанокристаллов имеют структуру постепенного перехода от частиц одного типа к другому.

### **Заключение**

Фрактальная иерархическая структура поверхности образца была сформирована путем электрохимического травления кремния с последующим нанесением слоев ZnO. В результате осаждения слоев оксида цинка была сформирована более однородная поверхность (чем до осаждения), а также эффективные светоизлучающие частицы. В спектре ЭПР для образцов с покрытием был идентифицирован комплексный сигнал от захваченного на вакансиях кислорода заряда. С увеличением количества слоев ZnO до 25, значительно возросла интенсивность ФЛ, природа которой связана с рекомбинацией носителей заряда на кислородных вакансиях при формировании нанокристаллов вещества. Наиболее интенсивный сигнал ФЛ связан с рекомбинацией экситонов в структурах оксида цинка.

### **Список литературы**

1. Martínez, L.; García-Salgado, G.; Morales-Morales, F.; Campillo, B.; Hernández, A. G.; Karthik, T. V.; Campos Álvarez, J. ZnO Films Incorporation Study on Macroporous Silicon Structure. *Materials* 2021, V 14, pp. 1-10.
2. Zhang, H.; Jia, Z. Application of porous silicon microcavity to enhance photoluminescence of ZnO/PS nanocomposites in UV light emission. *Optik* 2017, V 130, pp. 1183-1190.
3. Ghosh, R.; Giri, P.K.; Imakita, K.; Fujii, M. Photoluminescence signature of resonant energy transfer in ZnO coated Si nanocrystals decorated on vertical Si nanowires array. *J. Alloys Compd* 2015, V 638, pp. 419–428.
4. Ischenko, V.; Polarz, S.; Grote, D.; Stavarache, V.; Fink, K.; Driess, M. Zinc oxide nanoparticles with defects. *Advanced functional materials* 2005, V 15(12), pp. 1945-1954.

## **О РАЗРАБОТКЕ ВИДЕОКУРСА «НАНОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

НАЛИМОВА С.С., МУРАТОВА Е.Н.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Курс "Наноматериаловедение" посвящен основам нанотехнологий и наноматериалов. Даются основные понятия и определения, используемые в этой научной области. В лекциях представлены критерии классификации наноматериалов, методы их получения и диагностики, явления, происходящие на поверхности твердых тел, процессы зарождения и роста кластеров в порах, а также различные свойства наноматериалов, которые заметно меняются с уменьшением размера частиц. Особое внимание уделено углеродным материалам. В последнем блоке описаны различные типы современных наноматериалов и их потенциальные области практического применения.

*Ключевые слова:* наноматериалы, размерные эффекты, методы синтеза, методы исследования.

Разработанный видеокурс объясняет, что такое нанотехнологии и наноматериалы, знакомит студентов с основными понятиями и терминологией этой научной области.

Научно-технический прорыв в наномасштабе основан на использовании новых, ранее неизвестных свойств и функциональных возможностей материальных систем при переходе к наномасштабу, который определяется переносом и распределением заряда, энергии, массы и информации при наноструктурировании.

В лекциях изложена история развития нанотехнологий, приведены основные критерии классификации наноматериалов и описаны различные методы получения, такие как "сверху вниз" и "снизу вверх", химические и физические методы (рис. 1) [1]. Особое внимание уделено основным современным методам диагностики: дифракции электронов, рентгеновской спектроскопии [2-4], резерфордскому обратному рассеянию [5,6], сканирующей зондовой микроскопии [7] и сканирующей электронной микроскопии.

Обсуждаются принципы, преимущества и недостатки этих методов. Также дается классификация разрушающих и неразрушающих методов.



Рисунок 1: Методы синтеза наноматериалов.

Одним из актуальных вопросов в науке о наноматериалах является понимание явлений, происходящих на поверхности твердых тел. Эта тема исследуется путем рассмотрения структуры и пространственного окружения атомов на поверхности монокристаллов и пористых материалов. Рассматриваются процессы формирования поверхности, атомной перестройки и адсорбции, подробно анализируются процессы зарождения и роста кластеров в порах [8]. Отдельное внимание уделено изучению кислотно-основных свойств поверхности материалов [9-12].

В индустрии наносистем предел влияния геометрических факторов на возникновение новых свойств, не присущих макро- и микросистемам, формально определяется как 1-100 нм [13]. Для объемных материалов одного и того же химического состава многие различные (отличительные) свойства наноматериалов обусловлены влиянием многочисленных поверхностных состояний наночастиц и нанокластеров. С этим связаны новые свойства многих конструкционных и неорганических наноматериалов. Было показано, что поликристаллические материалы с большим диапазоном размеров зерен демонстрируют увеличение твердости и снижение температуры плавления с уменьшением размера кристаллитов. В магнитных материалах, например, с уменьшением размера появляются такие явления, как суперпарамагнетизм. Общие свойства 0D систем включают уширение запрещенной зоны, особенности поглощение падающего света и уширение спектра.

Особый интерес представляют углеродные материалы [14]. В лекциях рассмотрены фуллерены, углеродные нанотрубки и графен, включая особенности гибридизации химических связей, структуры, свойства и области применения. Также описаны основные типы структур неорганических нанотрубок и подходы к их синтезу.

Область применения наноструктур постоянно расширяется. За последние несколько лет было разработано много наноструктурных материалов различного назначения, и были реализованы процессы для их изготовления и массового производства. Новые устройства требуют разработки новых гетероструктурных материалов с атомарно гладкими интерфейсами. Поэтому в курс включены лекции о современных наноматериалах и методах их изготовления, включая двумерные материалы, супрамолекулярные и гибридные

наноструктуры, иерархические и пористые материалы [15-21], мезокристаллы и квазикристаллы.

Передовые технологии и материалы всегда играли важную роль в истории цивилизации, выполняя как промышленные, так и социальные функции. Влияние нанотехнологий на нашу жизнь становится всеобщим, трансформируя нашу экономику и затрагивая все аспекты нашей жизни, работы и социальных отношений.

### Список литературы

1. Baig N., Kammakam I., Falath W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. P. 1821-1871.
2. Шомахов З.В., Налимова С.С., Бобков А.А., Мошников В.А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхностных слоев ограниченных наностержней оксида цинка // *Известия высших учебных заведений. Электроника.* 2021. Т. 26. № 6. С. 481-490.
3. Nalimova S.S., Bobkov A.A., Ryabko A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V., Kalazhokov Z.K. Study of surface chemical composition of oxide nanostructures by X-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Physics: Conference Series.* 2020. P. 012034.
4. Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажиков З.Х. Исследование формирования слоев станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Журнал технической физики.* 2020. Т. 90. № 7. С. 1132-1135.
5. Алешин А.Н., Белорус А.О., Врублевский И.А., Истомина М.С., Кондратьев В.М., Королев Д.В., Максимов А.И., Мошников В.А., Муратова Е.Н., Налимова С.С., Пухова В.М., Рыжов О.А., Семенова А.А., Смердов Р.С., Спивак Ю.М., Чернякова Е. Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика / под ред. В.А. Мошникова, А.И. Максимова. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 273 с.
6. Шемухин А.А., Муратова Е.Н., Мошников В.А., Лучинин В.В., Черныш В.С. Исследование мембран пористого оксида алюминия с помощью методики резерфордского обратного рассеяния // *Вакуумная техника и технология.* 2014. Т. 24. № 1. С. 43-47.
7. Александрова О.А., Титков А.Н., Кононова И.Е., Максимов А.И., Мараева Е.В., Мошников В.А., Муратова Е.Н., Налимова С.С., Пермяков Н.В., Спивак Ю.М., Алексеев П.А. Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. 172 с.
8. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
9. Semenova A.A., Yukhnovets O., Maximov A.I., Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Zhukov M.V. Cys-modified zinc oxide 1D-nanostructures formation for gas sensors application // *EAI Endorsed Transactions on Energy Web.* 2019. V. 6. N. 22. P. e5.
10. Налимова С.С., Мясин С.В., Мошников В.А. Управление функциональным составом поверхности и улучшение газочувствительных свойств металлоксидных сенсоров посредством электронно-лучевой обработки // *Физика и химия стекла.* 2016. Т. 42. № 6. С. 773-780.
11. Карпова С.С., Мошников В.А., Мясин С.В., Коловангина Е.С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // *Физика и техника полупроводников.* 2013. Т. 47. № 3. С. 369-372.
12. Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мясин С.В., Казанцева Н.Е. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на их газочувствительность по отношению к парам этанола // *Физика и техника полупроводников.* 2013. Т. 47. № 8. С. 1022-1026.
13. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Л. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 456 с.
14. Александрова О.А., Алексеев Н.И., Алешин А.Н., Давыдов С.Ю., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Наночастицы, наносистемы и их применение. Часть II. Углеродные и родственные слоистые материалы для современной наноэлектроники: учеб. пособие / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. Уфа: Аэтерна. 2016. 330 с.
15. Бобков А.А., Кононова И.Е., Мошников В.А. Материаловедение микро- и наносистем. Иерархические структуры / под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. 204 с.
16. Чернякова К.В., Муратова Е.Н., Врублевский И.А., Лушпа Н.В., Спивак Ю.М., Налимова С.С., Мошников В.А. Влияние температуры электролита на формирование морфологии пористой структуры анодного оксида алюминия // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 6. С. 667-672.
17. Alumina membranes as a mask for the structures used in hydrogen energy Moshnikov V.A., Muratova E.N., Spivak Y.M. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. N. 34. P. 21817-21821.
18. Matyushkin L.B., Muratova E.N., Panov M.F. Determination of the alumina membrane geometrical parameters using its optical spectra // *Micro and Nano Letters.* 2017. V. 12. N. 2. P. 100-103.

19. Shemukhin A.A., Muratova E.N. Investigation of transmission of 1.7-MeV He<sup>+</sup> beams through porous alumina membranes // Technical Physics Letters. 2014. V. 40. N. 3. P. 219-221.
20. Muratova E.N., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A., Chernyakova K.V., Vrublevsky I.A. Thermal radiation shielding by nanoporous membranes based on anodic alumina // Journal of Physics: Conference Series. 2017. V. 872. N. 1. P. 012020.
21. Муратова Е.Н., Спивак Ю.М., Мошников В.А., Петров Д.В., Шемухин А.А., Шиманова В.В. Влияние технологических параметров получения слоев нанопористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на их структурные характеристики // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 473-480

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЯ P<sub>3</sub>НТ:РС<sub>71</sub>ВМ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР

НЕСТЕРОВ В.А., ПАВЛОВА М.Д., ЗОРИН И.А., ЛАМКИН И.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

*им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)*

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования влияния технологических параметров формирования слоя P<sub>3</sub>НТ:РС<sub>71</sub>ВМ на спектральные и электрические характеристики фоточувствительной структуры типа FTO/ P<sub>3</sub>НТ:РС<sub>71</sub>ВМ/ металл (эвтектический сплав GaInSn). В эксперименте исследовано влияние скорости вращения подложек на качество осаждаемых слоев. Скорости нанесения изменялись в диапазоне от 1800 об/мин до 2600 об/мин с шагом 100 об/мин. Проведен анализ спектральных зависимостей коэффициента поглощения в разных точках образцов, а также исследование вольт-амперных характеристики. Продемонстрировано, что оптимальной скоростью вращения подложки в процессе формирования объемного гетероперехода на основе P<sub>3</sub>НТ:РС<sub>71</sub>ВМ является скорость 2100 об/мин.

*Ключевые слова:* органические фоточувствительные структуры, P<sub>3</sub>НТ, РС<sub>71</sub>ВМ, поли(3-гексилтиофен), [6,6]-фенил-С<sub>71</sub>-метиловый эфир масляной кислоты, центрифугирование

Фоточувствительные структуры в настоящее время широко применяются в различных областях микро- и нанoeлектроники, например, в умных и безопасных датчиках, улучшающих повседневную жизнь, мобильных мониторинговых системах, биомедицинских приборах, оптической связи, при зондировании окружающей среды и т.д.. Для некоторых типов устройств необходимы специфические параметры, такие как малый вес или гибкость. Существующие полупроводниковые фотоприемники на основе неорганических материалов не всегда удовлетворяют этим требованиям и в массовом производстве проигрывают в себестоимости инновационным органическим материалам. Кроме того, для органических материалов при помощи химических реакций можно регулировать ширину запрещенной зоны, коэффициент поглощения, способность к растворению и многие другие параметры, что позволяет получить материал с необходимыми характеристиками гораздо проще технологически, чем для полупроводниковых кристаллических материалов. Что касается технологий производства, то для создания органических фоточувствительных структур могут использоваться вакуумное термическое испарение или процессы осаждения из раствора (центрифугирование, струйная печать, штамповка и т.д.). Вышеперечисленные технологии реализуются проще, чем высоковакуумные процессы, используемые для производства неорганических фотоприемников. Все это делает органические фоточувствительные структуры потенциальными кандидатами для применения в упомянутых областях электроники.

Для получения эффективной фотоприемной структуры должны выполняться несколько условий: сочетание и отношение материалов должно быть подобрано таким образом, чтобы обеспечивалась совместимая конфигурация энергетических уровней, обеспечивались эффективная диссоциация экситонов на гетерогранице и перенос носителей заряда с последующим сбором на электродах, кроме этого необходимо иметь высокое поглощение излучения в заданном диапазоне спектра. Этому способствует подбор оптимального состава и толщины активного слоя фоточувствительной структуры.

В ходе работы было исследовано влияние скорости вращения подложки при нанесении раствора на основе смеси органических материалов поли(3-гексилтиофена) (P3HT) и [6,6]-фенил-C<sub>71</sub>-метилового эфира масляной кислоты (PC<sub>71</sub>BM), на качество формируемого активного слоя фоточувствительной структуры с объемным гетеропереходом типа: FTO/P3HT:PC<sub>71</sub>BM/ металл (эвтектический сплав GaInSn). Для создания экспериментальных образцов использовался метод центрифугирования, как один из наиболее доступных, простых и быстрых методов формирования тонких органических пленок. Для создания образцов использовались стеклянные подложки, покрытые проводящим слоем FTO, на который наносился предварительно подготовленный раствор на основе смеси 15 мг P3HT и 15 мг PC<sub>71</sub>BM, растворенных в 1 мл хлорбензола (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl). Полученный раствор осаждался при скоростях вращения подложки от 1800 об/мин до 2600 об/мин с шагом 100 об/мин.

Для оценки качества слоев использовались оптические методы, основным из которых являлся метод исследования спектральных характеристик коэффициента поглощения, которые были измерены при помощи спектрометра быстрого сканирования. Качество пленки оценивалось путем сравнения однородности спектральных зависимостей в 25 точках для каждого образца. На рисунке 1 представлены координаты точек, спектральные зависимости которых приведены на рисунках 2 и 3.

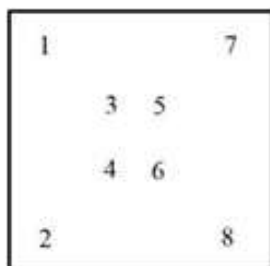


Рис. 1. Выбор координат точек на подложке для дальнейшего анализа образцов

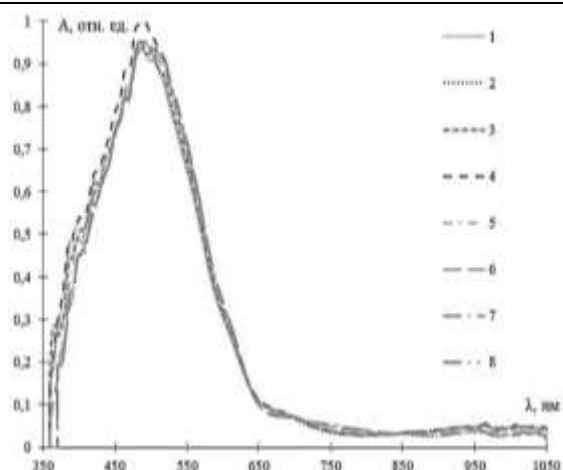


Рис. 2. Спектры поглощения пленок  $P_3NT:PC_{71}BM$  в различных точках подложки при скорости нанесения 2100 об/мин

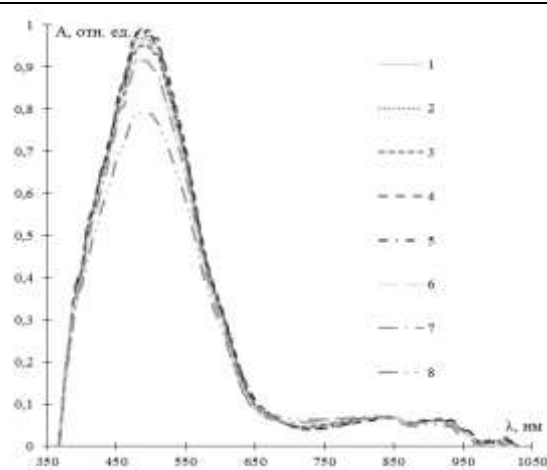


Рис. 3. Спектры поглощения пленок  $P_3NT:PC_{71}BM$  в различных точках подложки при скорости нанесения 2400 об/мин

Обобщая экспериментальные данные, было установлено, что скорость нанесения напрямую влияет на качество нанесения слоя. В проведенном эксперименте скорость 2100 об/мин является оптимальной, поскольку при данном условии наблюдается большая однородность пленок. При данной скорости разброс коэффициента поглощения в максимуме составляет 7%, что свидетельствует о равномерности толщины пленки как по центру, но и по краям образца. При скоростях вращения подложки отличных от оптимальной качество нанесения раствора по краям подложки неудовлетворительное, например, при скорости 2400 об/мин разброс коэффициента поглощения более 20%, что можно объяснить неравномерным растеканием и дальнейшим неравномерным испарением раствора с поверхности подложки ввиду различного сопротивления растеканию за счет поверхностного натяжения раствора, пропорционального вязкости раствора. Несмотря на различия в качестве осаждаемых слоев общий ход спектральных характеристик остается не измененным, все образцы обладают высоким поглощением в диапазоне длин волн от 360 до 620 нм, с максимумом поглощения на длине волны 491 нм.

После исследования спектральных характеристик коэффициента поглощения на слой  $P_3NT:PC_{71}BM$  наносился металлический контакт на основе эвтектического сплава GaInSn. Результирующая структура представляет собой диод, где роль анода выполняет FTO, катода – эвтектический сплав. Для созданных образцов было проведено исследование вольт-амперных характеристик. Результаты измерений представлены на рисунках 4 и 5.

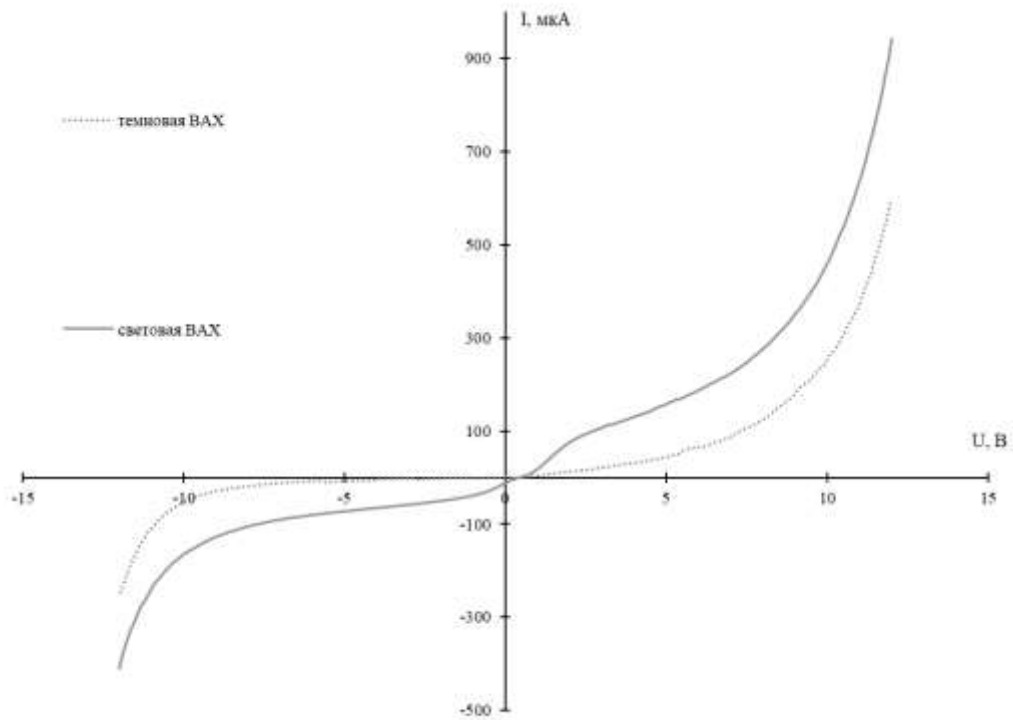


Рис. 4. ВАХ структуры FTO/P<sub>3</sub>HT:PC<sub>71</sub>BM/металл при скорости вращения подложки 2100 об/мин в процессе осаждения активного слоя

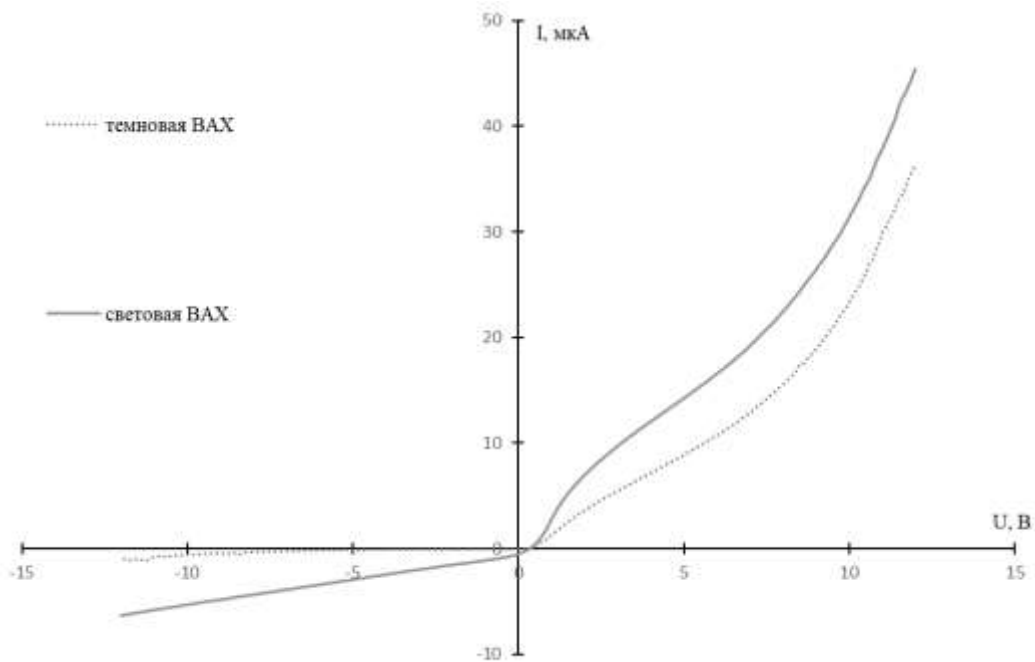


Рис. 5. ВАХ структуры FTO/P<sub>3</sub>HT:PC<sub>71</sub>BM/металл при скорости вращения подложки 2400 об/мин в процессе осаждения активного слоя



На основе полученных зависимостей можно сделать вывод, что наилучшими показателями также обладает образец, созданный на скорости вращения 2100 об/мин, ток короткого замыкания для данного образца составил 12,2 мкА, а напряжение холостого хода – 0,46 В, для образца, осажденного при скорости вращения подложки 2400 об/мин, данные параметры составили 0,54 мкА и 0,31 В, соответственно. Что может объясняться большим количеством дефектов в структуре, осажденной при скорости 2400 об/мин, а также меньшим поглощением, ввиду более тонкого слоя.

Таким образом, в работе представлены результаты исследования влияния скорости вращения подложки в процессе формирования слоя  $P_3NT:PC_{71}VM$  методом центрифугирования на спектральные и электрические характеристики фоточувствительной структуры типа ФТО/  $P_3NT:PC_{71}VM$ / металл (эвтектический сплав GaInSn). В ходе эксперимента был проведен анализ равномерности нанесения раствора на подложку, путем сравнения значений коэффициента поглощения в различных точках на подложке. Было установлено, что оптимальной скоростью вращения подложки в процессе осаждения раствора является скорость 2100 об/мин, при которой формируются пленки с наименьшим разбросом значений коэффициента поглощения в различных точках подложки. Изготовленные образцы обладают поглощением в диапазоне длин волн от 360 до 620 нм, таким образом, данные структуры могут быть использованы для детектирования электромагнитного излучения видимого диапазона спектра.

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЛИОФИЛИЗАЦИИ ЛИПОСОМАЛЬНЫХ ФОРМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

НИКИФОРОВ А.И.<sup>1,2</sup>, ШУЛЬМЕЙСТЕР Г.А.<sup>2</sup>, КОРОЛЕВ Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

<sup>2</sup> ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России

**Аннотация.** В работе проведен синтез липосом, оценка их физико-химических характеристик и выбор криопротектора для лиофилизации с целью длительного хранения. Были исследованы различные концентрации фосфолипидов по отношению к криопротектору. В качестве криопротекторов были исследованы глюкоза и сахароза.

*Ключевые слова:* липосомы, синтез липосом, криопротекторы, лиофилизация, глюкоза, сахароза.

В настоящее время существует высокий спрос на системы таргетной доставки лекарств, которые при этом обеспечивают высокую эффективность и низкую токсичность [1]. Для таких целей в основном используются различные нанокапсулы, в частности липосомы, на основе которых разработано большое количество препаратов, одобренных FDA для клинического использования [2]. Сами по себе липосомы представляют собой как правило сферические везикулы, состоящие из нескольких фосфолипидных слоев, разделенных между собой водными фазами.

Актуальной проблемой остаётся время хранения липосом: в виде суспензии они хранятся достаточно непродолжительное время – разрушается липидная плёнка, что приводит к неконтролируемому высвобождению лекарственного препарата, таким образом, липосомы теряют свои физико-химические свойства [3].

Одним из методов повышения стабильности липосом является их лиофилизация, так как перевод суспензии в безводную форму позволяет значительно снизить вероятность дегградации фосфолипидов и потере инкапсулируемых лекарственных веществ. Однако процесс лиофилизации может привести к изменению размеров липосом, изменению их характеристик, а в некоторых случаях и к полному их разрушению. С этой целью используются криопротекторы, позволяющие сохранить исходные физико-химические свойства. Самыми распространёнными криопротекторами являются сахараиды, такие как, глюкоза или сахароза. Сахаридаы в результате высушивания в липосомальной форме образуют матрицу, в узлах которой находятся везикулы. Это предотвращает сближение липидов.

В эксперименте использовались липосомы, гидратированные физиологическим раствором 0,9% NaCl. В качестве источника фосфолипидов используется соевый лецитин, растворителем являлся хлороформ. Во время синтеза необходимо включение в состав антиоксидантов, которые предотвращают перекисное окисление липидов. В качестве такового использовался  $\alpha$ -токоферола ацетат (витамина E). Витамин E является жирорастворимым антиоксидантом, предотвращающим образование и распад гидропероксидов жирных кислот и дезактивацию свободных радикалов. Для придания жёсткости оболочке использовался холестерин. Его наличие позволяет сохранить структуру липосом и предотвратить вытекание жидкости.

Для синтеза многослойных липосом сначала получали липидную плёнку в круглодонной колбе объёмом 1000 мл. Для этого навеску соевого лецитина (массой 75 или 300 мг, в зависимости от желаемой концентрации фосфолипидов) и холестерина в количестве 15 мг растворяли в 15 мл хлороформа. Далее добавляли 10 мкл  $\alpha$ -токоферола ацетата для предотвращения окисления. Растворитель упаривали на ротационном испарителе (RE-5000 Rotary Evaporator, Китай) под вакуумом (N 810 LABOPORT, UK) без нагревания до образования тонкой плёнки. Полученную липидную плёнку досушивали при температуре водяной бани  $35\pm 5^\circ\text{C}$  до состояния прозрачности.

После гидратации физиологическим раствором в липосомальную суспензию добавлялся криопротектор. Пробирка с образцом перемешивалась до полного растворения сахара. Далее суспензия помещалась в холодильник при температуре  $-80^\circ\text{C}$  на 15 минут до полного замерзания. Затем состав помещался в лиофильную сушку. По истечению двух дней, в образец добавлялось 15 мл воды для перевода его обратно в жидкую форму. После физико-химические характеристики оценивались и сравнивались с исходными.

После лиофилизации образцы имели внешний вид, представленный на рисунке 1.



а



б



в



з

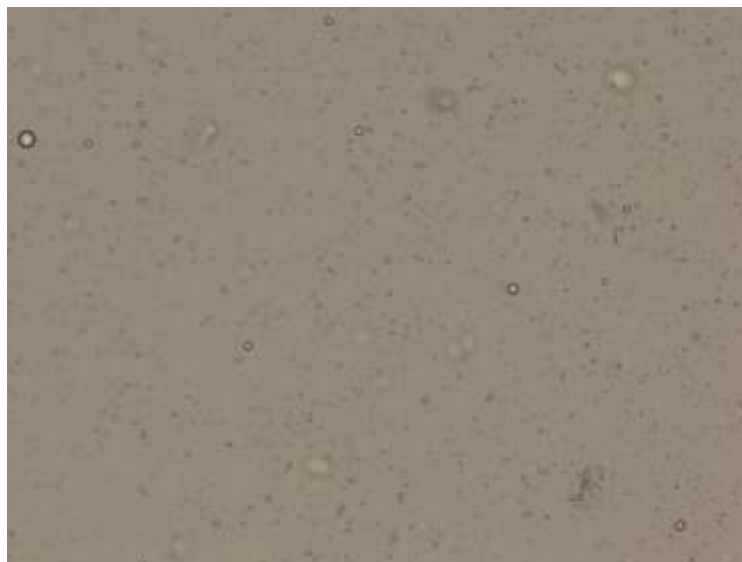
*Рисунок 1 – Внешний вид лиофилизированных липосом: а, б) глюкоза 1:4 ФЛ; в, г) сахароза 1:4 ФЛ*

Как видно из рисунка 1, липосомы после лиофилизации образуют губку.

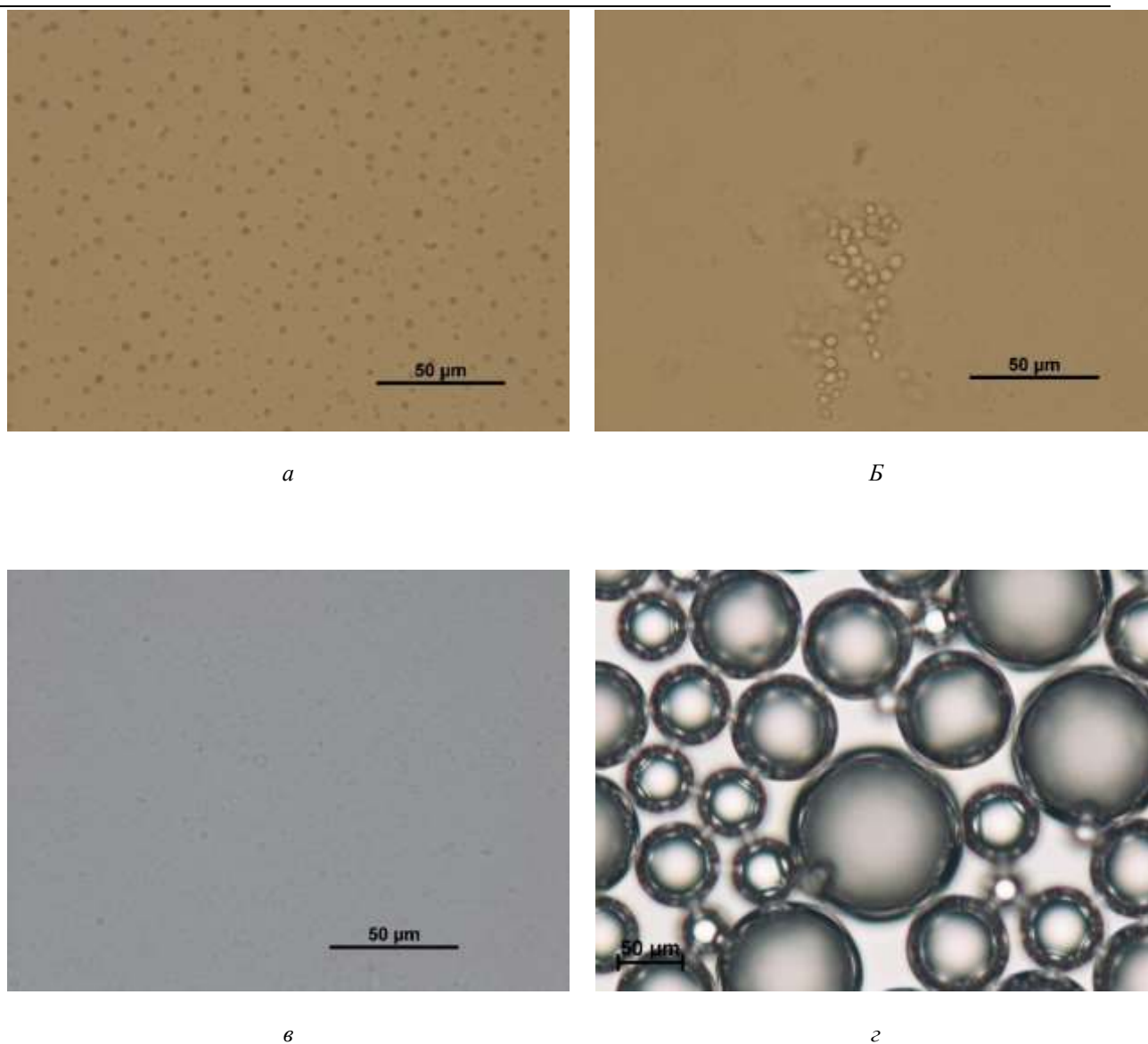
Образцы после добавления воды были исследованы на оптическом микроскопе. Результаты приведены на рисунках 2-5.

Как видно из рисунка 2, пустые липосомы достаточно хаотично разбросаны по всей суспензии и практически не взаимодействуют друг с другом. На полученном изображении возможно наблюдать микрометровые частицы, более мелкие, нанометровые, с помощью оптического микроскопа увидеть не получится.

При концентрации криопротектора 1:4 (рисунок 3) можно наблюдать изменения по сравнению с обычным образцом. В случае а), когда криопротектором выступала глюкоза, частицы стали более равномерно распределены по всему образцу. В случае б), с сахарозой, частицы получились более крупные, и кроме того образовали несколько достаточно больших агломератов.



*Рисунок 2 – Пустые липосомы*



*Рисунок 3 – Липосомы с концентрацией криопротектора 1:4 (а, б); липосомы с концентрацией криопротектора 8:1 (в, г): а, в) глюкоза; б, г) сахароза*

При концентрациях криопротектора 8:1 также наблюдались некоторые изменения. В случае с глюкозой (рис. 4, а) образец незначительно отличается от первоначального: размер частиц остался таким же, а их распределение практически не изменилось. В случае с сахарозой (рис. 4, б) удалось наблюдать гигантские липосомы. Опираясь на шкалу, можно сказать, что размер полученных липосом составляет 50 мкм и более. При таких показателях можно отчетливо наблюдать, что липосомы сферические, а также их оболочку.

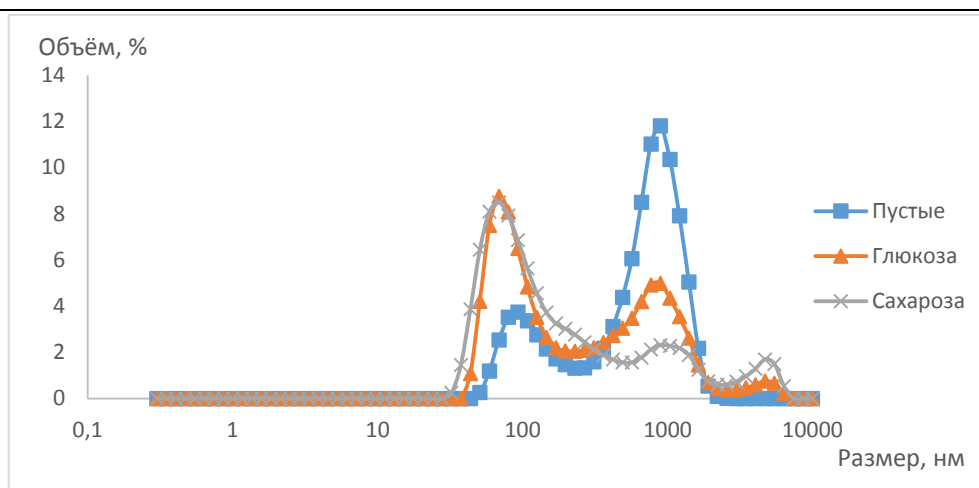
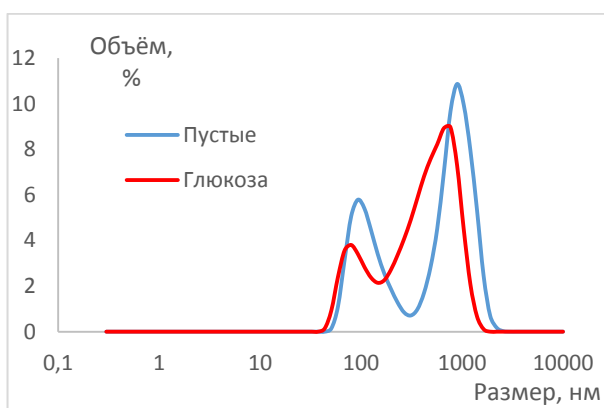
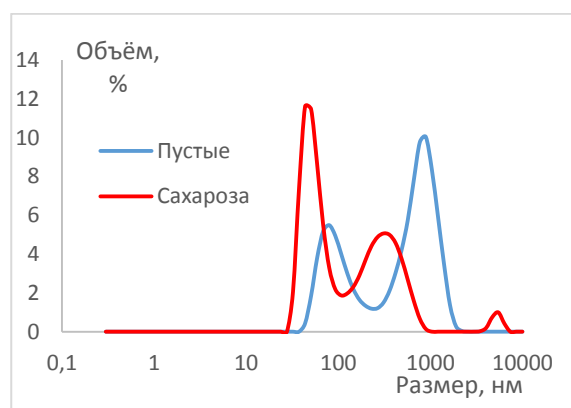


Рисунок 5 – липосомы с крипротектором в концентрации 1:4

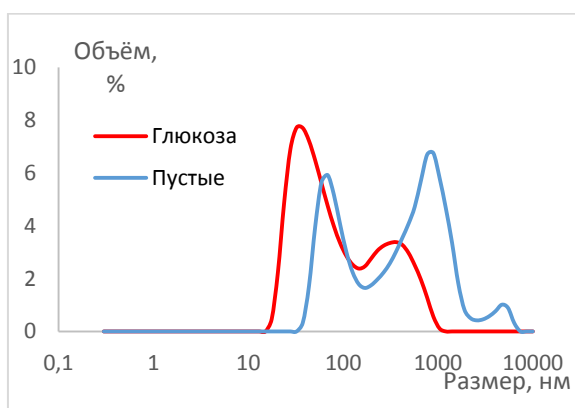


а

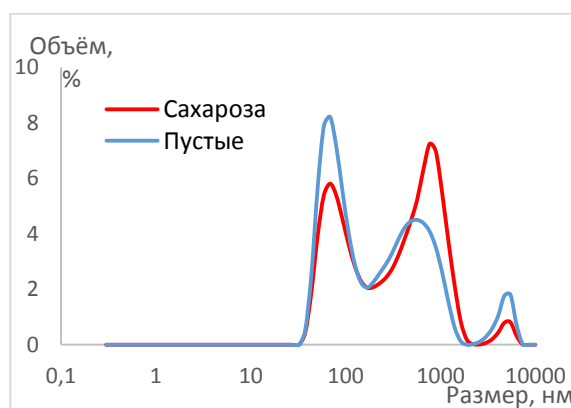


б

Рисунок 6 – липосомы с крипротектором в концентрации 8:1. а) Глюкоза; б) Сахароза



а



б

Рисунок 7 – липосомы с крипротектором в концентрации 4:1. а) Глюкоза; б) Сахароза

На рисунках 5-7 можно наблюдать изменение размеров липосом в зависимости от концентрации крипротектора в них. При концентрации крипротектора 1:4 (рис. 5) у обоих образцов произошла перестройка липосом. Частиц с размером около 1 мкм стало значительно меньше в обоих случаях, однако у глюкозы объём перестроившихся частиц

такого размера всё же выше, чем у сахарозы. Объясняется это тем, что при добавлении сахарозы более высокую часть объема стали занимать частицы со средним размером в несколько микрометров, тогда как у глюкозы этот процент меньше. Однако стоит заметить, что большая часть перестроилась в более мелкие частицы, со средним размером около 80 нм, а их объемная часть у обоих криопротекторов одинакова и значительно выше, чем у изначального образца.

При концентрации криопротектора 8:1 можно заметить, что при добавлении глюкозы (рис. 6, а) частицы практически полностью сохраняют свои свойства, несколько потеряв в объеме. В случае с сахарозой (рис. 6, б) значительная часть крупных частиц переформировалась в более мелкие, кроме того, наблюдается небольшая часть еще более крупных формований.

При концентрации криопротектора 4:1 можно наблюдать, что очень удачным вариантом здесь является сахароза (рис. 7, б): частицы полностью сохранили свои характеристики, за исключением небольшого переформирования, однако это не вызвало появление новой фракции по размерам. При добавлении глюкозы (рис. 7, а) произошло практически полное изменение характеристик: практически все частицы стали более мелкими, однако из положительных аспектов можно отметить, что крупные частицы (более 1 мкм) больше в суспензии не наблюдаются.

Из результатов анализа микрофотографий можно сделать вывод, что криопротектор действительно позволяет сохранить липосомы и их свойства, при этом любая из опробованных концентраций помогает защитить их от разрушения. Однако из рисунков следует, что самым эффективным является глюкоза в соотношении 8:1 и сахароза в соотношении 4:1. Такое соотношение не случайно: сахароза – это дисахарид, имеющий в своём составе глюкозу, а также её молекулярная масса в два раза выше глюкозы, что и объясняет разницу в концентрациях.

Таким образом были исследованы в качестве криопротекторов для получения лиофилизата липосом. Оба криопротектора проявили себя положительным образом в различных концентрациях. Полученные результаты могут быть использованы для изготовления липосомальных лекарственных форм длительного хранения.

### Список литературы

1. Kumar, A.; Chen, F.; Mozhi, A.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Xue, X.; Hao, Y.; Zhang, X.; Wang, P.C.; Liang, X.J. Innovative pharmaceutical development based on unique properties of nanoscale delivery formulation // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 8307–8325.
2. Almeida, B., Nag, O.K., Rogers, K.E., Delehanty, J.B. Recent Progress in Bioconjugation Strategies for Liposome-Mediated Drug Delivery // *Molecules*. 2020;25(23):5672.
3. Хашем Али. Создание и биофармацевтические исследования липосомальной лекарственной формы производного индокарбазола. Диссертация на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук. 14.04.01. – Москва, 2019

## ДРОПЛЕТ-ЭПИТАКСИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, ЭКСПЕРИМЕНТ

НИКОНОВА В.А.<sup>1</sup>, МАКСИМОВ А.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*

**Аннотация.** Наука настоящего и будущего развивается быстрыми темпами, и за последние годы большой интерес представляют теоретические методы нанопечати. Целью настоящей работы являются обобщение накопленных данных по нанопечати (дроplet-эпитаксии), а также рекомендации по перспективам развития печати.

Метод дроplet-эпитаксии, или как его иногда называют, каплеcтруйной печати, позволяет создавать как функциональные слои различного назначения для электронных устройств, так и промежуточные буферные слои, которые предназначены для создания механического и электрического контактов.

*Ключевые слова:* дроplet-эпитаксия, нанопечать, каплеcтруйная печать, гибкая электроника, печатная электроника, спекание наночастиц, агрегация наночастиц.

Самым действенным способом снижения габаритов электронных устройств является смена принципа работы устройства. Примерами такой смены парадигмы могут служить переход от вакуумной электроники к твердотельной электронике или от традиционной микроэлектроники к наноэлектронике. Уменьшение габаритов элементов и компонентов электронной техники также возможно как за счёт изменения типа корпуса, так и за счёт самого подхода к корпусированию.

В качестве одного из самых интересных подходов зарекомендовал себя подход бескорпусной микросборки как первичная реализация трехмерных электрических схем. Суть заключается в использовании частей устройства в качестве корпуса [1]. Для реализации подобной конструкции необходимо обеспечить прецизионное нанесение адгезивного и/или коммутационного материала [2]. Техника дроplet-эпитаксии отлично справляется с поставленной задачей при условии правильного выбора материала и технологических режимов его постобработки.

При использовании дроplet-эпитаксии для создания структур типа «проводящих полусфер» в областях специально созданных контактных площадок. Сопротивление оказывается достаточно низким, что отвечает поставленным требованиям. Площадь поперечного сечения в данном случае оказывается значительной по отношению к длине проводящей структуры.

Однако, для решения задач печатной электроники необходимы дополнительные усилия для снижения удельного сопротивления формируемых плёночных проводников [3]. В структурах типа проводящих дорожек отношение площади поперечного сечения к длине приводит к повышенному сопротивлению формируемых слоев. При этом значительный вклад в рассеяние электронов в плёнке, и, как следствие, в увеличение сопротивления, вносят межзеренные контакты.

Материалом для создания слоев являются специализированные чернила для печатной электроники. Это коллоидные растворы металлических или полупроводниковых наночастиц в защитных оболочках или взвесь органических диэлектрических молекул [4].

Первым этапом формирования электрически проводящего слоя является нанесение спецчернил на подложку в соответствии с предварительно разработанным цифровым шаблоном, далее проводится удаление растворителя, с последующим разрушением защитной оболочки для обеспечения физического и электрического контакта между

наночастицами металла. Ключевым этапом синтеза слоёв является структурная перестройка системы наночастиц, которая стимулируется нагревом, приложением давления, электрического поля, энергией химических реакций и др. [5]. В процессе агрегации наночастиц структура слоя приобретает пористый характер [6]. При этом общая площадь границ зёрен в таком проводящем материале заметно уменьшается, что приводит к значительному уменьшению сопротивления формируемого слоя.

Моделирование процесса агрегации наночастиц (рис. 1) позволяет прогнозировать внутреннюю структуру получаемых слоёв, их пористость, ориентацию отдельных частиц после слияния [7]. Также часть моделей предсказывают электрические параметры формируемых систем.



*Рис. 1 Моделирование агрегации наночастиц меди: начальное (а) и конечное (б) положение частиц в системе [7]*

В работе [6] были проведены исследования влияния технологических параметров последнего этапа постобработки (спекания) на сопротивление формируемых проводящих слоёв.

Гибкая печатная электроника в последнее десятилетие совершила качественный скачок [8]. Примером перспективного продукта авторам представляется гибкий экран, т. к. он лёгок и мобилен. Некоторые производители создали гибкие экраны диагональю около 45 см [9-11].

Элементная база гибкой печатной электроники создается не только из проводящих материалов, но и функциональных — для реализации активных элементов электрических схем (диодных и транзисторных структур). При формировании слоев на основе полупроводниковых наночастиц необходимо проводить дополнительные мероприятия по агрегации частиц. Причиной этого является наличие значительных высоты и ширины потенциального барьера на каждой межзёренной границе, что увеличивает сопротивление слоя. Это также приводит к необходимости увеличения приложенного напряжения для создания заметного электрического тока в таких структурах, что связано с надбарьерным переносом носителей заряда в полупроводниковых поликристаллических материалах.

Гибкие чипы нуждаются в буферных слоях для обеспечения механической прочности, при этом слои могут быть как диэлектрические, так и проводящие.

Практическим результатом применения принципов капель-эпитаксии могут служить разработки в области изготовления электронных компонентов, созданных с



использованием технологии гибкой печатной электроники, сверхтонкого утонения чипов кристаллов активных элементов и 2D микросборочных операций на тонком гибком носителе для унифицированной сенсорно-информационной платформы Интернета вещей [12]. А также разработка комплекса конструкторско-технологических решений и практическая реализация конформно интегрируемой электронной компонентной базы гибкой печатной электроники [13].

Особенно перспективным направлением дроплет-эпитаксии служит создание реальных трехмерных электронных схем [14], в которых применяются все три типа существующих на сегодня материалов печатной электроники (диэлектрические, полупроводниковые, проводниковые). При этом реализуются создание как пассивных, так и активных элементов электрических схем. Основным недостатком схем производимых по такой технологии является низкая частота за счёт высоких сопротивлений емкостей. Уменьшение размеров элементов позволит решить эту задачу.

### Список литературы

1. Микросборка элементов микросистемной техники методом адгезивного сращивания по технологии капле-струйного нанесения вещества. Никонова В.А., Бохов О.С., Лучинин В.В. Наука настоящего и будущего. 2017. Т. 1. С. 419-421.
2. Технология InkJet для микрокорпусирования элементов микросистемной техники. В.А. Никонова, О.С. Бохов. Восемнадцатая молодежная научная школа по твердотельной электронике «Микро- и нанотехника нового поколения» : сборник трудов. С. 70–71. Санкт-Петербург, 2015.
3. Формирование двухслойных структур Cu/Ag для устройств гибкой электроники. Пудова А.В., Мандрик И.В., Никонова В.А., Старцев В.А., Афанасьев П.В., Бохов О.С. Наука настоящего и будущего. 2019. Т. 3. С. 28-31.
4. Nanomaterials for 2D and 3D printing / Edited by S. Magdassi, A. Kamyshny – Wiley-VCH, 2017. – 353 p.
5. Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics / A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi // The Open Applied Physics Journal – Vol. 4 – 2011. – p.19 – 36.
6. Методы каплеструйной печати. Максимов А.И., Никонова В.А., Реутов Ю.С. В книге: Наночастицы, наносистемы и их применение. Формирование наносистем для сенсорики и медицины. Александрова О.А., Балакшин Ю.В., Большаков А.Д., Кондратьев В.М., Корепанов О.А., Мазинг Д.С., Максимов А.И., Мараева Е.В., Мошников В.А., Муратова Е.Н., Назаров А.В., Налимова С.С., Никонова В.А., Пермяков Н.В., Реутов Ю.С., Рябко А.А., Старцева А.В., Шемухин А.А. Санкт-Петербург, 2021. С. 173-200.
7. Моделирование агрегации металлических наночастиц. Никонова В.А., Реутов Ю.С. Наука настоящего и будущего. 2021. Т. 1. С. 145-149.
8. Fully inkjet-printed two-dimensional material field-effect heterojunctions for wearable and textile electronics // T. Carey, S. Cacovich, G. Divitini, J. Ren, A. Mansouri, J. M. Kim, C. Wang, C. Ducati, R. Sordan, F. Torrisi // Nature Communications. 2017.
9. Flexible, Printed OLED Displays 2020-2030: Forecasts, Markets, Technologies. <https://www.idtechex.com/en/research-report/flexible-printed-oled-displays-2020-2030-forecasts-markets-technologies/693>
10. Learn Display 82. Polymer OLED. <https://global.samsungdisplay.com/31084>
11. Samsung Display developed a 18.2" 350 nits ink-jet printed OLED panel. <https://www.oled-info.com/samsung-display-developed-182-350-nits-ink-jet-printed-oled-panel>
12. Гибкая печатная конформная электроника. Отечественные компетенции и электронные компоненты. Лучинин В.В., Бохов О.С., Афанасьев П.В., Мандрик И.В., Старцев В.А., Смирнов А.В., Никонова В.А. Наноиндустрия. 2019. Т. 12. № 6 (92). С. 342-351.
13. Конформно интегрируемая электронная компонентная база гибкой печатной электроники для интернета людей. Лучинин В., Бохов О., Мандрик И., Старцев В., Смирнов А., Афанасьев П., Аньчков М., Пудова А., Никонова В., Шевченко С. Электроника: Наука, технология, бизнес. 2020. № 5 (196). С. 82-89.
14. Super InkJet technology machine development for additive 3d manufacturing. Oleg Bochov, Petr Afanasev, Marcel Grooten, Henk van Broekhuizen, Viktor Startsev, Ivan Mandrik, Veronika Nikonova, Artem Smirnov / International scientific journal "Industry 4.0". Year IV, Issue 4, p.p. 175–178 (2019).

## РАСШИРЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ЗОНДА

Новиков И.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Существуют различные способы расширения функциональных возможностей атомно-силовой микроскопии (АСМ), включающие контактный, полуконтактный, бесконтактный режимы сканирования. Наиболее эффективный – модернизация и модификация свойств зондового датчика атомно-силового микроскопа, открывающий возможности создания фундаментально новых методик сканирования, а также усиление уже существующих.

*Ключевые слова:* АСМ, СЗМ, зонд, кантилевер, модификация, функционализация

Классический метод модификации зондовых датчиков – использование проводящего покрытия, за счет чего становится возможным проводить анализ относительного распределения поверхностного сопротивления (сканирующая микроскопия сопротивления растекания). С помощью этих же зондов реализуется модификация поверхности посредством протекающего через нее электрического тока [1]. Зонды, имеющие магниточувствительное покрытие, среди которых могут быть как чистые металлы (Fe, Ni, Co), так и различные сплавы (NiFe, CoPt, Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>), проявляющие ферромагнитные свойства, позволяют проводить анализ распределения приповерхностных магнитных полей [2]. Исследования электростатических полей у поверхности образца проводятся с помощью проводящих зондов, обладающих диэлектрическим покрытием. Если острие зондового датчика изготовлено из высокопрочного материала, например алмазоподобного покрытия, то такой чип возможно использовать для наноиндентирования, то есть измерение параметров упругости образца методом вдавливания острия в поверхность. Другое возможное применение такого датчика – силовая литография поверхности (управляемое изменение геометрических размеров или разрушение структуры материала для придания поверхности образца необходимой формы). Химическая модификация зондового датчика открывает возможности картографирования распределения адгезионных сил. Кроме того, на острие зонда можно сформировать различные активные элементы. Так, например, зондовый датчик-болومتر применяется для детектирования фазовых переходов в полимерах, микрокалориметрии, исследования приповерхностных тепловых полей и теплопроводности [3, 4].

Набирает популярность методика модификации зондового датчика, позволяющая управлять его функциональными параметрами. В качестве примера рассматривается модифицированный полианилином зонд [5]. Преимуществом полианилина является то, что его электропроводность возможно контролируемо изменять в достаточно широком диапазоне значений от  $10^{-10}$  См/см до 10 См/см. Таким образом, использовать один и тот же зонд становится возможно как в проводящих методиках (сканирующая микроскопия сопротивления растекания, Кельвин-зонд), так и в тех, где измерения основаны на диэлектрических свойствах зонда (емкостная микроскопия, исследование электростатических полей). Для того, чтобы перевести зонд из непроводящего состояния в проводящее, достаточно выдержать его над парами соляной кислоты, а чтобы вернуться к предыдущему режиму – выдержать в парах аммиака.

Токопроводящие измерения имеют существенное ограничение по максимальному значению прикладываемой разности потенциалов. Связано это с тем, что при превышении порогового значения протекающего через зонд электрического тока происходят окисление и деградация проводящего покрытия. В силу того, что типичный радиус закругления зонда имеет размеры порядка десятков нм, даже малые токи способны привести к разогреву и последующему окислению поверхности острия. Для решения данной проблемы была предложена методика измерений с использованием жидких зондов на основе эвтектической композиции индий-галлий.

Согласно предлагаемой технологии [6], готовый к использованию зонд представляет собой нитевидную каплю из эвтектической композиции индий-галлий, вытянутую вдоль одной или нескольких металлических нитей. Металлические нити при этом закрепляются на конце проводящей консоли. Такой зондовый датчик может быть полезен для исследования устройств гибкой электроники или тонких пленок, сканирование которых классическим зондом затруднено из-за риска разрушения структуры.

Кроме того, с помощью жидкого зонда на основе эвтектической композиции галлий-индий в [7-9] исследовались возможности модифицирования поверхности с помощью проходящего через зонд электрического тока. Было отмечено, что подаваемое переменное напряжение в диапазоне 20 – 300 В не ухудшает проводящих свойств жидкого зонда. Использование переменного напряжения, подаваемого на зонд, вызывало осцилляции нитевидной части жидкой эвтектической композиции, из-за чего на поверхности удалось сформировать спиралевидные фрактальные структуры диаметром до 1 мм. Сообщается, что такие структуры могут быть применимы в качестве элементов новых накопительных устройств для гибких портативных солнечных элементов.

Анализируя современные достижения в области модификации зондовых датчиков для атомно-силовой микроскопии, были отмечены тенденции к созданию зондов, обладающих покрытиями, свойства которых можно менять по желанию оператора. Кроме того, все еще остается потребность в увеличении среднестатистического срока службы кантилеверов без ущерба чувствительности изучаемых свойств и непреднамеренной деформации образца.

### Список литературы

1. Мошников В. А., Федотов А. А., Румянцева А. И. Методы сканирующей зондовой микроскопии в микро- и нанoeлектронике: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003. – 84 с.
2. В. Л. Миронов. Магнитно-резонансная силовая микроскопия ферромагнитных наноструктур: Учеб. пособие для студентов и аспирантов физических специальностей университетов. Н. Новгород, 2016. – 42 с.
3. Мошников В.А., Спивак Ю.М., Алексеев П.А., Пермяков Н.В. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014.
4. Li M.-H., Gianchandani Y. B. Applications of a low contact force polyimide shank bolometer probe for chemical and biological diagnostics // *Sensors and Actuators A*. – 2003. – № 104. – P. 236–245.
5. Новые возможности зондов атомно-силовой микроскопии при функционализации полианилином / Пермяков Н. В., Спивак Ю. М., Мошников В. А., Шишов М.А., Сапурина И.Ю. // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. – 2018. – Т. 60. – № 3. – С. 262–272.
6. Пат. 2654385 Российская Федерация, МПК G01Q 60/00, G01Q 70/16, B82Y 35/00. Измерительный зонд и способ его изготовления / Бородзюля В.Ф., Мошников В.А., Пермяков Н.В.; заявитель и патентообладатель: Бородзюля В.Ф., Мошников В.А., Пермяков Н.В. – № 2017114837; заявл. 26.04.2017; опубл. 17.05.2018, Бюл. № 14. – 9 с.
7. Исследование явлений, возникающих при формировании фрактальных микроструктур в слоях поликарбоната, полиметилметакрилата, оксида индия–олова, оксида цинка / А. А. Бобков, В. Ф. Бородзюля, И. А. Ламкин, И. И. Михайлов, В. А. Мошников, А. В. Соломонов, С. А. Тарасов // *Физика и химия стекла*. – 2019. Т. – 45. – № 3. – С. 288–297.

8. Thin-film fractal nanostructures formed by electrical breakdown. / P. O. Tadtaev, A. A. Bobkov, V. F. Boro-dzyulya, I.A. Lamkin, I.I. Mihailov, V.A. Moshnikov, N.V. Permyakov, A.V. Solomonov, N.T. Sudar, S.A. Tarasov // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – №929. – 2017. – P. 6.

9. Формирование тонкопленочных фрактальных микро- и наноструктур методом электрического разряда / Тарасов С.А., Бобков А.А., Борозюля В.Ф., Ламкин И.А., Михайлов И.А., Мошников В.А., Пермяков Н.В., Соломонов А.В., Сударь Н.Т. // Наука и образование: технология успеха. Сборник докладов международной научной конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2016. – С. 84-92.

## ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК АЛМАЗА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА

НЭТУ М.Л., РОМАНОВ А.А., АФАНАСЬЕВ А.В.

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) СПбГЭТУ

**Аннотация.** Данная статья посвящена подготовкой поверхности монокристаллических подложек алмаза для процессов эпитаксиального роста с применением плазмохимической обработки алмазной подложки на вакуумном технологическом оборудовании 08ПХТ-75 (УРМ-75)

*Ключевые слова:* алмаз, эпитаксиальный рост, подложки

Алмаз представляет собой кристаллическую форму углерода. Каждый атом углерода в алмазе имеет  $sp^3$ -гибридизацию, образуя четыре одинаковых химических связи с другими атомами углерода в кристаллической решетке. Решетка алмаза имеет кубическую форму, и каждый угол куба соответствует одному атому углерода. Атомы углерода в алмазе расположены очень плотно друг к другу, и связи между ними являются ковалентными и очень прочными, что обуславливает высокую твердость алмаза.[1]

Подложки из алмаза используются в различных областях, таких как электроника, оптика, высокотемпературные приложения и другие. Однако, для обеспечения качественного эпитаксиального роста, необходимо правильно подготовить поверхность подложки. В этой статье мы рассмотрим, как подготовить поверхность монокристаллических подложек алмаза для процессов эпитаксиального роста. Подготовка подложки к эпитаксиальному росту включает в себя обработку ее поверхности, чтобы убрать любые примеси и дефекты, которые могут повлиять на качество эпитаксиальной пленки. Типичные методы подготовки подложки включают механическую полировку, электролитическую полировку, химическое травление, а также термическую очистку.[2]

### Подготовка образцов и методика эксперимента

Экспериментальные образцы монокристаллического алмаза представляют из себя прямоугольные пластины размером от  $4 \times 4$  толщиной 0,5 мм.



Рис. 1. Фотография подложки из монокристаллического алмаза в цанговом держателе.

Эксперименты по травлению производились на ростовой стороне подложки. Так как загрязнения и пыль на поверхности подложек могут приводить к непоправимым дефектам на всех этапах подготовки экспериментальных образцов, к чистоте подложек предъявлялись строгие требования.

Для достижения достаточной чистоты подложек применялась многоступенчатая отмывка.

Алмаз отличается от других полупроводниковых материалов химической стойкостью и не реагирует с большинством моющих сред, поэтому очистка алмазных подложек состоит из следующих этапов:

- Удаление следов клея после полировки (при необходимости) кипячением в воде в течение несколько минут
- Промывка дистиллированной водой;

### **Обработка в кислородной плазме**

Обработка в кислородной плазме - это процесс, который используется для очистки поверхностей и модификации свойств материалов. Кислородная плазма - это смесь газа, содержащая кислород, которая ионизируется для создания плазмы, обладающей свойствами, которые могут использоваться для обработки поверхности материалов.

Процесс обработки в кислородной плазме обычно проводится в вакуумной камере как видно на картинке ниже, где газовая смесь с кислородом поставляется в камеру и ионизируется с помощью электрического разряда. Это приводит к образованию плазмы, которая может взаимодействовать с поверхностью материала в камере.



*Рис. 2. Фотография процесса плазменной обработки поверхности подложки.*

Кислородная плазма в данном случае используется для удаления загрязнений, например, органических остатков или дополнительного материала, который мог остаться после процесса производства. Она также может использоваться для создания функциональных групп на поверхности материала, что позволяет улучшить его адгезию, водоотталкивающие свойства и другие свойства.

Один из основных способов обработки алмаза в кислородной плазме - это процесс окисления. Во время этого процесса атомы кислорода в плазме реагируют с поверхностью алмаза и образуют оксидный слой. Этот слой может использоваться для улучшения адгезии алмаза к другим материалам или для создания определенных свойств поверхности, например, улучшения гидрофильности.

Обработка в кислородной плазме может привести к изменению морфологии поверхности материала. Например, на поверхности материала могут образоваться микро- или наноструктуры, которые могут улучшить его механические свойства, повысить адгезию или создать другие функциональные свойства.

Общим выводом исследований морфологии не обработанной поверхности алмаза является то, что поверхность алмаза имеет рельефную структуру с микронапльвами, каналами и выступами, которые могут оказывать влияние на его свойства и возможности обработки. Эти результаты могут быть полезны при разработке методов обработки алмаза и оптимизации его свойств для конкретных приложений.

Одним из методов исследования морфологии поверхности после обработки в кислородной плазме является атомно-силовая микроскопия (AFM). Этот метод позволяет получить высококачественные изображения поверхности материала с высоким разрешением как показано на рисунке ниже. С помощью AFM можно определить размер и форму микро- или наноструктур на поверхности, а также выявить другие изменения, которые могли произойти в результате обработки в кислородной плазме.

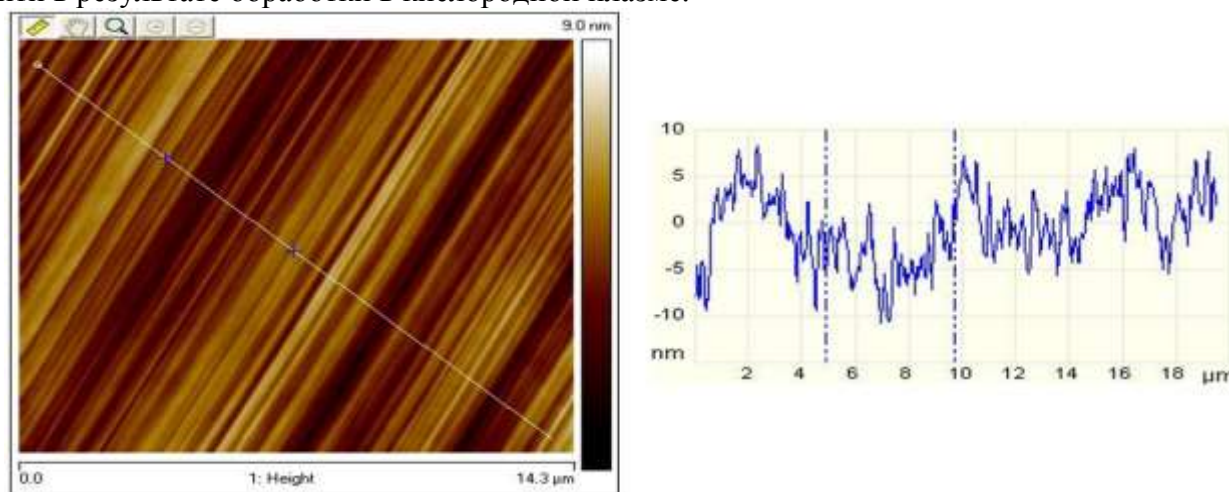


Рис 3. Изображения полученные при помощи атомно-силовой микроскопии поверхности не обработанной поверхности подложки.

а) морфология поверхности, б) профилограмма поверхности.[3]

На представленных изображениях видны продольные неравномерности рельефа поверхности, которые остаются после механической обработки (полировки) алмазных подложек.

#### **Результаты исследования морфологии не обработанной поверхности**

Результаты исследования морфологии не обработанной поверхности материала могут также быть важным инструментом для понимания его свойств и возможностей его обработки.

Например, наличие дефектов, включая микротрещины, напряжения, дислокации, включения и другие дефекты, может оказать влияние на механические свойства материала, такие как его прочность, твердость и устойчивость к износу.

Также исследование не обработанной поверхности материала может быть важным шагом при разработке методов обработки материала, так как это позволяет более точно определить стартовую точку перед началом обработки и сравнить свойства материала до и после обработки.

#### **Обработка целевой поверхности плазмохимическим методом.**

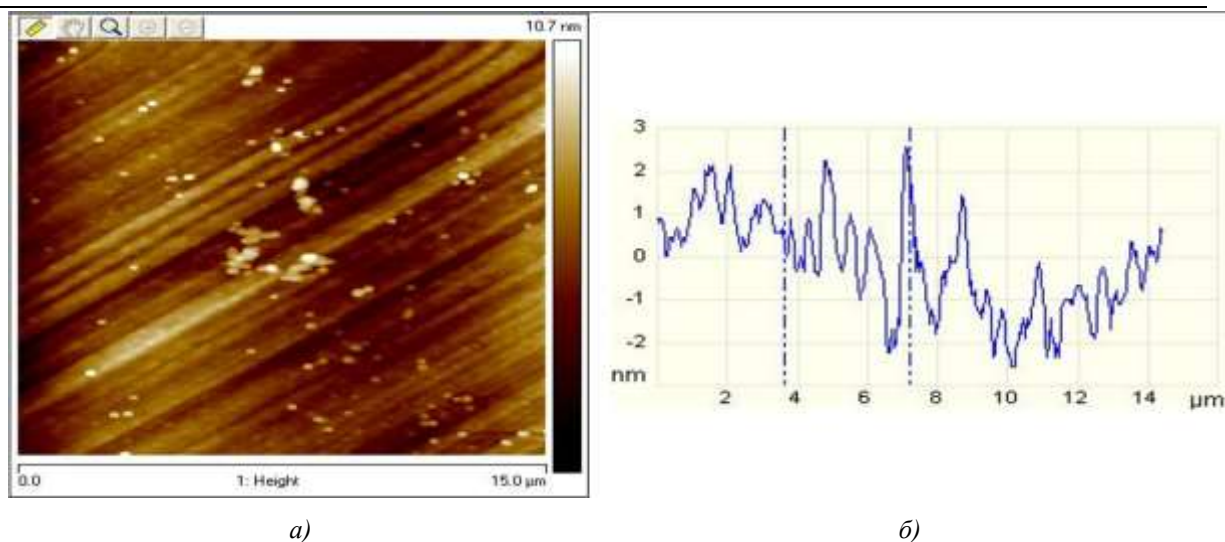


Рис 4. Изображения полученные при помощи атомно-силовой микроскопии Поверхности после плазменной обработки поверхности подложки. а) морфология поверхности, б) профилограмма поверхности.[3]

### Результаты исследования морфологии обработанной поверхности

Анализ данных о морфологии поверхности полученных методом атомно-силовой микроскопии показывает эффективность применения метода кислород-плазменной обработки поверхности подложки алмаза. На представленном изображении видно заметное уменьшение высоты рельефа поверхности, что и является целью обработки поверхности для достижения еpi-ready качества.

Результаты исследования морфологии обработанной поверхности после обработки в кислородной плазме зависят от ряда факторов, включая время и режим обработки, концентрацию кислорода и других газов в смеси, а также тип материала, который обрабатывается. Однако, некоторые общие результаты можно описать

В целом, результаты исследования морфологии обработанной поверхности в кислородной плазме могут быть важным инструментом для понимания изменений, которые происходят на поверхности материала в результате обработки в плазме. Это позволяет лучше понимать свойства материалов и использовать их в более эффективных приложениях.

### Заключение

В целом, подготовка поверхности монокристаллических подложек алмаза для процессов эпитаксиального роста является сложным процессом, который требует множества шагов и специального оборудования. Однако, правильная подготовка поверхности подложки является ключевым фактором для обеспечения высококачественного эпитаксиального роста кристалла на поверхности подложки. Различные методы обработки поверхности могут быть использованы для улучшения качества эпитаксиального роста кристалла, включая механическую обработку, полировку, очистку поверхности и обработку поверхности кислородом. Дополнительные методы, такие как химическая функционализация поверхности и оптимизация электронного состояния поверхности, могут также быть использованы для улучшения процесса эпитаксиального роста.

### Список литературы

1. Алмаз в электронной технике, под ред. В.Б. Кваскова (М., Энергоатомиздат, 1990)
2. <https://portal.tpu.ru/SHARED/p/PANIN/learning/Metals/Tab1/Lecture14.pdf>
- 3 В.В. Трушлякова к.т.н

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕЗИСТИВНЫХ СЛОЕВ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

ОРЕХОВ А.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В данной статье представлен теоретический обзор используемой экспериментальной установки, фоторезистивных материалов и методов сканирующей зондовой микроскопии. Получены результаты исследования рельефа, зависимости развития поверхностного слоя от электропроводных свойств выбранного образца. Построены локальные ВАХ и силовые кривые. На основе полученных данных была проведена попытка установления состава запатентованного фоторезистивного слоя иностранного фоторезистора и способа его нанесения.

*Ключевые слова:* фоторезистивные слои, фоторезисторы, АСМ, кантиливер,  $DfL(z)$ ,  $MAG(z)$ , микроскопия сопротивления растекания, контактный и полуконтактный метод СЗМ.

Ключевым элементом в технологии производства фоторезисторов является нанесение фоторезистивного слоя. Именно этот слой и его физико–химические свойства в большей степени определяют технические характеристики будущего устройства. Наличие общего неизменного элемента у многих фоторезисторов, а именно – фоторезистивного слоя, позволяет выбрать его в качестве объекта исследования. Полученные же в ходе экспериментов результаты, с учетом погрешности, в целом, при необходимости, можно будет перенести и на другие образцы фоторезисторов.

Фоторезистивный слой – слой полупроводникового материала, чувствительный к электромагнитному излучению, с шириной запрещенной зоны, оптимальной для поставленной задачи, определяемой требуемым для будущего изделия спектральным диапазоном.

В основе работы приборов, сформированных с наличием фоторезистивного слоя, лежит явление фотопроводимости, которое собой являет увеличение электропроводности полупроводника под воздействием оптического излучения. Подразделяют собственную и примесную фотопроводимость, и, исходя из этого, фоторезисторы, исследуемые в данной работе, могут быть собственными или примесными [1].

Фоторезистивный слой чаще всего это пленка, которая состоит из поликристаллического вещества, толщиной от 0,4 до 2 мкм. Зерна или же кристаллиты могут достигать размеров от долей микрона до 2–3 микрометров. Степень связи пленки, находящейся на диэлектрической подложке, с кристаллами слоя меняется в зависимости от способа формирования слоя. Анализируя способ формирования слоя, можно заранее сделать выводы об его относительной однородности [2].

Описываемые фоточувствительные слои халькогенидов свинца являют собой сложную гетерофазную систему. Образование различных оксидных фаз на поверхности зерен и в межзеренных границах зависит не только от условий окисления, но и от величины отклонения от стехиометрии состава исходного слоя халькогенида свинца. Это отклонение влияет на тип и концентрацию носителей заряда в слоях, и, помимо этого, способно оказывать влияние на состав оксидных фаз, которые обладают различной шириной запрещенной зоны [3].

Фоторезисторы на основе поликристаллических пленок PbS и PbSe применяются в качестве фотоприемников ближнего и среднего инфракрасного диапазона (1–5 мкм). На производствах данные фоторезисторы используются в системах дистанционного контроля температуры, к примеру, в управлении технологическими процессами, которые происходят



при температурах в 400–1000 К. Помимо вышеперечисленного данные фоторезисторы применяются в аппаратуре для научных исследований, в частности в спектроскопии.

Размеры фоточувствительных площадок колеблются от размеров в несколько десятков мкм<sup>2</sup> до нескольких мм<sup>2</sup>, но это в свою очередь зависит от назначения детектора. Детекторы с малой чувствительной площадкой будут использоваться в быстродействующих оптических системах, а с большой, в свою очередь, в высокочувствительных системах.

С уходом иностранных производителей из России, всё острее стоит вопрос поиска новых деталей на замену нынешним, которые в силу многих факторов, имеют ограниченное время работы в устройстве, после которого они приходят в негодность. Данная работа в свою очередь, наличием определенных экспериментальных результатов, может помочь в будущем в определении дефектов фоторезистивного слоя, установлении и подтверждении его характеристик и проводящих свойств.

Для проведения исследований фоторезистивного слоя, то есть получения информации о его рельефе и его свойствах, используется контактная атомно–силовая микроскопия.

Были получены множественные сканы рельефа отобранных образцов фоторезистивных слоев. На их основе были сделаны предположения о схожести или отличии выбранных фоторезистивных слоев. Это в свою очередь, при наличии сходств, как, к примеру в случае со структурой рельефа исследуемого слоя фоторезисторов MLG5516 и VT90N2, открывает путь к возможности их взаимной замены. С помощью сторонних программ была произведена обработка зафиксированных ВАХ фоторезисторов. Отмечено влияние дефектов и нарушений структуры на проводящие свойства.

Как итог, были даны предположения о составе материала фоторезистивного слоя иностранного фоторезистора VT90N2. Это CdS, который был, вероятно, нанесен методом пульверизации с последующим пиролизом на подложку, имевшую низкую температуру ( $\leq 400$  °C) [4]. На основе анализа полученных ВАХ, подтверждены заявленные характеристики отклика на разные уровни света.

### Список литературы

1. Войцеховский А.В., Ижнин И.И., Савчин В.П., Вакив Н.М. Физические основы полупроводниковой фотоэлектроники. – Томск: Издательский дом томского государственного университета, 2013. – 560 с.
2. Мирошников Б.Н. Методы управления фотоэлектрическими параметрами фоторезисторов на основе PbS для импульсных оптикоэлектронных систем: дис. канд. технических наук наук: 01.04.10. – М., 2016. – 206 с.
3. Сливак Ю.М., Мошников В.А. Особенности строения фоточувствительных поликристаллических слоев сетчатого типа на основе PbCdSe // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – №1. – С. 97–102.
4. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы: Пер. с англ. с сокращениями. – М.: Мир, 1986. – 435 с.

## ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И СПОСОБЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ДЕФЕКТОВ ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ

Пименов И.Е., Купцов А.Д., Сидорова С.В.

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследований травления металлов методом ионно-плазменной обработки. Приведены результаты изготовления экспериментальных образцов частотных фильтров, полученных с использованием ионного травления. Приведены результаты исследования геометрических параметров полученной топологии.

*Ключевые слова:* вакуумные технологии, ионно-плазменные технологии, ионное травление, формирование топологии

## **Введение**

Скачок в развитии микроэлектроники и удешевление технологий изготовления привели к тому, что без нее не обходится ни одна сфера жизни. Промышленность, медицина, транспорт и даже бытовые приборы, все они укомплектованы рядом микроэлектронных систем. Но каждая из сфер использует информацию и нуждается в обмене ею с другими устройствами. Поэтому системы связи являются необходимыми во всех сферах применения микроэлектроники [1, 2].

Одновременная передача информации по нескольким каналам требует от приемопередающего оборудования наличия комплекта фильтров. Таким образом, увеличение количества каналов связи приводит к укрупнению и усложнению конструкции базовых станций. Поэтому важной задачей становится миниатюризация и удешевление элементов систем передачи информации посредством радиоволн [3–5].

Технология изготовления микроэлектронных компонентов с применением ионно-плазменной обработки позволит уменьшить габаритные размеры в 2–4 раза по сравнению с аналогами, а также даст возможность формировать несколько элементов радиочастотного тракта на одной подложке за один цикл, что снизит стоимость изготовления и потери уровня сигнала. Ключевым аспектом при изготовлении является сохранение геометрических размеров топологии при травлении слоя проводника [6].

Целью данной работы является исследование процесса ионно-плазменного травления в вакууме слоев металлов и причины возникновения дефектов.

## **Анализ и выбор способа травления**

Наиболее распространенным методом травления является жидкостное травление. Данный метод является достаточно простым. Подложка помещается непосредственно в ёмкость с раствором травящего вещества или раствор подается на поверхность подложки через сопла под давлением.

Однако данный метод имеет ряд недостатков. Для травления каждого материала требуется подбор индивидуального травящего вещества, а также его концентрации. Так же травитель может вступать в реакцию с материалом подложки, что требует дополнительного внимания при подборе режимов.

Главной проблемой при жидкостном травлении является возникновение бокового подтравы, искажающего геометрию топологии, что оказывает существенное влияние на ее характеристики. Это явление вызвано всенаправленной скоростью жидкостного травления, то есть, травление происходит не только в направлении нормали к поверхности подложки, но и под фоторезистивным шаблоном.

Решить проблемы, возникающие при жидкостном травлении призвано ионно-плазменное травление. В отличие от жидкостного метода, травление происходит посредством выбивания частиц с поверхности подложки под действием направленно летящих ионов. Отсутствие химического процесса при травлении позволяет одновременно травить разнородные материалы. Однако для ускорения процесса травления особо стойких покрытий можно использовать реактивное ионно-плазменное травление. Ионный пучок направлен по нормали к поверхности подложки, что позволяет травить в одном направлении для избежания бокового подтравы. Проведение процесса в среде вакуума с инертным рабочим газом позволяет не загрязнять поверхностные слои металлизации.

Для проверки преимуществ ионного процесса травления были проведены эксперименты по формированию топологии микрополоскового фильтра частот. На очищенных подложках методом магнетронного распыления был сформирован слой меди

толщиной порядка 1 мкм. Методом фотолитографии был сформирован фотошаблон, повторяющий геометрию топологии. На первой подложке травление проводилось жидкостным методом в 2 %-ом растворе NaOH при температуре 50 °С в течение 120 секунд (рис.1, а). Вторая подложка была обработана методом ионно-плазменного травления при давлении 0,07 Па, токе на источнике питания 30 мА и напряжении 1,8 кВ, в рабочей среде аргона потоком 2 ссст, в течение 2 часов (рис.1, б).

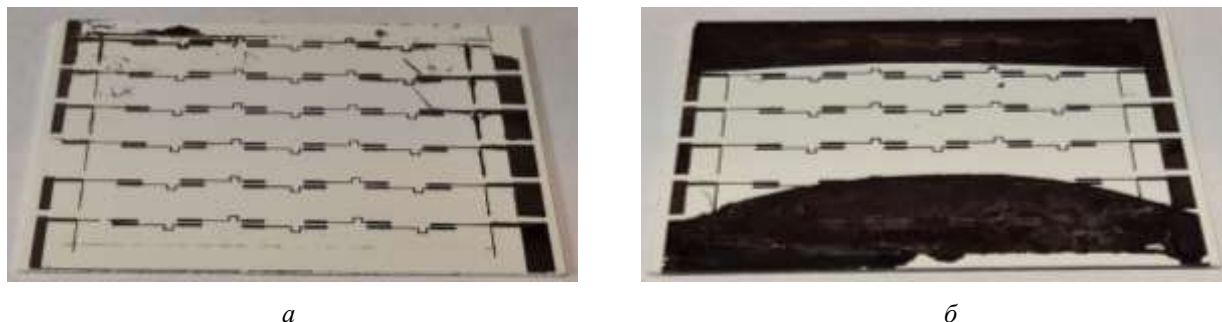


Рис.1. Результат формирования топологии после жидкостного (а) и ионно-плазменного (б) травления

На рис.1 видно, что при жидкостном травлении сильно искажается рисунок топологии, что является недопустимым при изготовлении элементов радиочастотных трактов. На образце, полученном ионным травлением, отсутствуют искажения геометрии. Для подтверждения соответствия размеров полученной топологии заданным, было проведено измерение элементов фильтра на профилемере. По результатам измерений отклонение размеров не более чем на 10 %, что удовлетворяет требованиям для лабораторного образца.

### Основные дефекты травления и способы их устранения

Процесс ионного травления очень требователен к выбору параметров травления: току, напряжению, потоку рабочего газа, остаточному давлению, положению подложки и другим факторам. При проведении базовых экспериментов для определения необходимых параметров технологического процесса были выявлены дефекты и причины их появления.

Пучок ионного источника имеет ограниченные размеры, поэтому для обработки большей площади требуется перемещать подложку над источником ионов. Так же требуется, чтобы время взаимодействия ионного пучка на краях было таким же, как и в центре подложки. Иначе травление на краях подложки будет происходить менее интенсивно. На рис. 2 приведен пример подложки, на которой происходило неравномерное стравливание меди из-за неправильно заданного диапазона перемещения подложки. Для равномерного процесса стравливания рекомендован режим перемещения с полным выходом плазменного пучка за пределы подложки в крайних положениях.



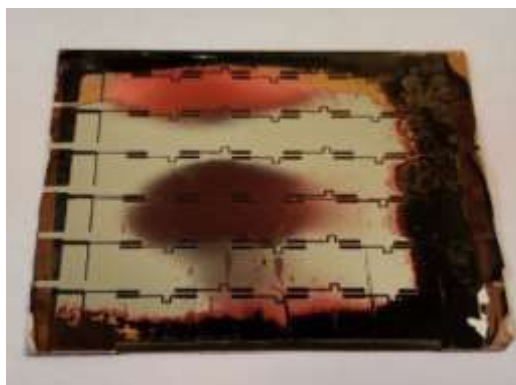
*Рис.2. Образец с неполной областью травления*

Не менее важным параметром при травлении является температура подложки. При сильном нагреве подложки (более 100°C) может деформироваться фоторезистивная маска или отслаиваться проводящий слой, так как коэффициент термического расширения материала подложки и материала проводящего слоя отличаются на несколько порядков. На рис. 3 представлен образец, на котором из-за перегрева начал вспучиваться фоторезист. Для устранения возможности вспучивания фоторезиста рекомендуется проводить ионное травление итерационно, обеспечивая возможность остывания образца. Непрерывное воздействие плазменным разрядом в течении 30 минут с током разряда 30 мА и напряжением 2,2 кВ приводит к дефектообразованию, для избежания появления брака необходимо каждые 10 минут прерывать травление на 3-5 минут для остывания образца. Также для лучшего охлаждения необходимо обеспечить плотный контакт подложки с плоскостью подложкодержателя.



*Рис.3. Образец с вспучившимся слоем фоторезиста*

Плотность ионного тока пучка определяет скорость травления материала. Поэтому неравномерность плотности тока будет приводить к неравномерной скорости травления разных областях плазменного пучка. На фокусировку пучка влияет магнитная система источника ионов, характеристики блока питания и поток рабочего газа. На рис. 4 показана подложка, ионную обработку которой проводили несфокусированным плазменным пучком, что привело к появлению областей не протравки. Для устранения областей непротравки рекомендуется обеспечить фокусировку ионного пучка путем регулирования потока рабочего газа с шагом 0,1 сссм. Посредством визуального контроля за пучком плазмы и областями травления на опытных образцах производится определение зоны фокусировки пучка.



*Рис.4. Образец с областями не протравы*

### **Заключение**

Проведенный анализ показал, что планарные технологии с применением методов ионно-плазменной обработки позволяют решить задачу миниатюризации и уплотнения компонентов микроэлектроники.

Применение ионного травления позволило получить неискаженные геометрические параметры топологии, в отличие от жидкостных методов травления, при которых неизбежно появление бокового подтравы. Исследования структуры на профилемере показали, что отклонения толщины от заданных по итогам моделирования значений составляют менее 5 %, отклонения геометрических параметров менее 10%, что является допустимым для экспериментальных образцов.

Проведенный анализ позволил выявить факторы, приводящие к появлению дефектов при формировании топологии. Предложены режимы ионной обработки для устранения дефектов.

В дальнейшем планируется проведение экспериментов по получению образцов фильтров частот с применением установленных технологических режимов, не приводящих к появлению брака.

### **Список литературы**

1. Беляев Б. А., Ходенков С. А., Шабанов В. Ф. Исследование частотно-селективных устройств, построенных на основе микрополоскового двумерного фотонного кристалла // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук", 2016. – Т. 467. – №. 4. – С. 400-400.
2. Элементы СВЧ-цепей // ([https://wl.unn.ru/study/courses/EIDyn\\_G&M/PDF/Part3.pdf](https://wl.unn.ru/study/courses/EIDyn_G&M/PDF/Part3.pdf)) Просмотрено: 21.12.2021.
3. Фильтры СВЧ: [электронный ресурс]. URL: <https://www.radiolab.ru/forcable/filters.htm> (Дата обращения: 25.03.2022).
4. Разработка СВЧ-фильтра на дискретных элементах и микрополоскового СВЧ-фильтра – Руководство с демонстрационными примерами: [электронный ресурс]. URL: <https://www.keysight.com/ru/ru/assets/7018-05293/technical-overviews/5992-1624.pdf>
5. А. А. Данилин. Методические указания к выполнению лабораторной работы по дисциплине “Измерения на СВЧ”. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021. 26 с.
6. Фильтры ВЧ/СВЧ и устройства на их основе. Каталог продукции: [электронный ресурс]. URL: [http://filin-rf.ru/content/brochure/radiocomp\\_filters\\_catalog.pdf](http://filin-rf.ru/content/brochure/radiocomp_filters_catalog.pdf) (Дата обращения: 25.04.2022).

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

ПОЗДЕЕВ С. Д.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)»*

**Аннотация.** Пористый анодный оксид алюминия является востребованным наноматериалом по той причине, что его пористой структурой можно управлять с помощью условий анодирования таких как дефектность пленки, химический состав электролита, напряжение, время и ток анодирования. Таким образом можно регулировать упорядоченность, пористость, диаметр и глубину пор. Оксид алюминия является одним из наиболее подходящих материалов для использования в качестве носителя для катализатора. Способы получения оксида алюминия позволяют придать его поверхности развитую пористую морфологию, что увеличивает каталитическую активность. В настоящее время важную роль играет разработка отечественных аналогов катализаторов с точки зрения импортозамещения. Благодаря своим качествам, оксид алюминия является универсальным материалом в процессах катализа.

*Ключевые слова:* пористый оксид алюминия, анодирование, катализатор,

В настоящее время продукты нефтепереработки используются во многих сферах жизни человека: от энергообеспечения до производства медикаментов. Процесс нефтепереработки очень сложен, требует развития знаний каталитической химии. Примерно 40 % от всех катализаторов применяется в нефтепереработке. Почти все процессы в нефтехимии (около 90%) проходит с участием катализаторов.

В то же время в России по данным 2015 года [1], доля катализаторов российского производства в структуре отечественного потребления составляет лишь 31%. При этом в некоторых отраслях используются исключительно иностранные продукты. При введении санкций на них еще более актуальной задачей является рассмотрение особенностей использования отечественных катализаторов в нефтехимии, в частности катализаторов на основе активного оксида алюминия.

Синтез нановолокон и нанотрубок из оксида алюминия, а также изучение их свойств представляют большой интерес, так как в этом случае образуется поверхность с большой реакционной площадью, что делает такие нановолокна пригодными для использования в качестве катализаторов, подложек катализаторов и абсорбентов [2].

Катализ – увеличение скорости химических реакций или возбуждение их в присутствии катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав при окончании каталитического акта [3].

Катализатор вступает в такое взаимодействие не однократно, а на протяжении длительного времени. В результате взаимодействия образуются продукты реакции, которых, по массе, может быть в тысячи раз больше самого катализатора. Теоретическое описание катализа подразумевает описание процессов на ионном и молекулярном уровнях, в частности кинетику реакций катализа. Если процессы катализа рассматриваются применительно к производственной практике, то используют термин «промышленный катализ».

В промышленном катализе особое внимание, помимо химической реакции, отводится диффузным процессам, а именно стадиям подвода реагентов в зону реакции и отвода продуктов реакции.

Развитая нанопористая структура необходима практически во всех каталитических процессах. Пористый анодный оксид алюминия представляет особый интерес, поскольку путем регулирования состава и пористой структуры в процессе получения можно придать ему необходимые функциональные свойства.

Получение пористого оксида алюминия методом анодирования позволяет получать образцы в широком диапазоне электрических и механических свойств, зависящих от условий анодирования.

Анодирование – это получение оксидов на поверхности металлов и полупроводников в кислородосодержащих средах при анодной поляризации. Основное назначение получаемых оксидов – это защита материала от коррозии, упрочнение поверхности или декоративная отделка, так как изменяются поверхностные свойства анодируемого вещества, такие как твердость, электрическое сопротивление, термо- и износостойкость, а также его каталитическая активность [4].

Условия анодирования, такие как ток и напряжение процесса, химический состав электролита, длительность и наличие дефектов пленки позволяют регулировать пористость полученного образца, глубину и диаметр пор.

Свойства оксидных пленок (удельное сопротивление, диэлектрическая прочность, диэлектрическая проницаемость) зависят от природы электролита, его концентрации, температуры и плотности анодного тока. Известно, что анодирование алюминия в кислых электролитах может происходить с разной скоростью, эффективностью и стабильностью, которые обычно зависят от природы электролита, его концентрации и плотности анодного тока [5].

Специфичность пористого слоя оксида алюминия уже долгое время вызывает научный интерес. Ученые обращали на нее внимание на протяжении многих десятилетий и, тем самым, определили его современное применение.

Анодированный алюминий широко используется в производстве наноматериалов. Самоорганизующийся анодный пористый алюминий, полученный путем анодирования, может быть представлен в виде замкнутого массива, ячейки которого имеют гексагональную форму. Каждая такая ячейка содержит пору в центре (рисунок 1) [6].

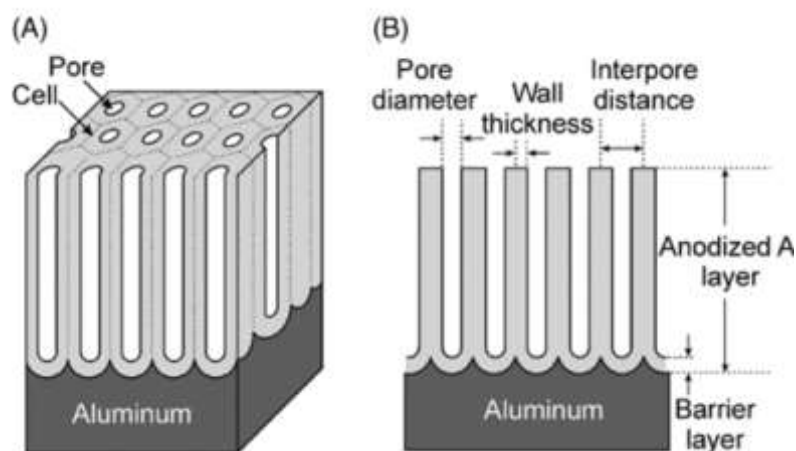


Рисунок 1. Идеализированная структура анодного пористого оксида алюминия (А) и вид поперечного сечения анодированного слоя (Б).

Подобные высокоорганизованные структуры часто обладают определенными характеристиками:

- Диаметр пор
- Толщина барьерного слоя
- Диаметр ячейки
- Толщина стенки

Возникающие поры имеют узкое распределение по размерам и высокую упорядоченность. Равномерный диаметр пор варьируется от нескольких нанометров до сотен нанометров, в зависимости от условий анодирования [7].

Главная характеристика ПАОА, делающая эту наноструктуру одной из наиболее желаемых – это высокая плотность пор с высоким соотношением сторон, поскольку глубина тонких параллельных каналов может превышать даже 100 нм.

Активный оксид алюминия является одним из наиболее подходящих материалов для использования его в качестве носителя катализатора [8].

Способы получения оксида алюминия позволяют придать его поверхности развитую пористую морфологию, что увеличивает активность катализатора. На него легко наносить катализаторы методом пропитки и соосаждения, так как оксид алюминия обладает хорошей смачиваемостью.

Благодаря амфотерности оксида можно осаждать на нем различные частицы. В кислой среде на поверхности оксида алюминия накапливается положительный заряд, за счёт чего он хорошо адсорбирует анионы. При использовании  $Al_2O_3$  в щелочной среде, на поверхности накапливается отрицательный заряд, что заставляет его адсорбировать катионы [9]. Так же этот оксид тугоплавок, температура его плавления – 2044 °С, это препятствует слипанию и спеканию мелкодисперсных частиц катализатора с более низкой температурой плавления.

Оксид алюминия как носитель, не участвующий в реакции, используется в катализаторах автомобильных дожигателей. На развитую поверхность сферических пористых частиц активного  $\gamma$ -оксида алюминия наносятся частицы благородных металлов, таких как платина, никель и палладий.

Оксид алюминия можно использовать не только как инертный носитель, но и как сокатализатор и катализатор. Благодаря наличию кислотных (координационно-ненасыщенные атомы алюминия) и основных (координационно-ненасыщенные атомы кислорода) центров Льюиса на поверхности оксида [10], он способен активировать водород-водородные, углерод-водородные, углерод-углеродные связи. Поэтому оксид алюминия используют как катализатор в крекинге углеводородов, дегидратации спиртов и т.д. [11-14].

Подбор параметров анодирования алюминия (такие как напряжение, температура, время) позволяет получить слои пористого анодного оксида алюминия, обладающие развитой пористой структурой, или массивами нанонитей оксида алюминия на поверхности образцов.

Ленточная структура с массивом нанонитей оксида алюминия является идеальной в качестве носителя и катализатора одновременно: на нее можно поместить основные частицы для катализа, такие как платина, рений, хлор, при этом нанонити оксида будут играть роль сокатализатора. Предложенная система с массивом нанонитей может быть использована в каталитическом риформинге бензина. Разработка таких катализаторов сейчас имеет высокую актуальность, ведь российская нефтепереработка полностью зависит от импортных катализаторов.

На основе приведенных данных можно сделать заключение, что нанесенные катализаторы имеют высокий спрос в процессах нефтепереработки, без них он просто



невозможен. На сегодняшний день разработка отечественных аналогов катализаторов и носителей для катализаторов является ключевой задачей в рамках импортозамещения, которая позволит достичь независимости полного цикла работы и обеспечить устойчивость работы предприятий нефтехимии. Благодаря своим качествам активный оксид алюминия является универсальным материалом в процессах катализа.

### Список литературы

1. Оксид алюминия: использование в каталитических процессах // Катализаторы на основе оксида алюминия. Рынок катализаторов в России URL: <https://ect-center.com/blog/alumina-2> (дата обращения: 23.10.2022).
2. Наночастицы, наносистемы и их применение. Каталитические наносистемы / под ред. В. А. Мошникова, А. И. Максимова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. 220 с.
3. Ещенко Л. С. Технология катализаторов и адсорбентов. – 2015
4. Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию. / Е. Е. Аверьянов — М.: Машиностроение, 1988 — 224 с.: ил.
5. Муратова, Е. Н. Исследование структуры пористых слоев анодного оксида алюминия и их электрофизических параметров / Е. Н. Муратова, С. С. Налимова, В. А. Мошников // Химическая термодинамика и кинетика : Сборник материалов Одиннадцатой Международной научной конференции, Великий Новгород, 17–21 мая 2021 года. – Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 2021. – С. 176-177.
6. Sulka G. D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing // Nanostructured materials in electrochemistry. – 2008. – С. 1-116.
7. Влияние технологических параметров получения слоев нанопористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на их структурные характеристики / Е. Н. Муратова, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников [и др.] // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 3. – С. 473-480.
8. Чалый В.П. Гидроокиси металлов / Чалый В.П.— Киев: Наук. думка, 1972–153 с.
9. Davis J.A., Leckier J.O. / Davis J.A., Leckier J.O. // J. Colloid Interface Sci.. — 1980. — Vol. 74. — P. 32.
10. Боброва, Л. А. Квантовохимическое моделирование адсорбции катионов некоторых органических красителей на поверхности оксида алюминия / Л. А. Боброва // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвузовский сборник научных трудов XIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. — Саратов: «Саратовский источник», 2018. — С. 174–176.
11. Патент № 2692721 С2 Российская Федерация, МПК C01F 7/42, B82B 3/00, B82Y 30/00. Способ окисления алюминия, катализатор окисления алюминия и наноматериал на основе оксида алюминия (варианты) : № 2017132815 : заявл. 19.09.2017: опубл. 26.06.2019 / М. Р. Предтеченский, А. А. Хасин; заявитель МСД Текнолджис С.а.р.л.
12. Бельская, О. Б., Низовский, А. И., Гуляева, Т. И., Бухтияров, В. И. Оксид алюминия, полученный с использованием активированного алюминия, как носитель платиновых катализаторов / О. Б. Бельская, А. И. Низовский, Т. И. Гуляева, В. И. Бухтияров // Журнал прикладной химии. — 2018. — № 11. — С. 1602–1609.
13. Галимова, А. Т., Сагдеев, А. А. Модификация сверхкритического диоксида углерода для регенерации катализатора оксид алюминия активный / А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — № 12. — С. 57–58.
14. Характеристика и каталитическая активность платиновых катализаторов риформинга на модифицированном оловом и органическими кислотами оксиде алюминия / В. Ю. Трегубенко, И. Е. Удрас, Т. И. Гуляева, А. С. Белый // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 6-й международной научно-технической конференции, Омск, 25–30 апреля 2016 года. – Омск: Омский государственный технический университет, 2016. – С. 39–40.

## АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДУКЦИИ СОЗДАВАЕМОГО СИСТЕМОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТОВ ПОЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В СРЕДЕ FLEXPDE

ПОТАПОВА А.А., МАРЦЫНЮКОВ С.А., КОСТРИН Д.К.

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

**Аннотация.** В работе рассматривается возможность анализа распределения индукции создаваемого системой электромагнитов поля с применением компьютерного моделирования в среде FlexPDE. Полученные в результате моделирования данные позволяют оптимизировать конструкцию управляющих устройств, использующих системы электромагнитов.

*Ключевые слова:* система электромагнитов, компьютерное моделирование, FlexPDE.

Точная регулировка рабочей мощности лазера имеет решающее значение при их использовании в технологических приложениях, что требует как плавной регулировки когерентной мощности, так и создания импульсов заданной амплитуды и формы [1–3]. К сожалению, современные методы задания рабочей мощности лазеров тлеющего разряда далеки от оптимальных.

Управляя положительным столбом тлеющего разряда, можно изменять плотность заполнения разрядного промежутка. Эта модуляция мощности излучения может быть достигнута за счет электромагнитного воздействия [4]. В присутствии поля электромагнита плазма проявляет диамагнитные характеристики. Когда заряженная частица взаимодействует с внешним электрическим полем, она устойчиво движется под действием силы, вызывающей постоянное ускорение. Также можно отметить, что частицы, перемещающиеся в поле электромагнита, испытывают на себе действующую на них силу Лоренца [5].

Управляющее устройство, основанное на описанном выше эффекте, применяется для формирования поля электромагнита (рис. 1). Чтобы обеспечить полный охват лазерной газоразрядной трубки, электромагнитная система сконструирована таким образом, что любой отдельный элемент системы окружает сердечником определенную секцию трубки. Такое расположение создает поле электромагнита в границах сердечника, ориентированное под прямым углом к оси системы.

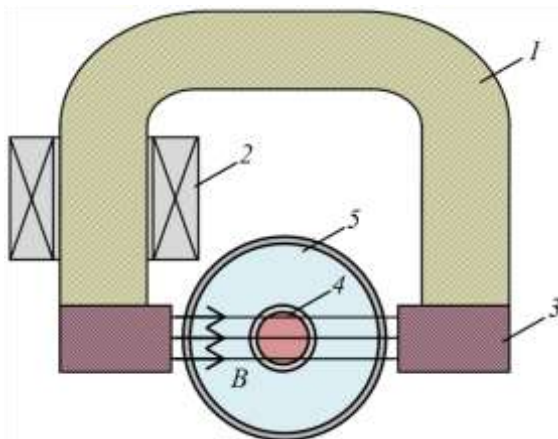


Рис. 1. Управляющее устройство на основе электромагнитов.

Разработка модели электромагнита и организация размещения элементов имеют решающее значение для создания функционального устройства (рис. 1). Данная конкретная система состоит из трех неотъемлемых компонентов: сердечника, электромагнита и сглаживающего элемента, пронумерованных соответственно 1, 2 и 3. Цифрой 4 обозначена газоразрядная трубка, а цифрой 5 – корпус лазера.

Для достижения однородной конфигурации поля электромагнитов используется специальный сглаживающий элемент. Этот механизм состоит из группы пластин трансформаторного железа, прочно спаянных друг с другом, чтобы охватить разрядную трубку.

Электромагнитные катушки генерируют поле при прохождении через них электрического тока, создавая его в воздушном промежутке магнитопроводов. Данное поле находится под прямым углом к оси системы. Под влиянием уже упомянутой ранее силы Лоренца отрицательно заряженные частицы плазмы тлеющего разряда перемещаются к внутренней поверхности трубки, создавая значительный отрицательный заряд.

В результате появления данного заряда положительные частицы, высвобождаемые во время горения разряда, быстро движутся к внутренней поверхности трубки, в результате тлеющий разряд в системе принудительно сходится на одной из поверхностей разрядной трубки, как показано на рис. 2.

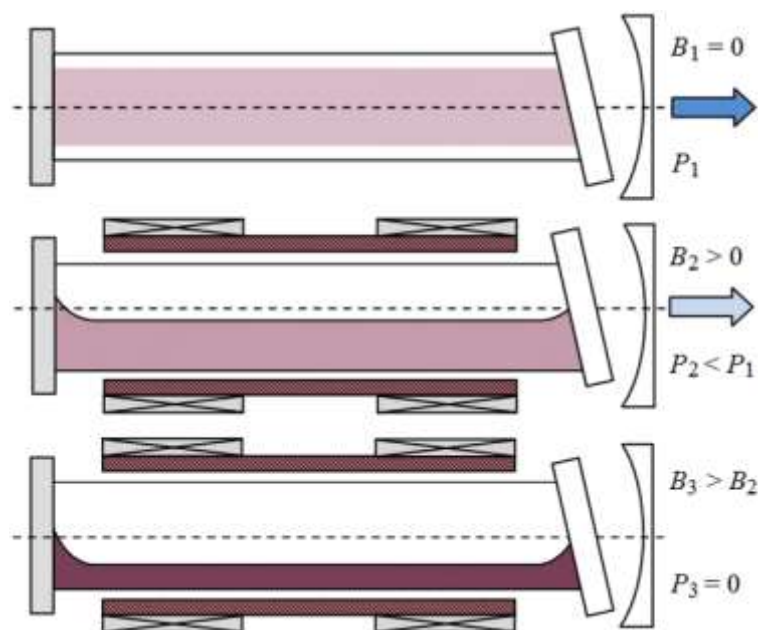


Рис. 2. Влияние поля электромагнитов на тлеющий разряд.

Чтобы изучить, как воздействие поля электромагнитов влияет на устойчивость газового разряда, основное внимание уделяется установлению градиента данного поля в области трубки лазера.

Для анализа градиента индукции поля электромагнитов в воздушном промежутке системы было осуществлено моделирование с использованием специализированной среды FlexPDE.

На рис. 3 показаны результаты моделирования поля набора электромагнитов с учетом как основной зоны, так и граничной области конструкции.

Полученные в результате компьютерного моделирования данные позволили внести изменения в конструкцию рассмотренного ранее управляющего устройства на основе электромагнитов.

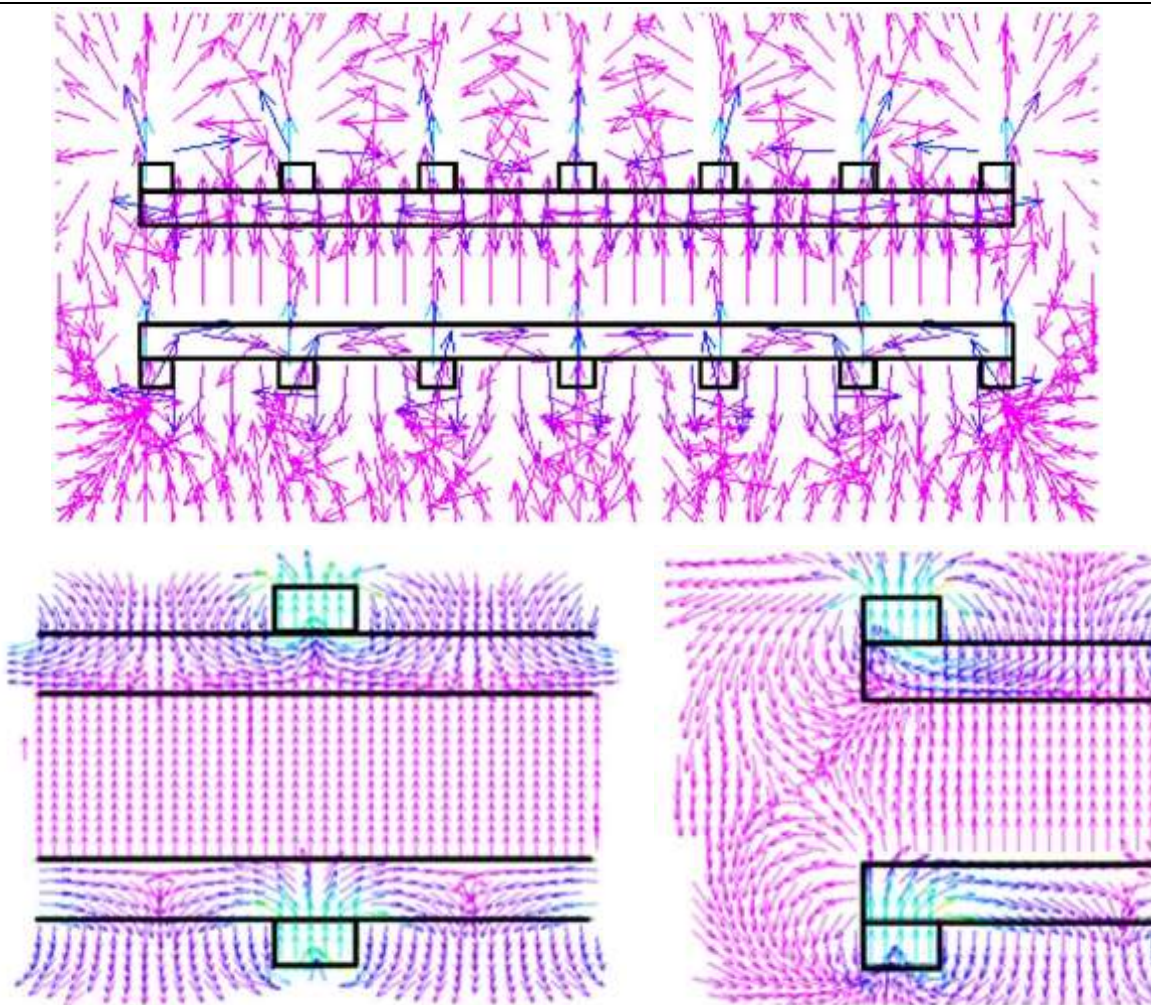


Рис. 3. Результаты моделирования градиента поля системы электромагнитов.

Можно отметить, что компьютерное моделирование с применением метода конечных элементов позволяет произвести оптимизацию конструкции различных устройств, использующих электромагнитные поля. Результаты анализа с применением среды FlexPDE оказались достаточно близки к экспериментальным данным, полученным с применением миллитесламетра. При этом для получения более точных результатов целесообразным является переход к моделированию в более совершенных системах, в частности COMSOL Multiphysics.

### Список литературы

1. Марцынюков С.А., Кострин Д.К., Черниговский В.В., Лисенков А.А. Физико-технические основы термических методов исследования свойств материалов и определения толщины покрытий // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2015. № 2. С. 14–21.
2. Марцынюков С.А., Кострин Д.К., Черниговский В.В., Лисенков А.А. Хирургический CO<sub>2</sub>-лазер с электромагнитной системой управления мощностью // Медицинская техника. 2018. № 2. С. 4–6.
3. Марцынюков С.А., Кострин Д.К. Моделирование температурного воздействия на биологические ткани при осуществлении их лазерного разреза // Инженерный вестник Дона. 2021. № 4. С. 86–96.
4. Марцынюков С.А., Кострин Д.К. Моделирование, разработка и исследование электромагнитной системы для управления мощностью лазера на углекислом газе // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 2014. № 1. С. 50–54.
5. Марцынюков С.А., Кострин Д.К. Физико-математическая модель распределения заряженных частиц плазмы положительного столба газового разряда в поперечном магнитном поле // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2021. № 4. С. 23–29.

## АНАЛИЗ РАБОТЫ АНАЛОГОВЫХ И ЦИФРОВЫХ СХЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ ДАТЧИКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В СРЕДЕ LTSPICE

ПОТАПОВА А.А., КОСТРИН Д.К., МАРЦЫНЮКОВ С.А.

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

**Аннотация.** В работе рассматривается возможность анализа функционирования аналоговых и цифровых схем электронных датчиков в среде компьютерного моделирования LTspice на примере схем компаратора напряжения с гистерезисом, линейаризации моста Уитстона с подключенным дифференциальным усилителем и автогенератора с резистивным датчиком влажности.

*Ключевые слова:* электронный датчик, компьютерное моделирование, LTspice.

### Введение

Использование компьютерного моделирования для анализа функционирования аналоговых и цифровых схем электронных датчиков [1] дает возможность упростить разработку электронных приборов и устройств за счет уменьшения затрат времени и ресурсов на макетирование. С применением специализированных программ, использующих алгоритмы моделирования SPICE, можно не только проанализировать работу устройства, но и подобрать оптимальные номиналы используемых электронных компонентов [2]. Одной из наиболее перспективных сред моделирования для решения данных задач является программа LTspice, к тому же имеющая бесплатную модель распространения.

### Компараторы напряжения

В ряде случаев разрабатываемое устройство должны реагировать на входные сигналы только при достижении последними определенного уровня. На рис. 1 приведена схема компаратора с гистерезисом, построенная на основе микросхемы LT1018. На один вход компаратора подается постоянное напряжение 3 В, а на другой аналогичное напряжение с добавлением шумовой составляющей  $V = \text{white}(\text{time}/2) * 5$ . Графики, приведенные на рис. 2, иллюстрируют переключение выходного напряжения в зависимости от входного сигнала.

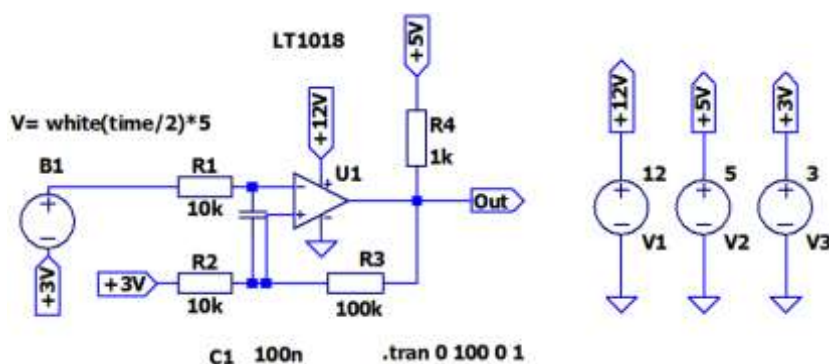


Рис. 1. Схема компаратора напряжения с гистерезисом.

Очевидно, что в данном случае наблюдается гистерезис – уровни напряжения приводящие к переключению сигнала с низкого уровня на высокий и с высокого уровня на низкий отличаются. Наличие резистора R4 на выходе схемы позволяет привести значения выходных напряжений к стандартным логическим уровням.

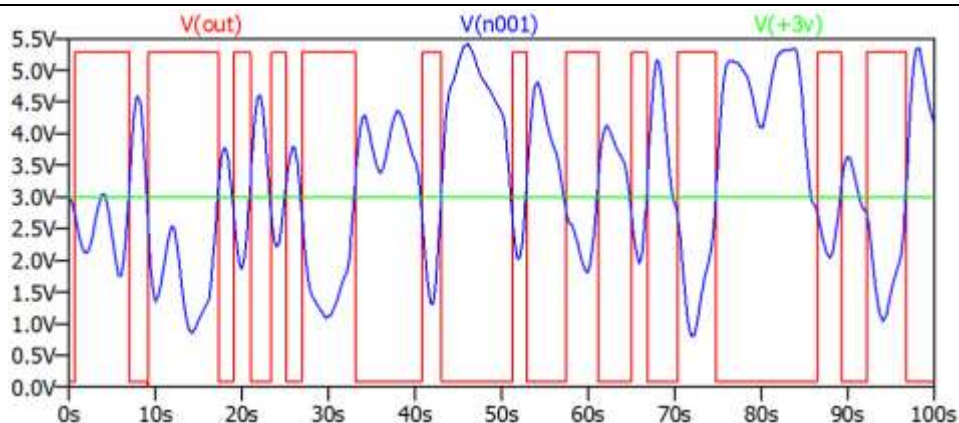


Рис. 2. Изменение напряжения на выходе схемы.

### Измерительный мост Уитстона

В исходном состоянии все резисторы моста Уитстона имеют практически одинаковое сопротивление (мост сбалансирован), но при возникновении физического воздействия (температура, давление, магнитное поле и пр.) один из резисторов, являющийся датчиком, получает приращение сопротивления, что приводит к возникновению напряжения на выходе моста. Для обработки получаемого сигнала к выходу схемы можно подключить дифференциальный усилитель (рис. 3). В данном случае сопротивление резистора  $R_T$  задано линейно зависящим от времени  $R = R_0 + a \cdot \text{time}$ .

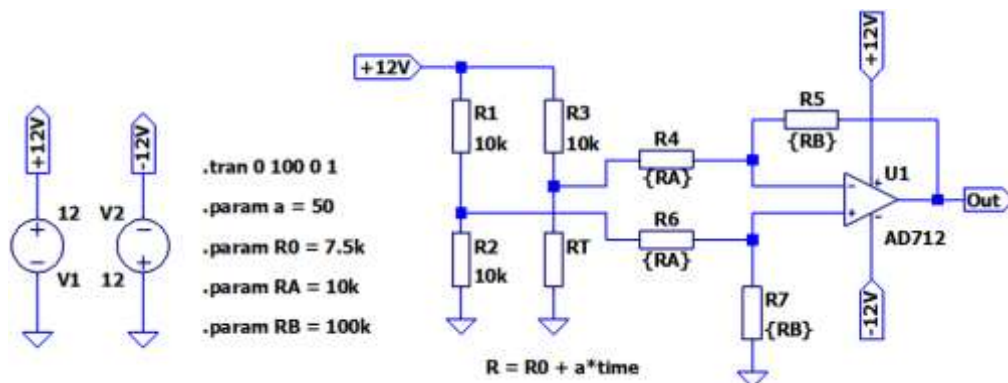


Рис. 3. Схема моста Уитстона с подключенным дифференциальным усилителем.

Очевидно, что в данном случае происходит усиление разности потенциалов, снимаемых с двух плеч моста Уитстона. Выходная характеристика линейна только при очень малых приращениях сопротивления датчика. Характеристику моста Уитстона удастся сделать линейной в широком интервале изменения сопротивления, если использовать принудительную реализацию нулевой разности напряжения в диагонали моста с помощью операционного усилителя (рис. 4, 5).

За счет действия отрицательной обратной связи сохраняется нулевая разность потенциалов между входами операционного усилителя. В указанном случае линейность выходной характеристики соблюдается даже при достаточно больших относительных изменениях сопротивления измерительного резистора. Дополнительно, благодаря низкому выходному сопротивлению операционного усилителя, последующие усилительные звенья не оказывают влияния на выходную характеристику схемы.

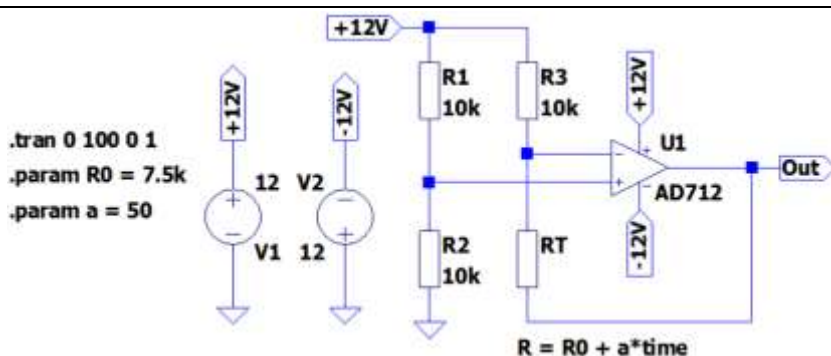


Рис. 4. Схема моста Уитстона с подключенным дифференциальным усилителем.

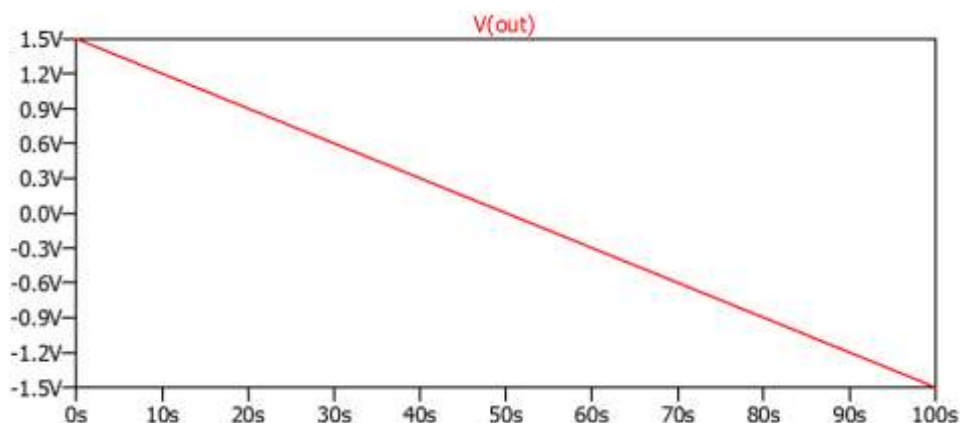


Рис. 5. Изменение напряжения на выходе схемы.

### Резистивные и емкостные датчики влажности

Резистивные датчики влажности изменяют свое сопротивление от 10 МОм до нескольких килоом в области изменения относительной влажности от 30 до 90 % в интервале температур  $-10...+60$  °С. Нижний предел измерений ограничен слишком большим внутренним сопротивлением датчика. Так, при 10 % относительной влажности сопротивление увеличивается до 80 МОм, что требует очень высокого входного сопротивления регистрирующей цепи.

Наиболее часто для определения изменения сопротивления резистивного датчика используется схема автогенератора. Учитывая высокое сопротивление датчика, наиболее подходящей является схема автогенератора на интегральном таймере серии 555, в котором вместо хронизирующего резистора R2 подключается резистивный датчик влажности с изменяющимся сопротивлением (рис. 6).

В таймере типа 555 входное сопротивление цепи, служащей для подключения R2, достигает 10 ГОм, что позволяет без искажений варьировать сопротивление R2 до десятков мегаом. Времязадающими элементами данной схемы являются резисторы R2, R3 и конденсатор, сформированный из двух элементов – C2 и C3. Указанные резисторы определяют длительность импульса. Конденсаторы C1 и C4 являются фильтрами цепей питания, их емкость выбирается порядка 0.1 мкФ. Резистор R1 является нагрузкой генератора, его сопротивление рекомендуется равным 1 кОм. Стабильная работа автогенератора гарантируется, если значения сопротивлений и емкостей не выходят за следующие рекомендуемые пределы:  $R2, R3 \geq 300$  Ом;  $R2 + 2R3 \leq 10$  МОм;  $C2 + C3 = 1$  нФ...100 мкФ.

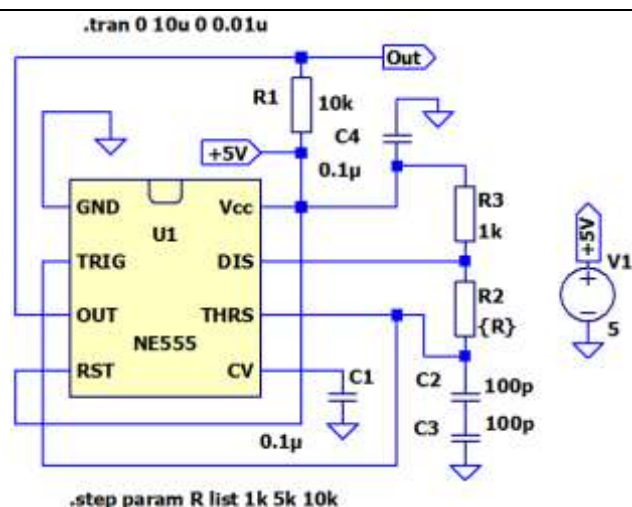


Рис. 6. Схема автогенератора с резистивным датчиком влажности.

Схема генерирует прямоугольные импульсы с периодом, определяемым значениями сопротивлений и емкостей (рис. 7). Можно отметить, что длительность периода состоит из двух компонентов: длительности импульса и длительности паузы, но только длительность импульса характеризует сопротивление датчика.

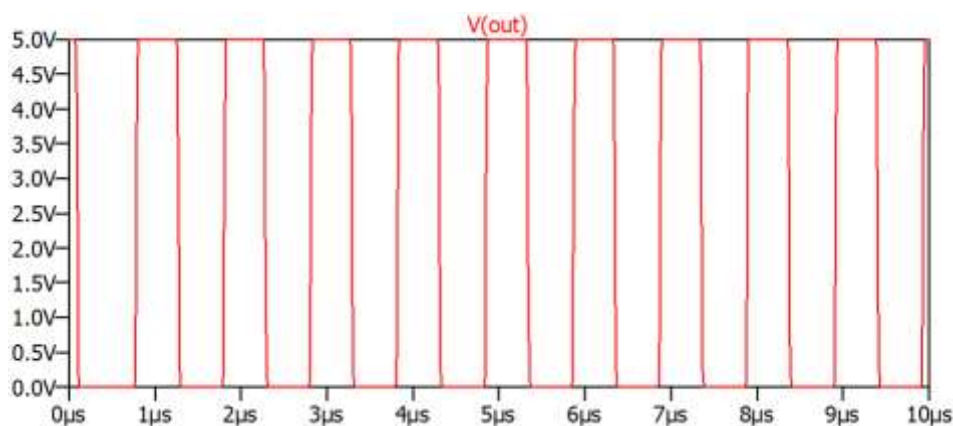


Рис. 7. Изменение напряжения на выходе схемы.

Схема включения емкостного датчика влажности использует аналогичный интегральный таймер, позволяющий применять хранирующие конденсаторы, начиная с 200 пФ. Для того чтобы исключить влияние сопротивления емкостного датчика, последовательно с ним включается конденсатор с емкостью порядка 10 нФ. Выбор остальных элементов схемы аналогичен рассмотренному ранее.

### Заключение

Компьютерное моделирование аналоговых и цифровых схем электронных датчиков дает возможность проанализировать их характеристики, а также осуществить подбор оптимальных номиналов используемых электронных компонентов.



---

### Список литературы

1. Кострин Д.К., Лисенков А.А., Ухов А.А. Электронные средства контроля технологических процессов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016. 228 с.
2. Кострин Д.К. Моделирование электронных схем обработки сигналов аналоговых датчиков. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. 32 с.

## НОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ СЕНСОРИКИ, ФОТОКАТАЛИЗА И СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ

ПРОКОПЬЕВ Д.Н.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Рассмотрены новые материалы, которые исследуются для применения в сенсорике, фотокатализе и солнечной энергетике. Особое внимание уделяется существующим в настоящее время недостаткам, а также перспективным направлениям физико-технологических исследований для их исключения.

*Ключевые слова:* Фотокатализ, фотовольтаика, сенсорика, гетероструктуры, модификация

В настоящее время интенсивно развивается материаловедение нанокompозитов для получения, оптимизации и улучшения характеристик устройств сенсорики, фотокатализа и солнечной энергетике. В СПбГЭТУ «ЛЭТИ» этими проблемами занимаются в течении многих лет. В настоящей работе рассмотрено современное состояние и выделены перспективные направления для развития этих тематик. В качестве базовых работ рассмотрены диссертации Бобкова А. А. и др. [1-9]. А также, приведены основные результаты, подробно рассмотренные в статьях Бобкова А. А. и др. [10-31].

Беря во внимание перечисленные работы, а также, периодическую печать [32-35], можно выделить следующие основные моменты, характеризующие современное состояние наноматериаловедения. Можно сказать, что возникшими материалами являются оксиды металлов и перовскиты. Важность этих материалов можно подчеркнуть на примере достижения высоких значений коэффициента полезного действия в органо-неорганических перовскитных солнечных элементах, до 25% в однопереходных архитектурах и до 29% в тандемных элементах на кремниевых подложках (по состоянию на 2020 г.). Перспективными направлениями органо-неорганических материалов является изменение компонентов и включение металлических катионов (Rb, Cs), например, были разработаны режимы синтеза ориентированно сращиваемых кристаллов перовскитов CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), в данных соединениях рост нанокристаллов определяется не только составом бинарных соединений на треугольнике Гиббса, но также, и точками соответствующим анионным октаэдрическим комплексам [PbX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. К недостаткам перовскитов следует отнести долговременную деградацию из-за внешних факторов (вода, свет, кислород и нагревание). Особенным вопросом является токсичность свинца, проводятся исследования по поводу его замены оловом. Из электрофизических свойств существенным недостатком является гистерезис кривых ток-напряжение, как правило, современные теории связывают это с миграцией подвижных ионов. В мировой практике борются с гистерезисом путем пассивации поверхности и добавления йодида свинца для уменьшения рекомбинации. Также рассмотрены перспективы применения MXenes. Добавки MXenes к перовскитам могут приводить к возрастанию скорости переноса заряда, что в случае солнечных

элементов приводит к повышению эффективности преобразования энергии. Кроме того, МХenes представляют интерес в качестве материала для модификации электродов различного типа.

Кроме перечисленных материалов, перспективными являются слоистые материалы на основе дихалькогенидов переходных металлов, так называемые Ван-Дер-Ваальсовы структуры. Большое внимание уделяется синтезу коллоидных частиц, в частности, получены растворы ZnSe легированного магнием, ZnS и частицы тройных халькогенидов Ag-In-S. Наночастицы CdS, PbS, AgInS<sub>2</sub>, а также, гибридные Ag-In-S/ZnS используются в качестве сенситизатора при разработке газочувствительных адсорбционных сенсоров, в том числе на основе наностержней оксида цинка.

Фотокатализаторы необходимы для борьбы с различными загрязнениями, фотолиза воды, создания самоочищающихся и антибактериальных покрытий. Для фотокатализа острой проблемой является низкая fotocувствительность фотокатализатора к видимому свету. В современных материалах для фотокатализа возникли проблемы с переходом от УФ воздействия к видимому свету. При этом, развитие научных подходов для смещения диапазона поглощения фотокатализаторов в область видимого света, повышения квантовой эффективности процесса фотогенерации электрон-дырочных пар развивается путем изменения эффективной ширины запрещенной зоны, создания гетеропереходов, включая оболочечные структуры, а также, модификации полупроводниковых материалов плазмонными наночастицами. В фотокатализаторах желателно обеспечивать гидрофобные свойства для повышения стабильности при облучении УФ светом, также, желателно изменение традиционного материала диоксида титана на оксид цинка.

Наибольшее внимание в данной работе уделено фотокаталитическим свойствам наноструктур на основе оксида цинка, в том числе наночастицам оксида цинка модифицированным коллоидными частицами (Ag, Cu<sub>2</sub>O). Коллоидные частицы оксида меди перспективны с точки зрения увеличения спектра поглощения фотокатализатора, а коллоидные частицы серебра представляют интерес благодаря эффекту гигантского комбинационного рассеяния.

### Список литературы

1. Бобков А.А. Физико-технологические основы управления функциональными свойствами газочувствительных сенсоров на основе наностержней оксида цинка. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2019.
2. Пронин И.А. Физико-химические особенности формирования иерархических наноструктур для сенсорных элементов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2015.
3. Кошечев С.В. Оптимизация Активных Элементов Датчиков, Использующих Эффект Гигантского Комбинационного Рассеяния. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2006.
4. Налимова С.С. Анализ газочувствительных наноструктур с варьируемым типом и концентрацией адсорбционных центров. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2013.
5. Грачева И.Е. Полупроводниковые сетчатые наноструктурированные композиты на основе диоксида олова, полученные золь-гель методом, для газовых сенсоров. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2009.
6. Матюшкин Л.Б. технология и оборудование для получения коллоидных квантовых точек CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), CdSe/ZnS, плазмонных наночастиц Ag/SiO<sub>2</sub> и гибридных структур на их основе. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2018.
7. Мазинг Д.С. Физико-технологические основы управляемого синтеза коллоидных квантовых точек халькогенидов металлов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2021.
8. Рябко А.А. Физико-технологические основы формирования гибридных наносистем "наностержни оксида цинка – коллоидные квантовые точки". Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2022.

9. Якушова Н.Д. Физико-технологические особенности формирования полупроводниковых наноматериалов на основе оксида цинка для фотокаталитических приложений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Национальный исследовательский университет "МЭИ". – Москва, 2023.
10. Zinc-oxide-based nanostructured materials for heterostructure solar cells / Bobkov A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A. [et al.]. – Текст : непосредственный // Semiconductors. – 2015. – Т. 49. № 10. – С. 1357-1360.
11. Synthesis of zno-based nanostructures for heterostructure photovoltaic cells / Lashkova N.A., Maximov A.I., Ryabko A.A. [et al.]. – Текст : непосредственный // Semiconductors. – 2016. – Т. 50. № 9. – С. 1254-1260.
12. The multisensor array based on grown-on-chip zinc oxide nanorod network for selective discrimination of alcohol vapors at sub-ppm range. Bobkov A., Moshnikov V., Varezhnikov [et al.] – Текст : непосредственный // Sensors. – 2019. – Т. 19. № 19. – С. 4265.
13. Fabrication of oxide heterostructures for promising solar cells of a new generation. Bobkov A.A., Lashkova N.A., Maximov A.I. [et al.]. – Текст : непосредственный // Semiconductors. – 2017. – Т. 51. № 1. – С. 61-65.
14. Bobkov A.A. Study of gas-sensitive properties of zinc oxide nanorod array at room temperature / Bobkov A.A., Mazing D.S., Ryabko A.A. [et al.]. – Текст : непосредственный // IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics : EExPolytech 2018 : Proceedings. – Санкт-Петербург : Издательство Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2018. – С. 219-221.
15. An x-ray photoelectron spectroscopy study of zinc stannate layer formation. Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Bobkov A.A. [et al.]. – Текст : непосредственный // Technical Physics. 2020. – Т. 65. № 7. – С. 1087-1090.
16. Бобков А. А. Материаловедение микро- и наносистем. Иерархические структуры / Бобков А. А., Кононова И. Е., Мошников В. А. / под ред. В. А. Мошникова. – Санкт-Петербург : Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. – 204 с. – Текст : непосредственный.
17. Impedance spectroscopy of hierarchical porous nanomaterials based on por-si, por-si incorporated by ni and metal oxides for gas sensors. Bobkov A., Luchinin V., Moshnikov [et al.]. – Текст : непосредственный // Sensors. – 2022. – Т. 22. № 4.
18. Газочувствительность наноструктурированных покрытий на основе наностержней оксида цинка при комбинированной активации. Рябко А.А., Бобков А.А., Налимова С.С. и [др.]. – Текст : непосредственный // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92. № 5. – С. 758-764.
19. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхностных слоев ограниченных наностержней оксида цинка. Шомахов з.в., Налимова С.С., Бобков А.А. [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2021. Т. 26. № 6. – С. 481-490.
20. Ryabko A.A. Formation of surface conductivity of zinc oxide nanorods / Ryabko A.A., Mazing D.S., Bobkov A.A. [et al.]. – Текст : непосредственный // IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering : ElConRus 2021 : Proceedings of the 2021. – Санкт-Петербург : Издательство Institute of Electrical and Electronics Engineers. 2021. – С. 1176-1179.
21. Бобков А.А. Наноархитектоника иерархических структур на основе оксида цинка для сенсорики. – Бобков А.А., Мошников В.А. – Текст : непосредственный // Нанофизика и Наноматериалы : Сборник научных трудов Международного семинара : Санкт-Петербург : Издательство Санкт-Петербургский горный университет, 2020. – С. 61-65.
22. Налимова С.С. Фотосенсибилизированные адсорбционные полупроводниковые газовые сенсоры / Налимова С.С., Бобков А.А., Мазинг Д.С. [и др.] – Текст : непосредственный // Системы обеспечения техносферной безопасности : Материалы V Всероссийской конференции и школы для молодых ученых (с международным участием). – Ростов-на-Дону : Издательство Южный федеральный университет, 2018. – С. 206-208.
23. Ryabko A. A. ZnO nanorods coating modified with AgInS2 quantum dots / Ryabko A.A., Korepanov O.A., Bobkov A.A. [et al.] – Текст : непосредственный // International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2021” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, SPbOPEN 2021 : Издательство Institute of Physics, 2021. – С. 012034.
24. Бобков А.А. Исследование фотокаталитических свойств наноструктур оксида цинка, легированных магнием / Бобков А.А., Радайкин Д.Г. – Текст : непосредственный // Нанофизика и Наноматериалы : Сборник научных трудов Международного семинара : Санкт-Петербург : Издательство Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – С. 38-42.
25. Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике / Александрова О. А., Бобков А. А., Максимов А. И. [и др.] / под ред. В. А. Мошникова. и О. А. Александровой – Санкт-Петербург : Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. – 266 с. – Текст : непосредственный.
26. Ivanova A.A. Study of gas-sensitive properties of the array of nanorods zinc oxide at room temperature / Ivanova A.A., Bobkov A.A., Moshnikov V.A. – Текст : непосредственный // 2018 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering : APEDE 2018 : Conference proceedings. Saratov : Издательство Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2018. – С. 89-94.

27. Налимова С.С. Синтез и исследование газочувствительных слоев ZnO/AgInS<sub>2</sub> / Налимова С.С., Бобков А.А., Мазинг Д.С. [и др.] – Текст : непосредственный // Системы обеспечения техносферной безопасности : Материалы VI Всероссийской конференции и школы для молодых ученых (с международным участием). – Ростов-на-Дону : Издательство Южный федеральный университет, 2019. – С. 131-132.
28. Шомахов З. Исследование наностержней оксида цинка, модифицированных коллоидными нанокристаллами Ag-In-S / Шомахов З., Налимова С.С., Рябко А.А. [и др.] – Текст : непосредственный // XII международная научно-техническая конференция "Микро- и нанотехнологии в электронике" : Материалы конференции. – Нальчик : Издательство Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2021. – С. 104-108.
29. Бобков А.А. Мошников В.А. Наноархитектоника пористых иерархических структур для фотокатализа и сенсорики / Бобков А.А., Радайкин Д.Г. – Текст : непосредственный // Химическая термодинамика и кинетика : XII Международная научная конференция : Сборник научных трудов – Великий Новгород : Издательство Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 2022. – С. 69-70.
30. Sorption analysis of composites based on zinc oxide for catalysis and medical materials science. Maraeva E., Radaykin D., Bobkov A. [et al.]. – Текст : непосредственный // Techno Acta. – 2022. – Т. 9. № 4. – С. 94.
31. Газочувствительные металлооксидные слои, сенсублизированные коллоидными нанокристаллами / Налимова С.С., Бобков А.А., Мазинг Д.С. – Текст : непосредственный // СПбНТОРЭС: труды ежегодной НТК. – 2019. – № 1 (74). – С. 281-283.
32. Shahrzad Arshadi-Rastabi Synthesis, characterization and stability of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles produced via supersaturation method considering operational parameters effect. Shahrzad Arshadi-Rastabi, Javad Moghaddam, Mohammad Reza Eskandarian. – Текст : непосредственный // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 22. – P. 34–40.
33. Poernomo Gunawan, Ziyi Zhong, and Fabing Su. Facile Synthesis of Mesoporous Cu<sub>2</sub>O Microspheres with Improved Catalytic Property for Dimethyldichlorosilane Synthesis. Zailei Zhang, Hongwei Che, Yingli Wang, [et al.]. – Текст : непосредственный // IEC Research. – 2012. – Res. 51. – P. 1264–1274.
34. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O/CuO Nanocrystals and Their Application to H<sub>2</sub>S Sensing. Mikami, K.; Kido, Y.; Akaishi, [et al.]. – Текст : непосредственный // Sensors. – 2019. – 19. – P. 211.
35. Gakiya-Teruya, M. Synthesis of Highly Concentrated Suspensions of Silver Nanoparticles by Two Versions of the Chemical Reduction Method. Gakiya-Teruya M, Palomino-Marcelo L, Rodriguez-Reyes JCF. – Текст : непосредственный // Methods and Protocols. – 2019. – 2. – P. 3.

## ОБЗОР ПЕРЕДОВЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

РАДАЙКИН Д.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина)

**Аннотация.** Развитие индустриального общества вызвало множество экологических проблем. Подавляющее большинство органических загрязнителей водоемов являются стойкими в окружающей среде, представляющими угрозу для здоровья человека и животных. Поэтому крайне необходимы эффективные методы очистки высококонцентрированных органических сточных вод. Основная цель данной работы - рассмотрение современных основных способов нейтрализации загрязнителей и перспектив их развития.

**Ключевые слова:** фотокатализ, Фентон-реакции, электрохимия, сонохимия, окисление влажным воздухом

По мере социально-экономического развития загрязнение окружающей среды становится все более серьезной и актуальной проблемой, особенно загрязнение органическими веществами сточных вод. Органические загрязнители представляют угрозу не только для самих водных ресурсов, но и для здоровья человека и животных. Наиболее распространенные технологии очистки сточных вод можно разделить на физические, химические и биологические методы. Физические методы в основном включают в себя осаждение, адсорбцию и мембранное разделение. Удалить органику из воды с помощью

обычной физической обработки сложно, но для этого можно применить биологические методы очистки. Обычно используемые методы биологической очистки включают в себя активный ил и биопленку. Однако использование биологической очистки сопровождается определёнными трудностями, связанными с высокими инвестиционными и эксплуатационными затратами, склонностью к набуханию ила и длительными циклами предварительной подготовки [1-2].

В качестве эффективной технологии очистки воды, можно отдельно выделить химические методы, которые могут быстро окислять и полностью разлагать органические загрязнители. Среди различных химических методов усовершенствованный процесс окисления («Advanced oxidation processes» – АОР) по праву считается лучшим методом очистки органических сточных вод. Высокая эффективность минерализации, быстрая скорость реакции окисления и отсутствие вторичных продуктов загрязнения являются преимуществами АОР. Одним из эффективных методов можно назвать фотокаталитическое окисление полупроводниковыми материалами [3-7]. Данный метод не требует дополнительных реагентов, сам полупроводниковый фотокатализатор практически не расходуется во время окисления и его эффективность может улучшена за счет модификации структуры основного материала [8,9]. Кроме фотокатализа АОР включает в себя реакции Фентона, реакции электрохимического окисления, сонохимическое окисление и т.д. Эти методы могут полностью разлагать органические загрязнители за счет образования высокоактивных радикалов, а именно образованием активных форм кислорода (АФК). В данной работе кратко будут разобраны основные методы окисления, которые могут быть эффективно использованы для очистки сточных вод от загрязнителей.

Фотокатализ основан на инициировании окислительно-восстановительного процессов в присутствии света. Как правило, полупроводники используются в качестве катализаторов в фотокаталитических процессах при разложении органических загрязнителей на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Когда фотоны с определенной энергией поглощаются полупроводниковым катализатором, происходит генерация электронов и дырок ( $e^-$  и  $h^+$ ) с восстановительной и окислительной способностями, соответственно. Сразу после этого образовавшиеся  $e^-/h^+$  будут мигрировать на поверхность катализатора, и часть их будет участвовать непосредственно в процессе деградации загрязняющего вещества, а другая часть будет образовывать активные радикалы (например,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^-$ ), которые затем вступят в реакции. Однако в процессе переноса часть фотогенерированных электронов рекомбинирует с дырками и, таким образом снижая квантовую эффективность. Эффективность катализатора может быть оптимизирована за счет создания гетеропереходов [10], осаждением благородных металлов [6], изменением морфологии [3,9], легированием примесями [4].

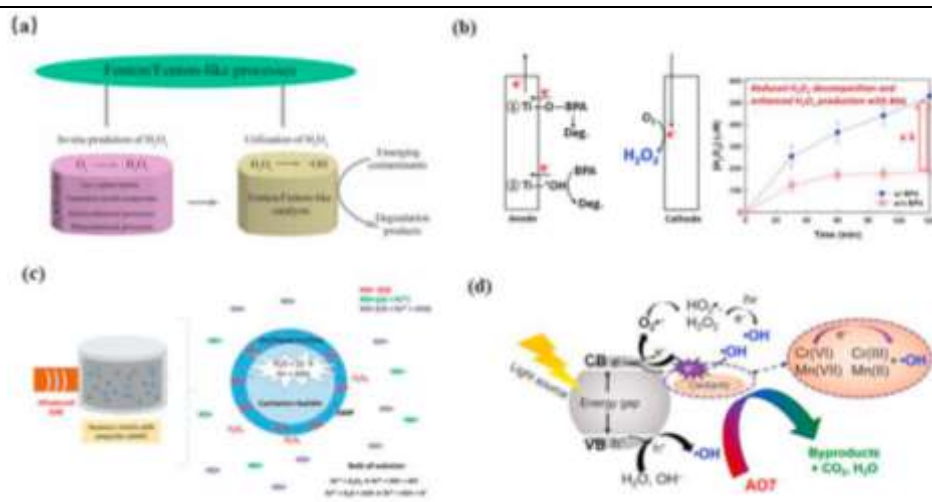


Рис. 1. Механизм образования гидроксильных радикалов путем а) окисления по Фентону; б) электрохимическое окисление; в) сонохимическое окисление; д) фотокаталитическое окисление [1]

Окисление Фентона представляет собой метод глубокого окисления, в котором используется цепная реакция  $\text{Fe}^{2+}$  и перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) для образования каталитической группы  $\text{OH}\cdot$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  разлагается до  $\text{OH}\cdot$  при каталитическом воздействии  $\text{Fe}^{2+}$ . В целом  $\text{OH}\cdot$  представляет собой радикал, способный окислять различные опасные и тугоплавкие органические соединения благодаря своим окисляющим свойствам. Окисление Фентона имеет смысл применять для очистки органических сточных вод, которые трудно поддаются биологическому разложению или очистке с помощью обычных химических методов. Также можно выделить реакции подобные процессу Фентона. В отличие от обычной реакции Фентона, реакции подобные Фентону больше не ограничиваются лишь реакцией между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В данных реакциях перспективны такие катализаторы, как  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ , катализаторы на основе металлической пены, окисгенированный  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , а также биметаллические органические каркасы, которые могут стать заменой  $\text{Fe}^{2+}$  для активации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , пероксимоносульфат, пероксидисульфат и др. [11].

Процесс сонохимического окисления в основном использует кавитацию для разложения загрязняющих веществ. Под действием звуковых волн мельчайшие пузырьки в жидкости претерпевают ряд динамических процессов. В тот момент, когда пузырек закрывается и взрывается, создается среда с высокой температурой и высоким давлением. Энергии, генерируемой в этой среде, достаточно, чтобы разорвать химические связи загрязняющих веществ и тем самым разрушить ее. Высокая температура и давление, возникающие локально во время ультразвуковой кавитации, могут вызвать пиролиз органических веществ и расщепление молекул воды, что приводит к образованию свободных радикалов [12].

Окисление влажным воздухом использует  $\cdot\text{OH}$ , образующийся при высокой температуре и давлении, которые вступают в реакции с небольшими молекулами загрязняющих веществ, которые менее токсичны и более подвержены разложению. Однако основным недостатком технологии является невозможность полной минерализации загрязняющих веществ. Небольшие кислородсодержащие органические соединения в сточных водах трудно разложить до углекислого газа и воды за одну стадию. Кроме того, азотсодержащие органические соединения не могут быть полностью преобразованы в азот [13].

Являясь сильным окислителем, озон способен окислять большинство органических и неорганических веществ в водоеме в широком диапазоне рН. Озонирование осуществляется двумя основными способами: прямой и непрямой реакцией. Прямая реакция заключается в том, что озон реагирует с органическими веществами. Эта методика очень избирательна. Молекула атакует органические соединения с восстанавливаемыми двойными связями. Следовательно, он более эффективен при применении к ненасыщенным алифатическим и ароматическим углеводородным соединениям. Непрямая реакция относится к разложению озона в воде с образованием  $\cdot\text{OH}$ , который участвует в реакции окисления [14].

Электрохимическое окисление представляет собой процесс удаления загрязняющих веществ из сточных вод путем окисления посредством электродных реакций. Этот метод подразделяется на два типа: прямое и непрямое окисление. Прямое окисление основано на генерации  $\cdot\text{OH}$  благодаря адсорбции молекул воды на поверхность анода, и  $\cdot\text{OH}$  воздействует на органические вещества, которые удаляются анодом. Непрямое окисление относится к окислению органических загрязнителей в воде через  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$  и другие промежуточные продукты с сильными окислительными свойствами, которые образуются в результате анодной реакции [15].

### Заключение

Рассмотренные в данной работе наноматериалы и методы окисления являются перспективными путями очистки сточных вод. Их сочетание между собой позволит устранить недостатки каждого метода в отдельности и создать высокоэффективное средство борьбы с различными типами загрязнителей.

### Список литературы

1. Dengsheng M., Huan Y. et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment // *Chemosphere*. 2021. 275. 130104.
2. Радайкин Д.Г., Бобков А.А. Обзор достижений в области очистки сточных вод // *Наука настоящего и будущего*. 2022. 1. С. 121-125.
3. Maraeva E., Radaykin D. et al. Sorption analysis of composites based on zinc oxide for catalysis and medical materials science // *Chimica Techno Acta*. 2022. Vol. 9, №. 4. 20229422.
4. Бобков А.А., Радайкин Д.Г. Исследование фотокаталитических свойств наноструктур оксида цинка, легированных магнием // *Сборник научных трудов «Нанозифика и Наноматериалы»*. 2021. С. 34-42.
5. Радайкин Д.Г., Бобков А.А. и др. Исследование влияния внедренных наночастиц серебра на фотокаталитическую активность ZnO // *НАУЧНЫЙ АЛЬМАНАХ ЦЕНТРАЛЬНОГО ЧЕРНОЗЕМЬЯ*. 2022. № 1-9. С. 12-20.
6. Радайкин Д.Г. Исследование фотокаталитической активности частиц оксида цинка, модифицированных наночастицами серебра // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2022", секция "Химия"*. 2022. С. 292.
7. Радайкин Д.Г., Бобков А.А. Синтез и исследование фотокатализатора ZnO, полученного золь-гель методом, на пористом субстрате // *НАУЧНЫЙ АЛЬМАНАХ ЦЕНТРАЛЬНОГО ЧЕРНОЗЕМЬЯ*. 2022. С. 46-57.
8. Мошников В.А., Таиров Ю.М. и др. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов // Спб, издательство «Лань», учебное пособие. 2013. С. 304.
9. Бобков А.А., Радайкин Д.Г. и др. Наноархитектоника пористых иерархических структур для фотокатализа и сенсорики // *XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»*. 2022. С. 69-70.
10. Yu J., Hai Y. et al. Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of TiO<sub>2</sub> by Ni(OH)<sub>2</sub> cluster modification // *J. Phys. Chem*. 2011. 115. P. 4953-4958.
11. Zhang M.-h., Dong H., et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective // *Sci. Total Environ*. 2019. 670. P. 110-121.
12. Li Lb Y. Research situation on treatment of industrial wastewater by ultrasonic oxidation // *Hydrometal. China*. 2017. 36. P. 360-364.
13. Zhang Z., Gao Y., et al. Fabrication, activity and mechanism studies of transition metal molybdate/molybdenum trioxide hybrids as novel CWAO catalysts // *Separ. Purif. Technol*. 2018. 191 P. 354-363.

14. Agustina T.E., Ang H.M., et al. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment // J. Photochem. Photobiol. C Photochem. 2005. Rev. 6, P. 264-273.

15. Deng Y., Chen N., et al. Research on complexation ability, aromaticity, mobility and cytotoxicity of humic-like substances during degradation process by electrochemical oxidation // Environ. Pollut. 2019. 251. P. 811-820.

## ПРОБЛЕМА МИКРОПЛАСТИКА И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

РАДАЙКИН Д.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Микропластик представляет собой мелкий пластиковый мусор размером  $\leq 5$  мм, который загрязняет океаны и обладает отрицательным воздействием на флору и фауну. В качестве основных путей решения проблемы можно выделить создание биоразлагаемой упаковки или использование высокоэффективных методов окисления. Данная работа посвящена рассмотрению основных достижений в данной области.

*Ключевые слова:* микропластик, фотокатализ, экология, съедобная оболочка

Состояние окружающей среды на сегодняшний день вызывает озабоченность у мирового сообщества [1]. Одним из распространенных типов загрязнителей является микропластик (МП). МП, определяемые как нерастворимые в воде твердые полимерные частицы размером менее 5 мм [2], активно загрязняют окружающую среду. МП классифицируют как первичные, когда они попадают в окружающую среду в виде микрочастиц, и вторичные, когда образуются из более крупных пластиковых предметов [2]. МП в виде шариков, волокон, чешуек, обломков или пленок [2] присутствуют в реках, озерах, океанах, прибрежных зонах, подземных водах, мерзлом льду, воздухе и почвах. Они поедаются фауной, вызывая ложное насыщение, патологический стресс, репродуктивные осложнения, блокировку продукции ферментов, снижение скорости роста, окислительный стресс, а также внедряются в ткани [3]. Поскольку МП обнаружены в морских организмах на низших трофических уровнях [3], они попадают в пищевую цепь, представляя опасность для человека. Недавно было обнаружено, что МП также присутствуют в организме человека [4]. Их влияние на здоровье человека еще недостаточно изучено, но они могут вызывать физические повреждения самими частицами и биологический стресс.

Сокращение производства пластиковых отходов или разработка биоразлагаемых и оксо-биоразлагаемых пластиков — это две стратегии сокращения загрязнения пластиком. В данной работе рассмотрены две альтернативы по уменьшению негативного воздействия пластика на экологию. Первая связана с разработкой эффективных методов разрушения пластика под действием фотокатализаторов. Вторая связана с применением пищевых пленок, которая будет иметь высокую биоразлагаемость.

Рассмотрим первый метод борьбы с микропластиком. Широко известно, что фотокатализ разрушает широкий спектр химических и биологических загрязнителей [4-7]. Преимуществом фотокатализа является то, что его можно применять в качестве доочистки стоков городских очистных сооружений и снижать поступление МП в водные экосистемы. Стоит отметить, что создание фотокатализаторов закрепленных на подложках необходимо для быстрого и легкого извлечения из реакционной среды. Данная особенность делает их более привлекательными для масштабного применения. Одним из простых способов нанесения или создания слоев на несущем субстрате является технология золь-геля. Технология обладает такими преимуществами, как дешевизна и простота [8,9].



В качестве примера возможности разрушения микропластика фотокатализом было рассмотрено исследование [10], в которой фотокатализатор N-TiO<sub>2</sub>, иммобилизованный на подложке, был исследован при деградации полиэтиленовых микрочастиц (ПЭМЧ) в водной среде. ПЭМЧ высокой и низкой плотности помещались в непосредственный контакт с покрытиями полупроводника. Эта экспериментальная конфигурация обеспечивала хорошее взаимодействие между оксидами и МП, она эффективно стимулировала деградацию МП. Однако такая установка не отражает реального поведения МП, диспергированного в сточных водах.

Возникает ряд проблем, одна из которых — это способность к адсорбции. В зависимости от размера МП может адсорбироваться или не адсорбироваться на поверхности фотокатализатора, иммобилизованного на подложке. МП диаметром в несколько нанометров (т.е. нанопластики) будет адсорбироваться на полупроводнике. Однако наиболее распространенные размеры МП (больше мкм) препятствуют их адсорбции на полупроводниках. Для преодоления этого ограничения можно использовать порошковую форму катализатора. Порошки способны покрывать поверхность микропластика и вступать с ним во взаимодействие тем самым разрушая его. Однако общеизвестно, что после завершения фотокатализа сточных вод с использованием порошков вопросы разделения и регенерации делают необходимым применение процессов фильтрации очищенных стоков. Чтобы избежать проблемы фильтрации, иммобилизация фотокатализаторов представляет собой хорошую альтернативу, особенно для промышленного применения [10].

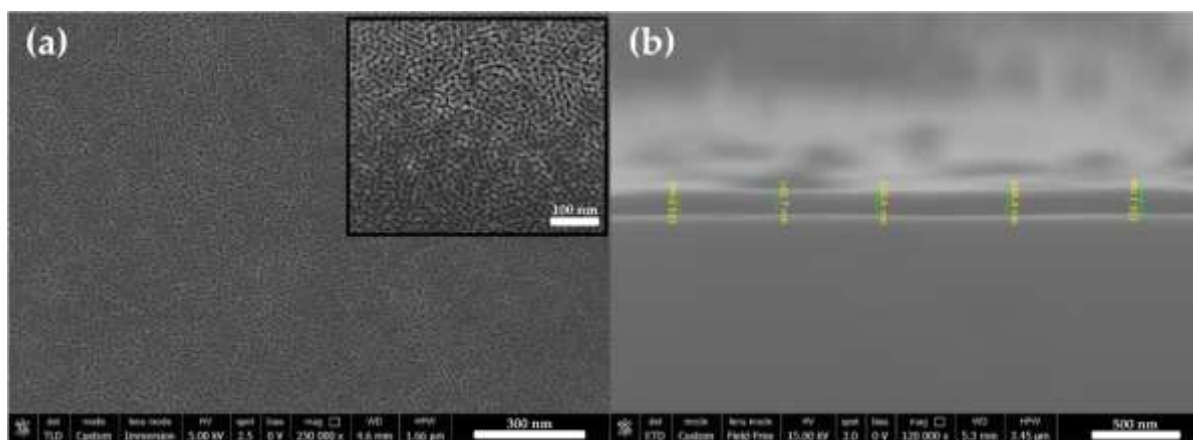


Рис. 1 Автоэмиссионные–СЭМ-микротографии покрытия N-TiO<sub>2</sub>: (a) – микроструктура; и (b) определение толщины [10].

В качестве фотокатализатора для разрушения МП был рассмотрен диоксид титана, легированный азотом (N-TiO<sub>2</sub>). На рис. 1 показано, что покрытие N-TiO<sub>2</sub> имеет микроструктуру и равномерную пористость, типичные для мезопористых покрытий TiO<sub>2</sub>, а также толщину  $146 \pm 3$  нм. На вставке к рис. 1 а видно, что покрытие имеет сетчатую структуру, состоящую из наночастиц размером  $12 \pm 3$  нм и пор диаметром около 10 нм [10].

В ходе исследования было обнаружено, что использование полупроводникового катализатора приводит к потере массы МП (общая потеря массы ~ 4,65 % через 50 часов). Деструкция микропластика происходила за счет двух процессов. Во-первых, непрерывное перемешивание, способствовало столкновениям диспергированных частиц МП с поверхностью N-TiO<sub>2</sub> в результате чего происходило окисление и разрушение структуры. Во-вторых, десорбция радикалов OH• и O<sub>2</sub>• с активных центров N-TiO<sub>2</sub> и их диффузия в объем

раствора приводила к реакции с диспергированным микропластиком. Совокупность этих процессов приводит к активному разложению микропластика на безопасные для окружающей среды составляющие [10].

Вторым направлением борьбы с микропластиком можно выделить создание пищевых пленок. Съедобные покрытия являются эффективным способом предотвращения порчи различных пищевых продуктов, а также перспективной альтернативой обычным пластиковым упаковкам. Важные достижения в этой отрасли экспоненциально увеличиваются за счет количества ингредиентов и их комбинаций, которые можно использовать и адаптировать к любому виду продуктов быстрого/медленного приготовления.

Обычно в качестве пищевой пленки используют материалы, относящиеся к одной из трех категорий натуральных продуктов: белки, полисахариды и липиды. Они происходят либо из растительных, либо из животных источников и могут использоваться в первозданном виде или после предварительной модификации [11].

Белки в качестве сырья извлекаются из молока (казеин, сыворотка), других источников животного происхождения (коллаген, желатин), кукурузы (зеин), пшеницы (глютен), сои, яиц (белок яиц), гороха, рисовых отрубей, семян хлопка, арахис, кератин и т. д. Белки известны как природные полимеры, состоящие из аминокислот в различных пропорциях, которые варьируются от источника к источнику. Образование белковой пленки происходит за счет денатурации исходного материала под действием тепла, использования растворителя и pH [11].

Полисахариды представляют собой, помимо белков, еще один важный столп биологического царства. Эти соединения распространены повсеместно и поэтому совместимы с натуральными продуктами, которые должны быть защищены съедобными пленками. Основными полисахаридами, используемыми для производства пищевых барьеров, являются крахмал (натуральный или модифицированный), модифицированная целлюлоза (карбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза), инулин (топинамбур), альгинат натрия. (бурые водоросли), хитозан (деацетилирование панцирей ракообразных), пектин, каррагинан, пуллулан, геллан, ксантан и др [11].

Липиды (насыщенные, моновенасыщенные, полиненасыщенные жирные кислоты), воски и смолы (древесная канифоль, шеллак) представляют собой еще одну важную область пищевых покрытий либо в качестве основных компонентов, либо в качестве пластификаторов [11].

Теперь рассмотрим примеры использования съедобных покрытий. Использование биоразлагаемого покрытия позволяет сохранять такие продукты, как сыры, фрукты, ягоды, рыба и т.д. Так пленки из яичного белка, сорбита (3% по массе) и эфирного масла апельсина (2% по объему) позволили сохранить «кашарский» сыра в течение 30 дней при 4 °С [12]. Для защиты турецкого сыра исследователями [13] использовалась съедобная пленка на основе белков яичного белка, которая позволила сохранить продукт также на 30 дней при 4 °С.

В случае с фруктами, съедобные пленки на основе растворов крахмала (2%) из мякоти банана, сметанного яблока и стenosпермокарпического манго (плод меньше обычного манго) [14] позволили продлить свежесть манго до 15 дней. Клубника в свою очередь, как один из самых потребляемых, а также скоропортящихся фруктов, требует особого внимания с точки зрения съедобных покрытий. Композитные пленки, полученные с использованием хитозана, бананового крахмала и геля алоэ вера (оптимальное значение 20%), позволили значительно увеличить срок хранения до 15 дней в случае охлажденной клубники [15].

Также отмечается, что покрытие, состоящее из эфирного масла *Ferulago angulata* и хитозана использовалось в качестве покрытий для консервирования форели в течение 16 сут при 4 °С [16].

### Заключение

Проблема загрязнения окружающей среды отходами стоит остро в современной реальности. Мировые океаны и различные водоемы полны микропластика и рассмотренные в данной работе пути решения позволят снизить негативное влияние человеческой деятельности. Использование фотокатализа позволит уменьшить уже существующий уровень загрязнённости, а использование съедобного покрытия не позволит ему расти в будущем.

### Список литературы

1. Радайкин Д.Г., Бобков А.А. Обзор достижений в области очистки сточных вод // Наука настоящего и будущего. 2022. 1. С. 121-125.
2. Paul-Pont I., Tallec K. et al. Constraints and priorities for conducting experimental exposures of marine organisms to microplastics // *Front. Mar. Sci.* 2018. 5. 252.
3. Wong J.K.H., Lee K.K. et al. Microplastics in the freshwater and terrestrial environments: Prevalence, fates, impacts and sustainable solutions // *Sci. Total Environ.* 2020. 719. 137512.
4. Maraeva E., Radaykin D. et al. Sorption analysis of composites based on zinc oxide for catalysis and medical materials science // *Chimica Techno Acta.* 2022. Vol. 9, №. 4. 20229422.
5. Бобков А.А., Радайкин Д.Г. Исследование фотокаталитических свойств наноструктур оксида цинка, легированных магнием // Сборник научных трудов «Нанозифика и Наноматериалы». 2021. С. 34-42.
6. Радайкин Д.Г., Бобков А.А. и др. Исследование влияния внедренных наночастиц серебра на фотокаталитическую активность ZnO // НАУЧНЫЙ АЛЬМАНАХ ЦЕНТРАЛЬНОГО ЧЕРНОЗЕМЬЯ. 2022. № 1-9. С. 12-20.
7. Радайкин Д.Г. Исследование фотокаталитической активности частиц оксида цинка, модифицированных наночастицами серебра // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2022", секция "Химия". 2022. С. 292.
8. Мошников В.А., Таиров Ю.М. и др. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов // Спб, издательство «Лань», учебное пособие. 2013. С. 304.
9. Радайкин Д.Г., Бобков А.А. Синтез и исследование фотокатализатора ZnO, полученного золь-гель методом, на пористом субстрате // НАУЧНЫЙ АЛЬМАНАХ ЦЕНТРАЛЬНОГО ЧЕРНОЗЕМЬЯ. 2022. С. 46-57.
10. Brenda Estefanía Llorente-García, Juan Manuel Hernández-López et al. First Insights into Photocatalytic Degradation of HDPE and LDPE Microplastics by a Mesoporous N–TiO<sub>2</sub> Coating: Effect of Size and Shape of Microplastics // *Coatings* 2020. 10(7). P. 658.
11. Sorin Marius Avramescu, Claudia Butean et al. Edible and Functionalized Films/Coatings—Performances and Perspectives // *Coatings* 2020. 10. P. 687.
12. Kavas N., Kavas G. Physical-chemical and antimicrobial properties of Egg White Protein Powder films incorporated with orange essential oil on Kashar Cheese // *Food Sci. Technol.* 2016. 36. P. 672–678.
13. Kavas G., Kavas N. Use of egg white protein powder based films fortified with sage and lemon balm essential oils in the storage of lor cheese // *Mljekarstvo* 2016. 66. P. 99–111.
14. Hernández-Guerrero S.E., Balois-Morales R. Novel edible coating of starch-based stenospermocarpic mango prolongs the shelf life of mango “ataulfo” fruit // *J. Food Qual.* 2020. P. 1–9.
15. Pinzon M.I., Sanchez L.T. et al. Increasing shelf life of strawberries (*Fragaria ssp*) by using a banana starch-chitosan-Aloe vera gel composite edible coating // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2019. 55. P. 92–98.
16. Shokri S., Parastouei K. Application an edible active coating based on chitosan *Ferulago angulata* essential oil nanoemulsion to shelf life extension of Rainbow trout fillets stored at 4 degrees C // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. 153. P. 846–854.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ – КРЕМНИЙ (1 1 1) ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

РЕМЕЛЕ В.Е.<sup>1,2</sup>, МИТЦЕВ М.А.<sup>2</sup>, КУЗЬМИН М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,

<sup>2</sup>ФТИ им. А.Ф.Иоффе

**Аннотация.** Данная работа посвящена изучению механизмов роста тонких пленок на подложках при помощи электронной Оже-спектроскопии. В работе рассмотрены системы редкоземельный металл (РЗМ) – кремний (1 1 1). Выбор этих систем обусловлен тем, что их механизм роста нетипичен для тонких пленок – в нем наблюдается диффузия атомов подложки в структуру пленки. Целью данной работы является количественно исследовать явление диффузии при росте пленки, а также диффузионные интерфейсы, которые она порождает.

*Ключевые слова:* Электронная Оже-спектроскопия, редкоземельные металлы, кремний, диффузия

Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) является одним из важнейших методов исследования поверхности. Посредством нее можно производить количественный анализ состава тонких пленок. Помимо этого, ЭОС может успешно использоваться для исследования морфологии пленочных структур. Это возможно из-за того, что пленки с различной морфологией с разной эффективностью экранируют оже-сигнал от подложки, что в свою очередь, влияет на вид зависимости интенсивности оже-сигнала подложки от покрытия  $I(l)$ .

Выделяют три основных механизма роста тонких пленок на поверхности: послойный, островковый и механизм Странского-Крастанова. Для каждого из этих механизмов, вследствие различной эффективности экранирования, будет свой вид зависимости  $I(l)$ . Таким образом, зная вид зависимости  $I(l)$ , можно получить данные о морфологии тонких пленок, а также об особенностях их роста[3].

Однако не все пленочные структуры формируются по одному из трех вышеуказанных механизмов. Так, например, механизм формирования систем РЗМ – Si(1 1 1) при комнатной температуре нельзя отнести ни к одному из указанных выше способов роста. Их механизм близок к послойному, однако отличается от него наличием диффузии атомов подложки в пленку с последующим образованием переходного слоя между подложкой и пленкой чистого металла (диффузной границы раздела). Процессы диффузии (перемешивания) на границе раздела данных систем влияют на эффективность экранирования, это находит отражение на зависимости  $I(l)$ , что позволяет идентифицировать такой механизм роста.[1][2].

Подобные системы исследовались и ранее, однако интерпретация результатов исследований носила качественный характер и поэтому в литературе отсутствуют количественные характеристики данных границ раздела, а также не создана их модель. В связи с этим, целью данной работы является количественное исследование этих систем. Для достижения поставленной цели, в свою очередь, была сформулирована задача - создать количественную модель, которая бы позволила получать зависимость  $I(l)$  для систем растущих послойно с перемешиванием.

При создании модели использовалась концепция критического покрытия, согласно которой существует некоторое значение толщины пленки  $l_0$ , после которого начинается диффузия атомов подложки в пленку[2]. Таким образом, при покрытиях меньших

критического роста будет классическим послойным. В случае если пленка превысила критическую толщину или достигла ее происходит взрывная диффузия атомов подложки в пленку.

Исходя из этого можно представить  $I(l)$  в виде:

$$I(l) = \begin{cases} I_0 \exp\left(-\frac{l}{\lambda \cos \theta}\right), & \text{если } l < l_0 \\ I_0 \exp\left(-\frac{l}{\lambda \cos \theta}\right) + I'(l), & \text{если } l \geq l_0 \end{cases}$$

Где,  $I_0$  – величина оже-сигнала от чистой подложки,  $\lambda$  – длина свободного пробега оже-электрона в металле,  $\theta$  – угол вылета оже-электронов из пленки.

Отсюда видно, что нахождение зависимости  $I(l)$  сведется к определению слагаемого  $I'(l)$ . Рассмотрим пленку толщиной  $l \geq l_0$ . В этом случае произойдет диффузия атомов подложки в пленку. Закон распределения атомов подложки можно найти, решив уравнение Фика. При решении уравнения Фика будем считать задачу стационарной и одномерной поэтому можно записать, что:

$$\frac{d^2 N}{dz^2} = 0$$

Где  $N$  – концентрации подиффундировавших в пленку атомов подложки, ось  $z$  направлена от подложки к пленке перпендикулярно поверхности раздела.

Сформулируем граничные условия для этого уравнения:

$$\begin{cases} N(1) = N_0 = \gamma N_{ML} \\ N(l_m) = 0 \end{cases}$$

Где  $\gamma$  – доля атомов верхнего слоя подложки, диффундирующих в первый монослой пленки,  $N_{ML}$  – концентрация атомов кремния в верхнем слое подложки.

В этом случае, с учетом физических ограничений на искомую функцию, решение уравнения будет иметь вид:

$$N(i) = \begin{cases} -\frac{N_0 i}{l_m - 1} + \frac{N_0 l_m}{l_m - 1}, & \text{если } i < l_m \\ 0, & \text{если } i \geq l_m \end{cases} = N_0 f(i)$$

Где,  $f(i)$  – функция распределения атомов подложки.

Тогда добавочный сигнал  $I'(i)$  от  $i$ -ого слоя можно найти как:

$$I'(i) = \gamma f(i) I_{ML} \exp\left(-\frac{l-i}{\lambda \cos \theta}\right)$$

В таком случае полный добавочный сигнал:

$$I'(l) = \sum_{i=1}^l I'(i) = \sum_{i=1}^l \gamma f(i) I_{ML} \exp\left(-\frac{l-i}{\lambda \cos \theta}\right)$$

Найдем величину  $I_{ML}$ . Т.к. оже-сигнал от чистой подложки равен  $I_0 = \sum_{j=0}^{+\infty} I_{ML} \exp(-\frac{d_s}{\lambda_s} j) = \frac{I_{ML}}{1 - \exp(-\frac{d_s}{\lambda_s})}$ , где  $I_{ML}$  – оже-сигнал от первого слоя. Отсюда

$$I_{ML} = 1 - \exp(-\frac{d_s}{\lambda_s}) \text{ если принять нормировку } I_0 = 1.$$

Где,  $\lambda_s$  - длина свободного пробега в кремнии,  $d_s$  - диаметр атома кремния.

Теперь учтем, что из-за диффузии атомов кремния в междоузлия металлической пленки атомы РЗМ начнут раздвигаться, что отразится на толщине пленки:

$$d'(i) = d_m + d_s \gamma f(i)$$

Помимо этого, продиффундировавший кремний создаст дополнительные центры рассеяния электронов, что отразится на длине свободного пробега:

$$\lambda'(i) = \lambda_m \frac{1}{1 + \gamma f(i)} + \lambda_s \frac{\gamma f(i)}{1 + \gamma f(i)}$$

Таким образом, окончательно имеем выражение:

$$I(l) = \begin{cases} \exp(-\frac{l}{\lambda \cos \theta}), & \text{если } l < l_0 \\ \prod_{j=1}^l \exp(-\frac{d'(i)}{\lambda'(i) \cos \theta}) + \sum_{i=1}^l \gamma f(i) I_{ML} \prod_{j=i+1}^l \exp(-\frac{d'(i)}{\lambda'(i) \cos \theta}), & \text{если } l \geq l_0 \end{cases}$$

Данное выражение содержит три параметра. Совокупность этих параметров позволяет получить некоторые сведения о диффузии и переходном слое, который она порождает. Так,  $l_0$  определяет покрытие, начиная с которого происходит диффузия атомов подложки в пленку,  $l_m$  задает протяженность переходного слоя, а  $\gamma$  задает стехиометрический состав пленки в первом слое, зная же параметр  $\gamma$  и профиль распределения диффундирующих атомов  $f(i)$ , можно получить стехиометрический состав диффузной области вдоль всей границы раздела.

Полученная модель была апробирована на экспериментальных данных трех систем: Gd – Si(111), Sm-Si(111), Yb-Si(111). Данные для систем Sm-Si(111) и Yb-Si(111) были получены в лаборатории. Данные для Gd – Si(111) взяты из [1]. После вариации параметров системы были получены следующие результаты:

Таблица 1 (Параметры диффузии и переходных слоев)

	Gd	Sm	Yb
$l_0$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\square 1.5$
$l_m$	11	8-9	5
$\gamma$	1.0	0.75	0.65

При расчете теоретических зависимостей использовались значения толщин пленок подложки и РЗМ, а также длины свободного пробега оже-электронов в них. Эти данные были взяты из работ [4][5][6] соответственно. Величина  $d_s$  была принята за 1.57Å.

Из таблицы видно, что наиболее насыщенный и протяженный диффузный интерфейс образуется в случае Gd. Наименее выражен диффузный интерфейс в системе Yb-Si. В

случае же Sm реализуются промежуточные значения параметров диффузного интерфейса. Полученный результат хорошо согласуется с тем фактом, что в ряду Yb-Sm-Gd химическая активность атомов растет, что находит отражение и в их электронной структуре. Также стоит отметить, что количество продиффундировавшего (в монослоях) кремния линейно зависит от теплоты плавления элемента [4].

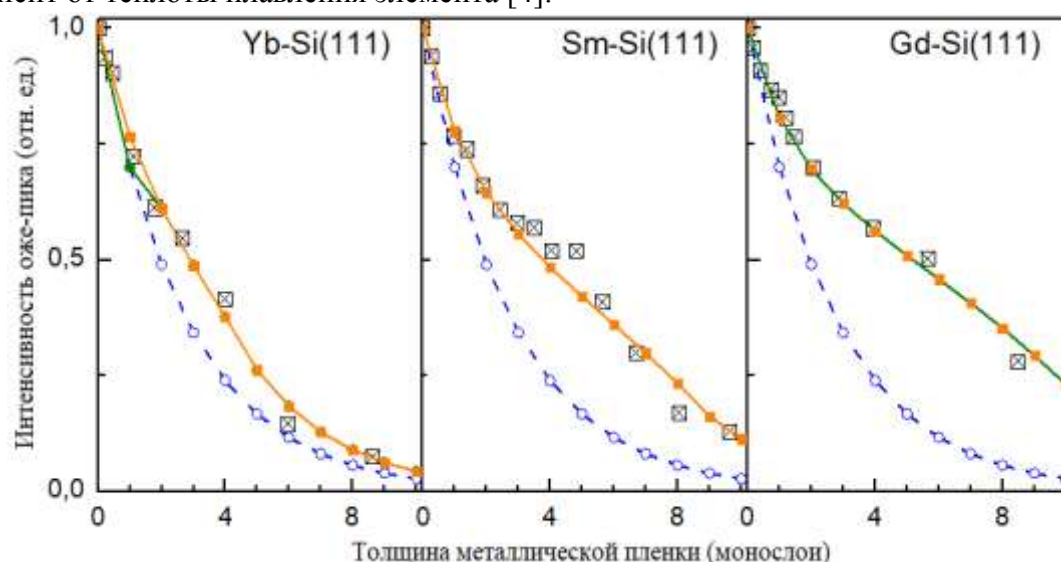


Рис. 1. Теоретические и экспериментальные зависимости

Обращает на себя внимание и тот факт, что существует корреляция между теплотой сублимации и теплотой плавления, с одной стороны, и количеством продиффундировавших атомов (в монослоях), с другой стороны. Это позволяет сделать предположение о том, что при росте пленки на поверхности происходит фазовый переход (металлизация) и энергия, выделяющаяся вследствие перехода, тратится на разрыв связей атомов в подложке. После разрыва связей у атомов появляется возможность продиффундировать глубь пленки.

В ряду Yb-Sm-Gd теплота плавления растет, поэтому снижается и величина критического покрытия, также в этом ряду растет и химическая активность элементов, что влияет на количество диффузных атомов и на протяженность диффузного интерфейса.

Таким образом, в этой работе была создана модель, позволяющая количественно интерпретировать результаты ЭОС. На основании этой модели были определены параметры диффузных границ раздела РЗМ – Si, а также созданы их модели.

### Список литературы

1. Falko P Netzer Rare earth overlayers on silicon J Phys.: Condens. Matter 7 991 (1995)
2. Giorgio Rossi d and f metal interface formation on silicon Surface Science Reports 7 1-101 (1987)
3. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Мир, (1989)
4. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов. АН СССР, (1962)
5. F. Gerken, J. Barth, R. Kammerer Surface shifts on rare earth metals Surface Science 117 468-474 (1982)
6. S.Tanuma, CJ Powell, DR Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over 50-2000eV range, Surface and Interface Analysis 17 (13) (1991)

## РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ НАГРЕВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИ- МОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТА ПЕРЕДАЧИ

РЫБАКОВ И.О., ТЕСТОВ И.О.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В настоящей работе представлена конструкция оснастки с нагревательным элементом, предназначенной для использования в составе измерительного стенда, определены требования, предъявляемые к ней, а также проведено математическое моделирование.

*Ключевые слова:* температурные коэффициенты; диэлектрическая проницаемость; магнитная проницаемость; математическое моделирование; измерительные рупора; коэффициент передачи

Материалы, используемые при разработке электромагнитных экранов (ЭМЭ), характеризуются определенными значениями магнитной и диэлектрической проницаемости, а также удельного сопротивления, которые изменяются в зависимости от температуры. Соответственно, с изменением электродинамических параметров изменяется и эффективность экранирования.

Температурные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей характеризуются значениями температурных коэффициентов:

$$TK_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1(T_2 - T_1)}, \quad TK_{\mu} = \frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_1(T_2 - T_1)},$$

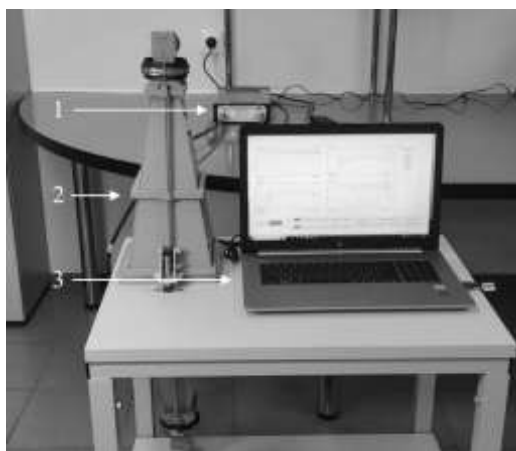
где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – диэлектрические проницаемости материала при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;

$TK_{\varepsilon}$  – температурный коэффициент диэлектрической проницаемости;

$\mu_1$  и  $\mu_2$  – магнитные проницаемости материала при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;

$TK_{\mu}$  – температурный коэффициент магнитной проницаемости [2, 3].

Целью данной работы является разработка включающей в себя нагревательный элемент оснастки, предназначенной для использования в составе портативного закрытого измерительного стенда (рисунок 1) [1].



*Рис. 1. Вид портативного закрытого измерительного стенда: 1 – АКПП-6602; 2 – измерительные широкополосные рупора; 3 – персональный компьютер [1]*



Стенд включает в себя: векторный анализатор цепей АКПП-6602 (1), измерительные широкополосные рупора (2) и персональный компьютер (3). Он позволяет проводить измерения частотных зависимостей коэффициента передачи  $S_{21}$ .

Рекомендуемый размер образцов, с которыми проводятся измерения, должны быть не менее 170×170 мм. Образец устанавливается между рупорами и полностью перекрывает их раскрыв.

Образцами являются тонкие пленки различных материалов, таких как металлы и полимеры, нанесенные на стеклянную подложку толщиной до 3 мм, либо на тонкую полимерную пленку, например, пленку для лазерной печати.

Требования для конструкции оснастки:

- отсутствие металлических компонентов оснастки в области измерения;
- расстояние между рупорами должно быть не более 5 мм;
- отсутствие значительного нагрева рупоров при использовании оснастки;
- равномерный нагрев образца до необходимой температуры.

Основным конструкционным материалом при изготовлении используется сталь СТ0, благодаря ее низким внутренним напряжениям, хорошей свариваемости и низкой стоимости [4].

Источниками нагрева служат четыре плоских силиконовых нагревателя, расположенных сверху и снизу образца (по 2 с каждой стороны) (рисунок 2а).

Характеристики нагревателей приведены в таблице 1.

Таблица 1.

**Основные характеристики силиконовых нагревателей**

Наименование	Единицы Измерения	Значение
Длина	мм	200
Ширина	мм	100
Толщина	мм	2...5
Рабочее напряжение	В	до 230
Мощность	Вт	до 250

Исследование температурного поля, создаваемого двумя нагревателями (рисунок 2б), показало, что для обеспечения его равномерности необходимо использовать дополнительный элемент, выполненный из алюминиевого сплава Д16. Использование двух таких листов толщиной 3 мм позволяет создать равномерное температурное поле (погрешность при измерении не более 1...2 °С).

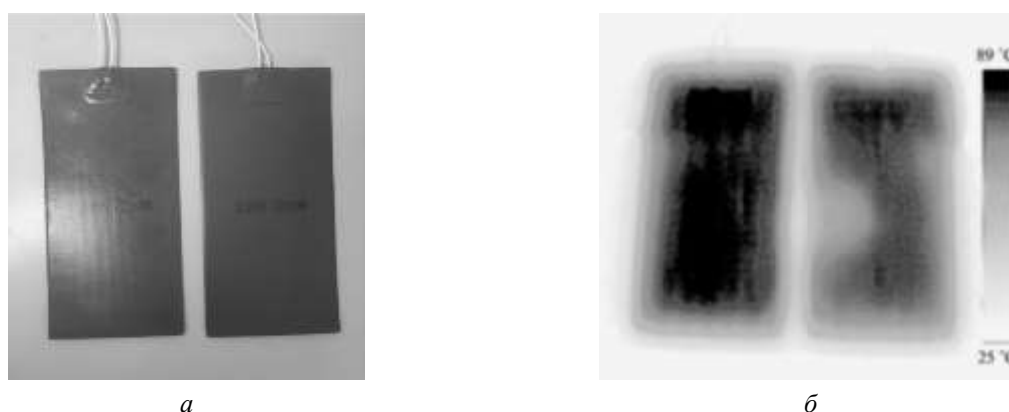


Рис. 2. Плоские силиконовые нагреватели: а – вид; б – распределение температуры

На основании проведенных исследований были сделаны выводы о взаиморасположении основных элементов конструкции оснастки. Разработка конструкции была проведена при помощи САПР «Компас 3D». В состав оснастки входит металлическое основание 1, на котором размещена нагревательная ячейка, а также предусмотрено отверстие для измерительных рупоров (рисунок 4).

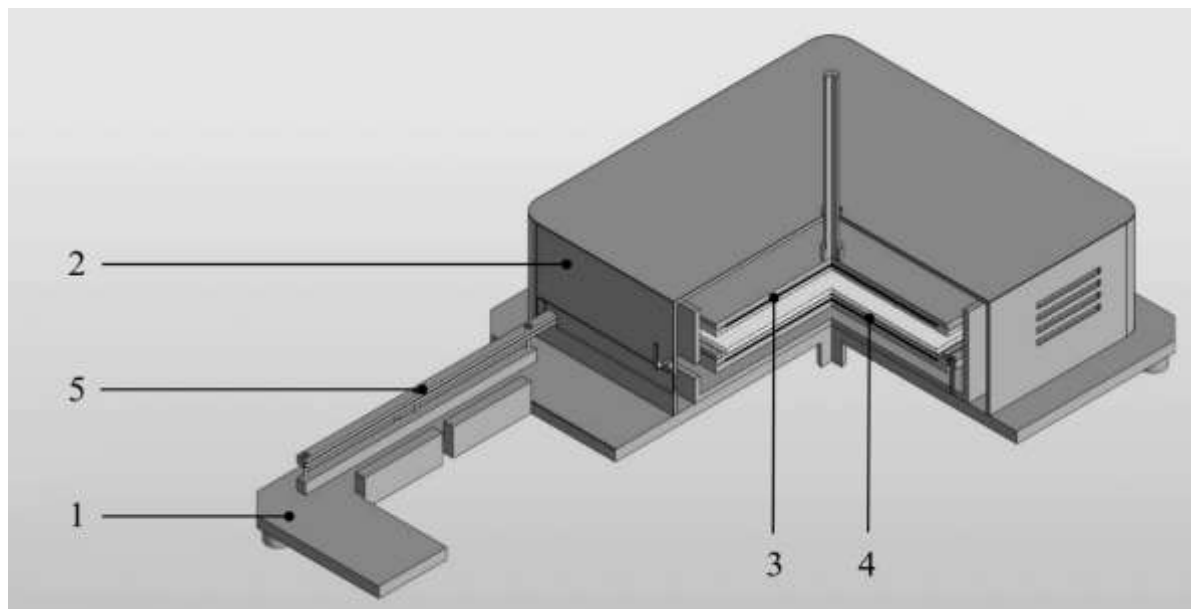


Рис. 4. 3D модель оснастки: 1 – основание с отверстием для рупоров; 2 – внешний кожух; 3 – верхний нагреватель; 4 – нижний нагреватель; 5 – салазки

Термоизоляция нагревательной ячейки обеспечивается с помощью внешнего кожуха 2, внутри которого установлена отражающая изоляция из вспененного полиэтилена, обеспечивающая термодинамическое равновесие, необходимое для равномерности нагрева образца.

Внутри ячейки находится система нагревателей 3 и 4, между которыми расположена рамка с образцом. Оснастка позволяет проводить измерения образцов с габаритными размерами от 180×180 мм до 210×210 мм при их толщине до 3 мм. Металлическая рамка перемещается по салазкам 5.

Результаты экспериментального исследования сравнивались с результатами математического моделирования в программной среде «COMSOL Multiphysics», проведенного для предлагаемой конструкции оснастки. При моделировании выбирались конструкционные материалы, наиболее близкие по своим свойствам к использованным при конструировании оснастки:

- сталь СТ0 – основные элементы конструкции;
- стеклотекстолит – материал прослойки прижимной части нагревателей;
- силиконовая резина – материал нагревателей;
- алюминий P1535A – теплопроводящая пластина между нагревателями и образцом.

Результаты моделирования оснастки (в разрезе) для времени нагрева образца 600 с и напряжении на нагревателях 230 В представлены на рисунке 5.

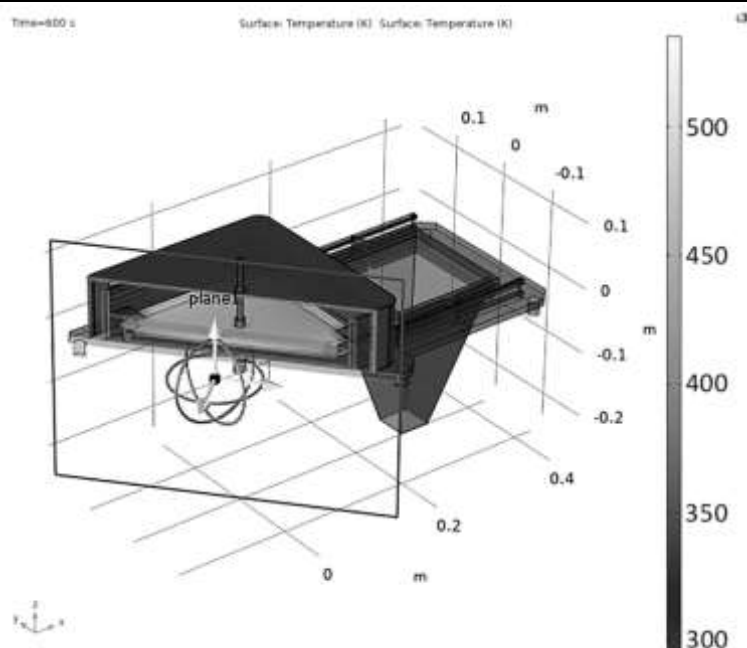


Рис. 5. Моделирование оснастки (в разрезе) для 600 с

Как видно из рисунка 5, точками теплоотвода из нагревательной ячейки являются прижимной стержень и салазки, однако, теплоотводом салазок можно пренебречь. Равномерность нагрева образца соответствует требуемому результату, которого удалось достичь с помощью минимизации точек контакта со структурными элементами и добавлением теплопроводящего элемента из алюминиевого сплава Д16.

Через 600 с образец разогревается до температуры 120 °С. Примерно через 1200 с устанавливается полное термодинамическое равновесие, но измерения можно проводить спустя 600 с, так как к этому моменту образец разогревается до требуемой температуры.

### Заключение

В результате работы спроектирована конструкция оснастки с нагревательным элементом для использования в составе портативного закрытого стенда при исследовании частотных зависимостей коэффициента передачи. Математическое моделирование показало, что оснастка обеспечивает равномерность нагрева образцов в пределах погрешности 1...2 °С за 1200 с, требования по разработке оснастки выполнены. Безопасность рупоров проверена: их температура не превышает 60 °С.

Авторы благодарят Спудая Никиту Руслановича за помощь в проведении математического моделирования температурного поля.

Исследование частично выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-19-00719).

### Список литературы

1. В. Лучинин, О. Тестов, К. Гареев, Д. Тестов, И. Тестов, И. Хмельницкий. Гибридные пассивно-активные миниатюрные системы электромагнитной защиты.
2. М.Р. Неамах, В.Б. Соколов. Магнитные свойства шлама очистки ваграночных газов.
3. Д.М. Казарновский, Б.М. Тареев. Испытание электроизоляционных материалов и изделий, 1980.
4. ГОСТ 535-2005. Прокат сортовой и фасонный из стали углеродистой обыкновенного качества. М.: Стандартинформ, 2008.

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР СТАННАТА ЦИНКА

РЫБИНА А.А., БУЗОВКИН С.С.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Газовые сенсоры на основе  $ZnSnO_3$  представляют большой интерес для детектирования различных газов из-за селективности, высокой чувствительности, а также быстрого времени восстановления и отклика. Однако необходимо совершенствование их характеристик. Например, увеличение удельной площади поверхности и количества дефектов, а также создание нанокompозитов.

*Ключевые слова:* газовые сенсоры, станнат цинка, наноструктуры

Станнат цинка, в отличие от бинарных полупроводниковых оксидов, является более востребованным соединением благодаря свойствам: высокая подвижность электронов, стабильность [1-3]. В сенсорах на основе  $ZnSnO_3$  газочувствительность исследуют через измерение электрического сопротивления, как отношение сопротивления на воздухе к сопротивлению при подаче целевого газа. Улучшение свойств газочувствительных сенсоров может быть достигнуто путем подбора концентраций реагентов для гидротермального синтеза [4,5], создание полых структур для увеличения удельной площади поверхности [6,7], а также создание дефектов на поверхности [8].

В работе [4] улучшение газочувствительных свойств было достигнуто путем подбора оптимальной концентрации реагентов. Станнат цинка был получен гидротермальным синтезом. Максимальный отклик составлял 8,24 при  $310^\circ\text{C}$  и 1000 ppm изопропилового спирта. Минимальная температура отклика -  $156^\circ\text{C}$ , которая ниже стандартных рабочих температур газовых сенсоров на основе оксидов металлов. Другим методом улучшения свойств сенсоров является создание полых структур [9,10]. В работе [9] методом совместного осаждения были получены полые цветкообразные структуры  $TiO_2/ZnSnO_3$ .

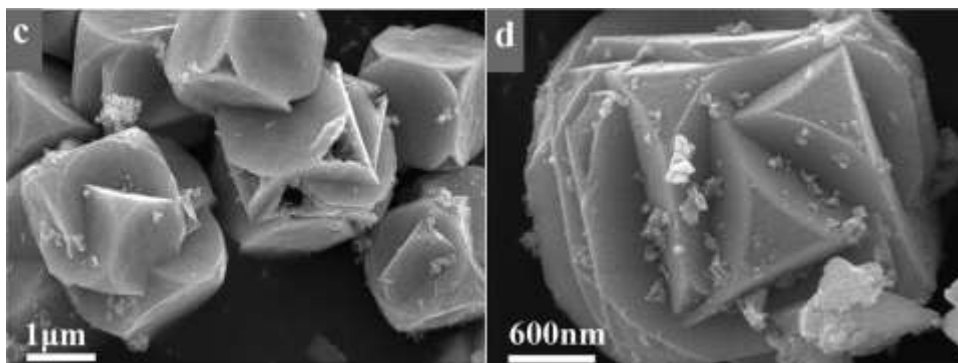


Рис. 1. SEM изображения  $ZnSnO_3$  декорированный  $TiO_2$  с содержанием (c) 5 масс. дол., (d) 10 масс. дол.

Такие структуры получают при увеличении концентрации  $NaOH$  в результате коррозии, что приводит к увеличению удельной площади поверхности. При исследовании чувствительности образцов  $ZnSnO_3$  и нанокompозита  $TiO_2/ZnSnO_3$  к 1000 ppm этанола при  $80^\circ\text{C}$  отклики составили 9 и 66, соответственно. Также исследования проводились при ультрафиолетовом облучении при комнатной температуре, и было получено, что отклик  $ZnSnO_3$  оказался гораздо ниже, чем  $TiO_2/ZnSnO_3$ . Наночастицы  $TiO_2$  могут образовывать множество гетеропереходов, благодаря плотной адсорбции, что может подавлять

рекомбинацию фотогенерируемых электронно-дырочных пар и, следовательно, повышать чувствительность к этанолу.

Также одним из опасных газов в природе является ацетон, взрывоопасный и легко воспламеняющийся. При определении этого газа хорошие результаты показал  $\text{Bi-ZnSnO}_3/\text{CuO}$  [10].  $\text{CuO}$  был получен гидротермальным синтезом, а  $\text{Bi-ZnSnO}_3$  методом осаждения. С помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) были получены изображения частиц, по которым определили их размеры и структуру.  $\text{CuO}$  имеет структуру пластин, шириной 300-400 нм и толщиной 10 нм, а  $\text{ZnSnO}_3$  - полую высокопористую кубическую структуру с длиной стороны 1 мкм и толщиной стенок 130 нм (рис.1).  $\text{Bi-ZnSnO}_3/\text{CuO}$  показал чувствительность к 100 ppm ацетона (395) при  $375^\circ\text{C}$  выше, чем  $\text{ZnSnO}_3$  и  $\text{Bi-ZnSnO}_3$ . Также его оптимальная рабочая температура оказалась на  $50^\circ\text{C}$  ниже. Время отклика/восстановления составило 4 с/12,5 с. Такие результаты являются следствием того, что ионный радиус Bi больше, чем у Cu и Zn. Это приводит к увеличению пор и количества дефектов, следовательно, к увеличению количества адсорбционных центров.

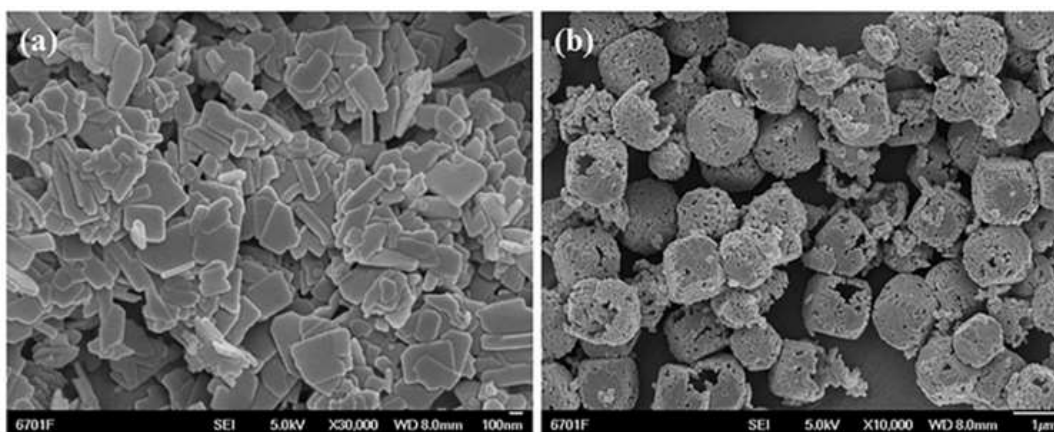


Рис. 2. SEM изображения (a)  $\text{CuO}$  и (b)  $\text{ZnSnO}_3$

В работах [9,10] также исследовали чувствительность к ацетону датчиков на основе многокомпонентной структуры  $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$  и нанокompозита  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnSnO}_3$ . Вогнутые микрокубы  $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$  были изготовлены с помощью простого жидкофазного метода. Чувствительность к ацетону составила 18,3, время отклика/восстановления 5 с/6 с при температуре  $260^\circ\text{C}$ . Нанокompозит  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnSnO}_3$  был получен двухступенчатым гидротермальным методом с последующим прокаливанием. Структура  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , похожая на морского ежа, позволяет получить отличную газочувствительность и быстрое время отклика/восстановления при 30 ppm ацетона и  $200^\circ\text{C}$ . Таким образом, при изменении компонентов системы, можно улучшить характеристики сенсора. Нахождение оптимальной многокомпонентной структуры является перспективным направлением развития газовых сенсоров.

С развитием промышленности количество  $\text{CO}_2$  в атмосфере увеличилось, что пагубно сказывается на природе и человеке. Углекислый газ - удушающий газ, нахождение в помещении с повышенным содержанием его приводит к интоксикации. В работе [11] было показано влияние времени синтеза на чувствительность к  $\text{CO}_2$ . Было выяснено, что на характеристики газового сенсора значительно влияет время гидротермального воздействия. Эксперимент проводился при времени синтеза 12, 16 и 20 часов. Оказалось, что 12 часов синтеза недостаточно для формирования упорядоченной структуры: частицы собирались случайным образом при контакте. А при 20 часах синтеза кислород, образующийся при

разложении, разрушает полую структуру шестигранника  $ZnSnO_3$ . При 16 часах синтеза образуется полая рыхлая структура шестигранника с большим количеством пор. Такая структура увеличивает удельную площадь поверхности и количество адсорбционных центров. В ходе эксперимента было выяснено, что влажность уменьшает чувствительность к целевому газу, так как молекулы  $H_2O$  занимают центры адсорбции. Наибольшая чувствительность была достигнута при облучении фиолетовым светом, а при ультрафиолетовом свете возникает фотолиз  $CO_2$ , что снижает реакцию на газ. При комнатной температуре,  $400\text{млн}^{-1} CO_2$  и облучении фиолетовым светом чувствительность составила 4,65.

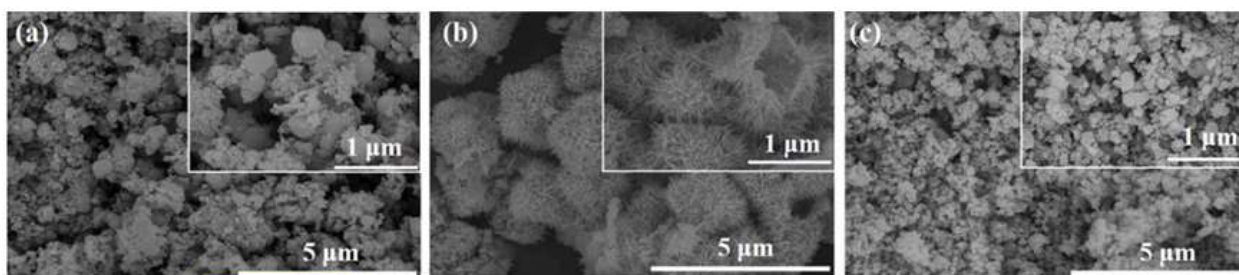


Рис. 3. FESEM изображения эволюции морфологии  $ZnSnO_3$  с различным временем гидротермальной обработки: (a) 12 ч, (b) 16 ч, (c) 20ч.

С помощью комбинированного метода гидротермального синтеза с щелочным травлением была получена полая кубическая структура  $ZnSnO_3$  с контролируемой концентрацией кислородных вакансий [12]. Полученная структура показывает высокую чувствительность (1418) к  $100\text{ ppm } H_2S$  при  $335^\circ C$  с малым временем отклика/восстановления - 6 с/22 с.

В работах [13,14] исследуется чувствительность к триэтиламину (ТЕА). Нанокубы  $ZnSnO_3$  были синтезированы с помощью микроволнового гидротермального метода с последующим прокаливанием. Данный образец показал хорошую чувствительность и селективность к ТЕА. Также малое время отклика при рабочей температуре  $350^\circ C$ . Нижний предел обнаружения для данного датчика составил 0,6 ppm. Структура  $ZnSnO_3/ZnO$ , полученная методом одностадийного гидротермального синтеза, имела вид полого куба  $ZnSnO_3$  и наночастиц  $ZnO$  на его поверхности. Сенсор на основе данного композита имеет чувствительность 101 к 50 ppm ТЕА при  $160^\circ C$ . Исходя из этого, использование нанокompозитов, по сравнению со станнатом цинка, позволяет уменьшить рабочую температуру и повысить чувствительность к меньшим концентрациям целевого газа.

Таким образом, создание и применение газовых сенсоров актуально на сегодняшний день в связи с острой заинтересованностью экологическими проблемами и безопасностью. Улучшение газочувствительных характеристик сенсоров можно вести разными способами как используя новые соединения, так и подбирая условия синтеза.

### Список литературы

1. Налимова С.С., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Современное состояние исследований в области синтеза и применения станната цинка // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 4. С. 311-325.
2. Levkevich E.A., Maksimov A.I., Kirillova S.A., Nalimova S.S., Kondrat'ev V.M., Semenova A.A. Synthesis, investigation and gas sensitivity of zinc stannate layers // Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIconRus 2020. 2020. P. 984-986.
3. Levkevich E.A., Semenova A.A., Maximov A.I., Nalimova S.S., Kirillova S.A., Moshnikov V.A., Zhukov M.V. Study of interaction between  $H_2O$  molecules and ZTO-ZHS surface // AIP Conference Proceedings. 2020. P. 0018936.

4. Шомахов З.В., Налимова С.С., Шурдумов Б.З., Максимов А.И., Мошников В.А. Наноструктуры станната цинка для газовых сенсоров с высоким быстродействием // Физико-химические аспекты изучения кластеров наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып.14. С. 726-735.
5. Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажиков З.Х. Исследование формирования слоев станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 7. С. 1132-1135.
6. Wang X., Ding B., Liu Y., Zhu X., Li H., Xia M., Fu H., Li M. Synthesis of 3D flower-like ZnSnO<sub>3</sub> and improvement of ethanol-sensing properties at room temperature based on nano-TiO<sub>2</sub> decoration and UV radiation // Sensors and Actuators B: Chemicals 2018. V. 264. P.119-127.
7. Jiang L., Xue K., Chen Z., Cui Q., Xu S. High performance of gas sensor based on Bi-doped ZnSnO<sub>3</sub>/CuO nanocomposites for acetone // Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V. 329. P. 1-10.
8. Шомахов З.В., Налимова С.С., Аубекеров К., Гукетлов А.М., Мошников В.А. Влияние дефектов структуры поверхности наностержней оксида цинка на их газочувствительные свойства // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2022. Т. 27. № 5. С. 571-580.
9. Zhang J., Jia X., Lian D., Yang J., Wang S., Li Y., Song H. Enhanced selective acetone gas sensing performance by fabricating ZnSnO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> concave microcube // Applied Surface Science 2021. V. 542. P. 148555
10. Guo W., Huang L., Zhao B., Gao X., Fan Z., Liu X., He Y., Zhang J. Synthesis of the ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnSnO<sub>3</sub> nanocomposite and enhanced gas sensing performance to acetone // Sensors and Actuators B: Chemicals 2021. V. 346. P. 130524
11. Liu K., Zheng Z., Xu J., Zhang C. Enhanced visible light-excited ZnSnO<sub>3</sub> for room temperature ppm-level CO<sub>2</sub> detection // Journal of Alloys and Compounds 2022. V. 907. P. 1-11
12. Wang Z., Miao J., Zhang H., Wang D., Sun J. Hollow cubic ZnSnO<sub>3</sub> with abundant oxygen vacancies for H<sub>2</sub>S gas sensing // Journal of Hazardous Materials 2020. V. 391. P. 122226
13. Sa B. S., Zito C. A., Perfecto T. M., Volanti D. P. Porous ZnSnO<sub>3</sub> nanocubes as a triethylamine sensor // Sensors and Actuators B: Chemicals 2021. V. 338. P. 129869
14. Yan Y., Liu J., Zhang H., Song D., Li J., Yang P., Zhang M., Wang J. One-pot synthesis of cubic ZnSnO<sub>3</sub>/ZnO heterostructure composite and enhanced gas-sensing performance // Journal of Alloys and Compounds 2019. V. 780. P. 193-201

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЗОННОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРОФИЛЛА В КАРСКОМ МОРЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ДАННЫМ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

РЯБЧЕНКО В.П.<sup>1</sup>, ГОРЯИНОВ В.С.<sup>1</sup>, ДВОРНИКОВ А.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

*им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)*

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский филиал института океанологии им. П.П.Ширшова РАН (СПбФ ИО РАН)

**Аннотация.** На основе региональной модели общей циркуляции и биогеохимии Карского моря рассчитаны сезонные изменения фотосинтетически активной радиации (ФАР) и концентрации хлорофилла на поверхности моря. Реконструирована сезонная изменчивость распределения ФАР и фитопланктона на поверхности моря в областях, покрытых снежно-ледяным покровом, в 2015г. Пространственные распределения этих характеристик в разные моменты годового цикла сравниваются с данными спектрального дистанционного зондирования.

*Ключевые слова:* фотосинтетически активная радиация, хлорофилл, математическое моделирование, дистанционное зондирование, Карское море.

Главным фактором, определяющим развитие фитопланктона в полярных морях, является фотосинтетически активная радиация (ФАР). Известно, что измерение ФАР на поверхности моря, покрытого снежно-ледяным покровом, практически не осуществимо. Цель настоящей работы - оценка сезонных изменений ФАР и концентрации хлорофилла,

характеризующего биомассу фитопланктона, в поверхностном слое Карского моря на основе математического моделирования и данных дистанционного зондирования.

### **Моделирование физических и биогеохимических процессов в Карском море**

В настоящей работе используется основанная на модели общей циркуляции Массачусетского технологического института (MITgcm) [1] региональная модель Карского моря (KAra Sea Model – KASM). Модель имеет высокое горизонтальное разрешение 1500 м. Модель морского льда MITgcm основана на динамико-термодинамической модели вязкопластического морского льда. Эта модель была объединена с трехмерной 7-компонентной моделью пелагической экосистемы и биогеохимии океана, позволяющей среди прочих характеристик рассчитать биомассу фитопланктона. Морские граничные условия на открытой границе включают в себя уровень моря, скорость течений, температуру и соленость воды, толщину и сплоченность морского льда, а также концентрации биогеохимических переменных. На границе с атмосферой задаются скорость и направление ветра, облачность, атмосферное давление на уровне моря, поток падающей коротковолновой радиации  $Q_a$ , скорость осадков, температура и влажность воздуха.

Начальные и морские граничные условия задаются по данным океанского реанализа MERCATOR [2]. Атмосферный форсинг представлен ежечасными данными реанализа ERA5 [3]. Расход рек задается согласно архиву R-ArcticNet [4].

Расчетная сетка представляет собой криволинейную квазиортогональную сетку с Северным полюсом, перенесенным в западное полушарие, что позволяет достичь более равномерной пространственной дискретизации в исследуемом районе. Шаг по времени для основного расчета задавался равным 120 секундам, период вычислений составил 30 лет, первые 20 лет модель разгонялась (spin up), результаты 10 последних лет (2012-2021 гг.) используются для анализа и сравнения с имеющимися экспедиционными и спутниковыми данными.

В настоящей работе исследуется сезонная изменчивость рассчитанных с помощью описанной модели полей потока ФАР и концентрации фитопланктона на поверхности моря. Рассматривается 2015 год.

Поток ФАР  $Q_{PAR}$  (поток энергии от Солнца в диапазоне 400 -700 нм) на верхней границе океана, совпадающей с нижней границей снежно-ледяного покрова в случае его наличия и с нижней границей атмосферы на открытой воде, рассчитывается по данным о потоке падающей коротковолновой радиации  $Q_a$  и альбедо подстилающей поверхности (снег/лед или вода)  $\alpha$  следующим образом:

$$Q_{PAR} = \alpha_p (1 - \alpha) Q_a \exp(-k_s h_s - k_i h_i),$$

где  $h_s$  и  $h_i$  – толщина снега и льда,  $k_s$  и  $k_i$  – коэффициенты ослабления поглощенной радиации  $(1 - \alpha)Q_a$  снегом и льдом, равные соответственно  $16 \text{ м}^{-1}$  и  $1,5 \text{ м}^{-1}$ ,  $\alpha_p = 0.41$  – доля ФАР в полном потоке поглощенной солнечной радиации.

Концентрация биомассы фитопланктона, выраженная в ммоль N  $\text{м}^{-3}$ , находится в результате решения одного из уравнений переноса и трансформации биогеохимических переменных модели. При её расчете используются найденные в процессе решения задачи поля скорости течений, температуры воды, потока ФАР, концентрации растворенного неорганического азота, биомассы зоопланктона и детрита.

### **Методы дистанционного зондирования**

Представленные ниже карты ФАР и концентрации хлорофилла-а получены по данным S-NPP/ VIIRS комплекса визуальных и инфракрасных изображений/радиометров VIIRS (The Visible and Infrared Imager/Radiometer Suite) [5]. Этот комплекс используется на серии



космических аппаратов Объединенной полярной спутниковой системы JPSS (the Joint Polar Satellite System), работающей в партнерстве с Финляндией (Суоми) (the Suomi National Polar-orbiting Partnership, S-NPP). S-NPP является первым космическим кораблем в этой серии, а VIIRS является преемником MODIS (MOderate Resolution Imaging Spectroradiometer, спектрорадиометр с визуализацией среднего разрешения) для генерации различных продуктов данных по наукам о Земле. VIIRS имеет 22 спектральных полосы в диапазоне от 412 нм до 12 мкм.

*Алгоритм определения ФАР.* Используемый NASA алгоритм оценивает среднесуточную ФАР на поверхности океана в единицах эйнштейн  $\text{м}^{-2} \text{сут}^{-1}$ , коэффициент пересчета которых в  $\text{Вт м}^{-2}$  равен 2.538. Для алгоритма расчета ФАР требуется набор полос датчиков в видимом диапазоне спектра, для которых наблюдаемая радиация на верхней границе атмосферы обычно не поглощается облаками. Это означает, что по крайней мере несколько полос датчиков в видимом диапазоне могут измерять изменения яркости от очень темного океана до очень ярких облаков. Многие полосы датчиков цвета океана предназначены для насыщения (остановки изменения) при яркости значительно ниже этого предела, но датчики могут включать подмножество полос с более высокими пределами яркости. В датчике VIIRS используются следующие полосы в нанометрах: 469, 555, 645 и 410, 443, 486, 551, 671. Значения ФАР не вычисляются, если яркость на верхней границе атмосферы отрицательна или зенитный угол солнца превышает 90 градусов, а также если метки, установленные при предварительном анализе данных измерений, указывают на наличие суши (LAND), или солнечных бликов (HIGLINT), или морского льда (SEAICE).

*Алгоритм определения концентрации хлорофилла а.* По этому алгоритму рассчитывается приповерхностная концентрация хлорофилла-а в  $\text{мг м}^{-3}$ . Он основан на эмпирических соотношениях, полученных на основе измерений хлорофилла-а *in situ* и дистанционных измерений коэффициентов отражения от поверхности океана (Rrs). Реализация алгоритма требует наличия трех или более полос датчика в спектральном диапазоне 440–670 нм. Алгоритм применим ко всем современным датчикам цвета океана. В настоящей работе используется набор данных 3-уровня.

### **Результаты**

При обработке данных математического моделирования были получены ежесуточные карты распределения сплоченности льда, ФАР и концентрации фитопланктона на поверхности Карского моря. Их анализ показал, что активный рост фитопланктона в 2015г. начинается в мае на участках открытой воды, а также в маргинальной зоне льда ( $0.8 >$  сплоченность льда  $>0.15$ ) и полыньях в сплоченном льде (сплоченность  $>0.8$ ) (рис.1). В сезонном ходе концентрации фитопланктона отмечается три максимума: в первой половине июня, в конце июля и в конце августа-начале сентября (рис.2). Фитопланктон в период существования ледового покрова развивается не только на открытой воде, но и в маргинальной зоне льда. Фотосинтетическая активность практически прекращается к концу октября.

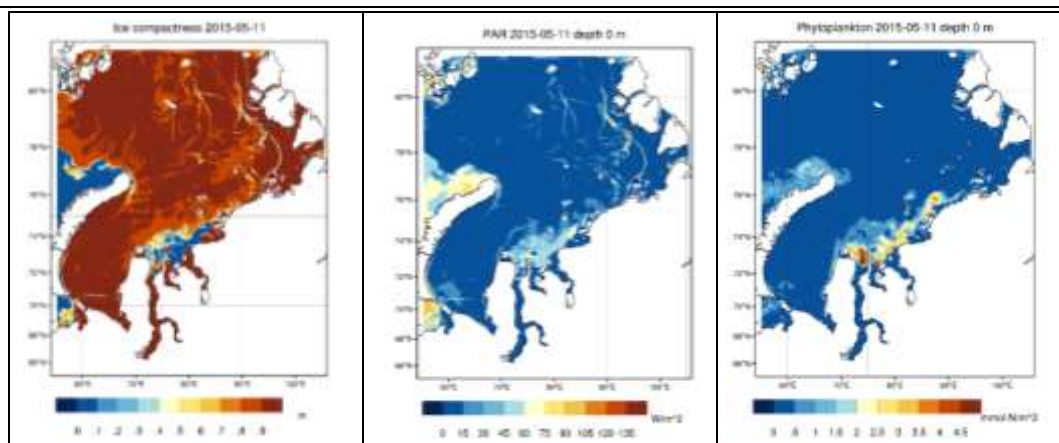


Рис. 1. Распределение сплоченности льда, ФАР и концентрации фитопланктона на поверхности Карского моря 11.05.2015г.

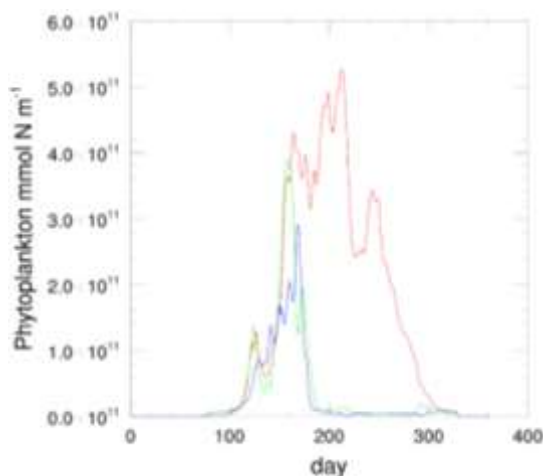


Рис. 2. Годовой ход количества фитопланктона в верхнем 1-метровом слое моря в зоне открытой воды (красная кривая), маргинальной зоне льда (зеленая кривая) и под сплоченным льдом (синяя кривая) в 2015 г.

Сравнение пространственных распределений ФАР, полученных с помощью спутникового зондирования и математической модели, свидетельствует об их качественном соответствии, хотя спутниковые оценки на несколько десятков процентов оказались выше модельных оценок (рис. 3.) Отметим, что на модельной карте существует область пониженных значений ФАР у северной границы моря, тогда как на спутниковой карте здесь отмечено “белое пятно”, вызванное скорее всего, наличием льда. Спутниковое и модельное распределения хлорофилла-а также демонстрируют качественное соответствие за исключением областей эстуариев рек и завышение спутниковых оценок по отношению к модельным.

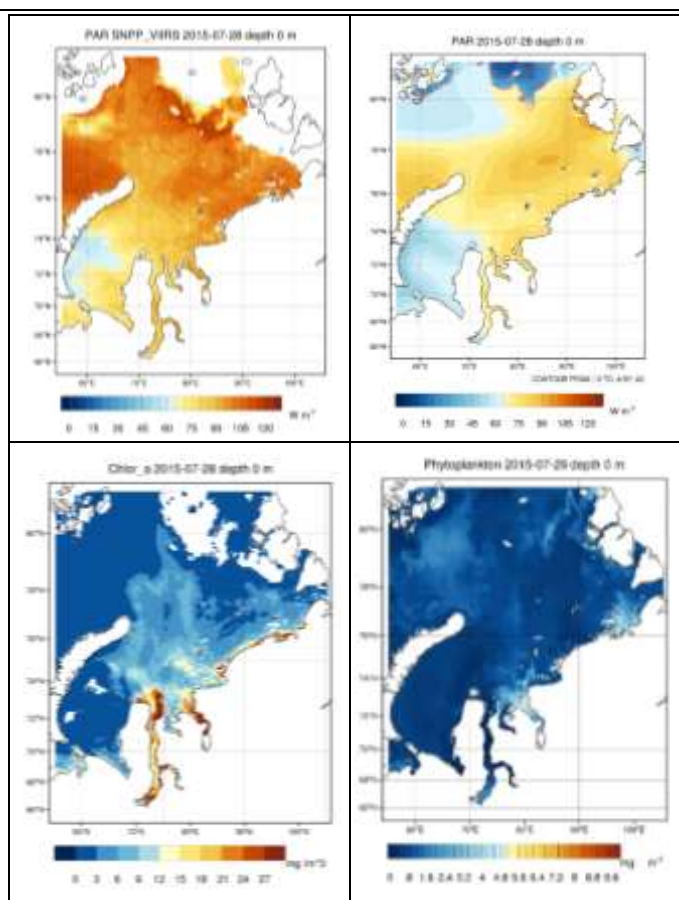


Рис.3. ФАР (верхний ряд) и концентрация хлорофилла (нижний ряд) по данным SNPP\_VIIRS (левый столбец) и результатам моделирования (правый столбец) 28.07.2015г.

В заключение, математическая модель, в отличие от спутникового зондирования, дает нам БОЛЬШИЕ возможности для исследования характеристик поверхности моря, недоступной для дистанционного зондирования. В данной работе была реконструирована сезонная изменчивость распределение фитопланктона на поверхности моря в областях, покрытых снежно-ледяным покровом.

### Список литературы

- 1 Marshall J., Adcroft A., Hill C., Perelman L., Heisey C. A finite-volume, incompressible navier-stokes model for studies of the ocean on parallel computers // J. Geophys. Res. 1997. 102(C3). 5753—5766.
- 2 (<https://www.mercator-ocean.eu/en/ocean-science/glorys/>)
- 3 (<https://climate.copernicus.eu/>)
- 4 (<https://www.r-arcticnet.sr.unh.edu/v4.0/AllData/index.html> )
- 5 (<https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/13/>)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ГИБРИДНОЙ МОДЫ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

САМСЫГИН П.Ф.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В данной статье описывается исследование поверхности полимерных материалов методами атомно-силовой микроскопии. Измерения проводились в гибридном режиме. Представлены карты поверхностей, сил адгезии, модули Юнга, упругие деформации под воздействием зонда.

*Ключевые слова:* АСМ, гибридный режим, полимерные материалы

### **Введение**

Полимерные материалы отличаются многофункциональностью, легкостью и долговечностью, что делает их востребованными в технике. Они применяются в самых разных областях, включая производство упаковки, изоляционных материалов, космических кораблей и автомобилей [1]. Уникальная структура полимеров позволяет удовлетворять требованиям, которые невозможно выполнить с помощью других материалов, таких как металлы и стекло. Более того, полимерные материалы легко поддаются формованию, обработке и окраске, что дает широкие возможности для использования в различных технических процессах [2].

Атомно-силовая микроскопия позволяет не только подробно исследовать морфологию поверхности, но и качественно изучать различные свойства и характеристики поверхности с высоким разрешением. Кроме того, путем комбинации различных методик становится возможным определить фазовый состав многокомпонентных наноструктурированных материалов [3].

Гибридный режим атомно-силового микроскопа объединяет два режима сканирования: режим контактной АСМ и режим ближнего поля. В контактном режиме зонд контактирует с поверхностью образца и регистрирует изменение силы взаимодействия, что позволяет получать информацию о топографии поверхности. Однако, этот метод имеет свои недостатки, например, зонд может повредить поверхность образца или становится сложным для использования при исследовании мягких образцов. Режим ближнего поля использует электромагнитное поле для обнаружения свойств поверхности. Зонд сканирует образец вблизи поверхности, и изменения в электрических свойствах образца позволяют получить дополнительную информацию о его свойствах. Однако, этот метод также имеет ограничения, например, он не может обнаружить небольшие выступы на поверхности образца. Гибридный режим АСМ сочетает эти два метода для получения более полной информации о свойствах поверхности образца [4][5].

Принцип функционирования гибридного режима атомно-силового микроскопа заключается в последовательной записи и обработке кривых силы в каждой точке сканирования. Для этого, расстояние между зондом и образцом изменяется по закону, близкому к гармоническому, с частотой порядка килогерц. Благодаря этому, зонд испытывает взаимодействие с поверхностью образца тысячи раз в секунду. Анализ кривых силы-расстояние позволяет создавать карты свойств образца с высоким пространственным разрешением, включая морфологические, наномеханические, электрические, тепловые, пьезоэлектрические и другие свойства, при минимальном воздействии на образец [6].

### **Эксперимент**

В качестве исследуемых образцов были использованы поликарбонат и полиэтилентерефталат: образец поликарбоната является одним из слоев компакт-диска, образец полиэтилентерефталата - магнитным диском дискеты. Измерения проводились при помощи сканирующего зондового микроскопа NT-MDT Integra с использованием зондов марки NSG01. При использовании гибридного режима регистрировались рельеф поверхности, силы адгезии, работа сил адгезии, модуль Юнга, а также жесткость образца и его упругие деформации под воздействием зонда. Были получены изображения различного масштаба. В зависимости от размеров области и параметров сканирования для получения наиболее качественных и достоверных изображений подбиралась скорость сканирования, которая не превышала 10 мкм/с.

### Результаты и обсуждение

Исходя из полученных результатов, можно сказать, что поверхности образцов являются сложными, что проявляется на картах распределения рельефа (рис.1-2). Поверхности выполнены в виде канавок. При рассмотрении различных параметров, таких как модуль Юнга (рис. 3-4), силы адгезии системы «зонд-образец» (рис. 5-6), упругие деформации образцов под воздействием кантилевера (рис. 7-8), наблюдается равномерный характер распределения значений. Данные, сильно превосходящие средние значения на поверхности, могут быть обусловлены загрязнением образца.

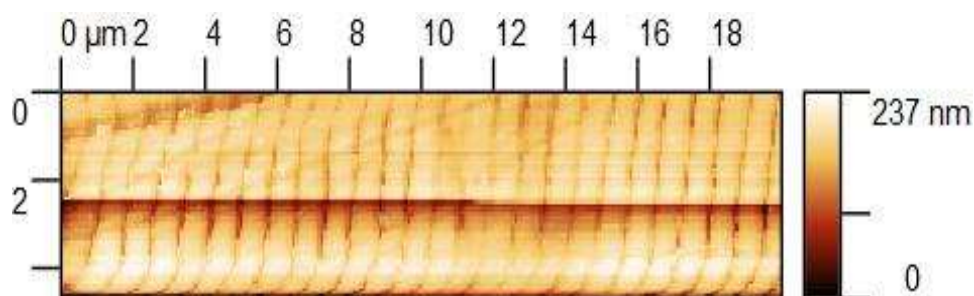


Рис. 1. Изображение рельефа поверхности поликарбоната

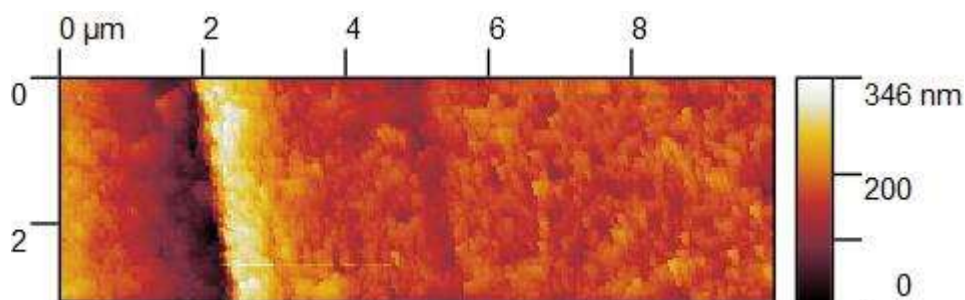


Рис. 2. Изображение рельефа поверхности полиэтилентерефталата

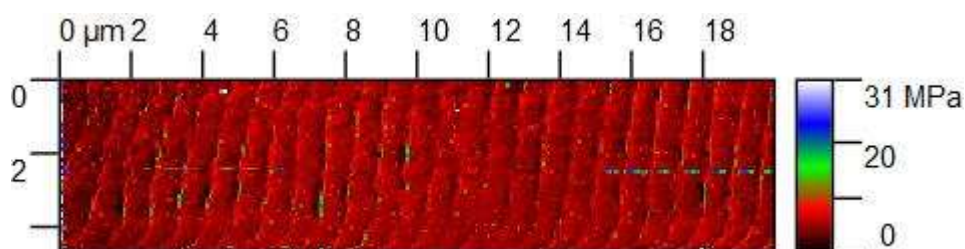


Рис. 3. Карта распределения модуля Юнга поликарбоната

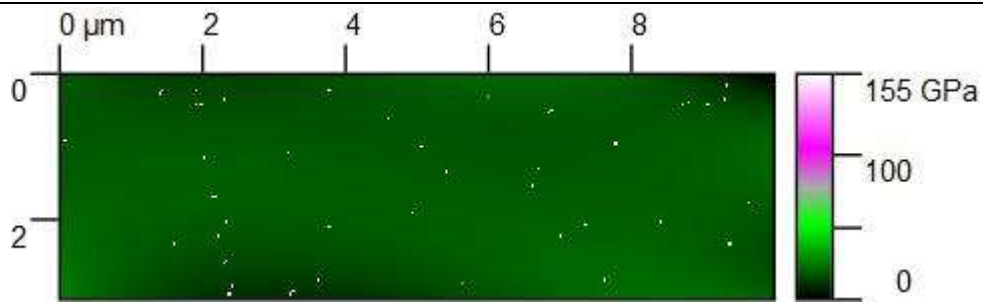


Рис. 4. Карта распределения модуля Юнга полиэтилентерефталата

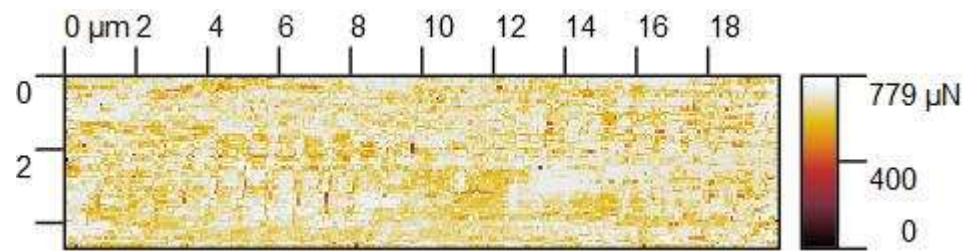


Рис. 5. Карта распределения сил адгезии поликарбоната

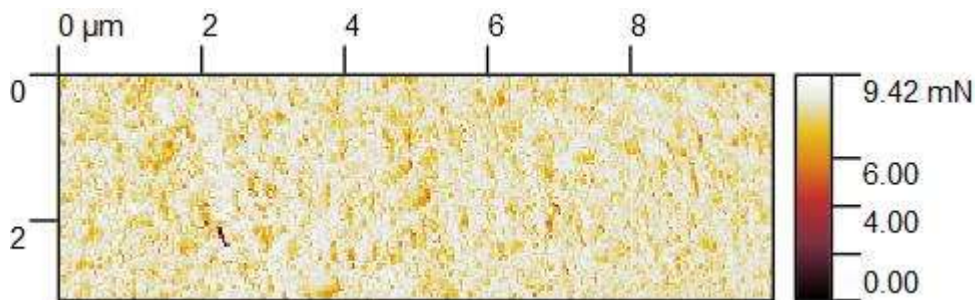


Рис. 6. Карта распределения сил адгезии полиэтилентерефталата

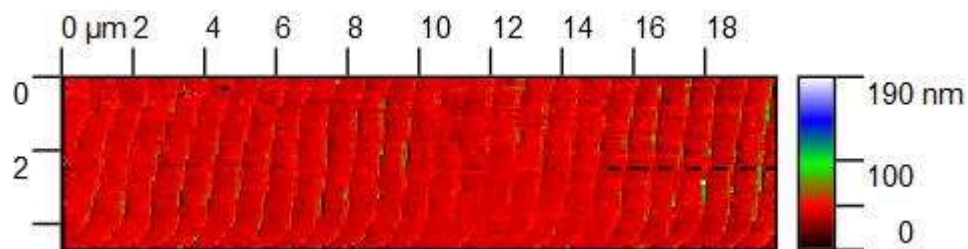


Рис. 7. Карта распределения деформации образца поликарбоната

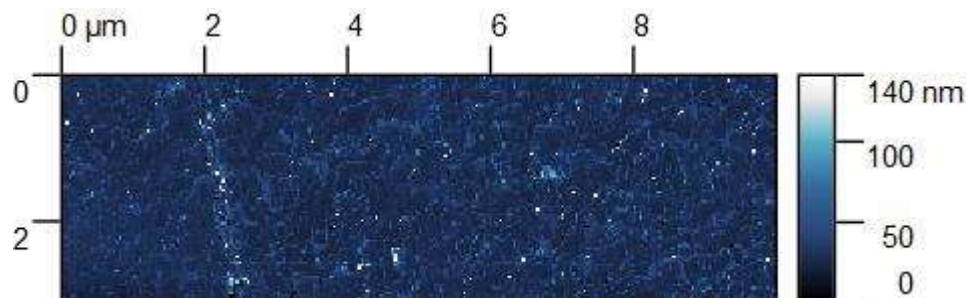


Рис. 8. Карта распределения деформации образца полиэтилентерефталата

## Заключение

С помощью гибридного режима атомно-силового микроскопа было проведено исследование полимерных материалов. По полученным изображениям были выявлены особенности рельефа образцов. Карты рельефа подтверждают наличие углублений и дорожек, необходимых для записи информации на носитель. Это объясняет данную форму поверхности. Предполагается, что шероховатости на рельефе могли образоваться как из-за записанной информации, так и из-за механических повреждений.

### Список литературы

1. Fried, J.R. Polymer Science and Technology, 3rd Edition. // Prentice Hall, 2014.
2. Wu, W. Polymer Materials for Electronic Applications. // Springer, 2015.
3. Chernov E.A., Samsonov V.A., Spivak Y.M., Grebenshchikova E.A. The effect of electrochemical oxidation time on the surface morphology of oxidized indium phosphide // Journal of Physics: Conference Series. «International Conference PhysicA.SPb 2020». — 2020. — С. 012111.
4. Мошников В.А., Федотов А.А., Румянцева А.Н. Методы сканирующей зондовой микроскопии в микро- и нанoeлектронике: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003. – 84 с.
5. Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. – Т.56.-С.930.
6. Pogorelov, E.G., & Dunaev, A.V. (2018). Jumping mode of scanning probe microscopy: a review. // Physics-Uspekhi, 61(2), 163-191.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО МОДУЛЯТОРА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

СЕРГЕЕВА В.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Данная статья посвящена исследованию электрооптического модулятора оптического излучения. Электрооптический модулятор входит в состав множества устройств для обработки оптических сигналов и генерации электрических сигналов. Как пример, электрооптический модулятор является основным компонентом для реализации оптоэлектронного генератора, которому находят применение в радиотехнике и цифровой обработке информации.

*Ключевые слова:* Модуляция оптического излучения, электрооптический модулятор, эффект Погкельса, электрооптический эффект.

### 1. Введение

Электрооптические модуляторы – это устройства, которые позволяют изменять интенсивность светового потока с помощью электрического сигнала. Они являются важными компонентами в различных современных системах связи, таких как оптические передатчики, световодные сенсоры, оптические процессоры и другие приборы [1].

Электрооптические модуляторы имеют ряд преимуществ перед другими типами модуляторов, таких как механические или термооптические. Они позволяют быстро и точно изменять свойства материала, что делает их идеальным выбором для создания высокоскоростных оптических устройств. Кроме того, электрооптические модуляторы могут работать в широком диапазоне длин волн и имеют низкие потери сигнала, что обеспечивает высокую эффективность передачи данных [2].

Целью данной работы является создание модели экспериментальной установки для измерения характеристик электрооптического модулятора лазерного излучения.

## **2. Описание принципа работы электрооптического модулятора и экспериментальная модель**

Реализация модели эксперимента электрооптического модулятора является важной задачей в области оптических коммуникаций и вычислительных систем. Модель позволяет исследовать его характеристики и оптимизировать его производительность. С помощью моделирования можно оценить влияние различных параметров на работу модулятора и схем на его основе, таких как амплитуда и частота входного сигнала, полуволновое напряжение и напряжение смещения. Кроме того, моделирование может помочь определить оптимальные параметры модулятора для конкретного применения, что позволяет улучшить его производительность и эффективность.

### **2.1 Принцип работы**

Работа внешнего модулятора излучения основывается на электрооптическом эффекте, его суть заключается в изменении тензора оптической непроницаемости среды при воздействии на неё электрическим полем, что обусловлено поляризацией кристаллов. Следствием электрооптического эффекта является наведённое двулучепреломление, вызванное изменением показателей преломления. Исходная линейно-поляризованная волна разделяется на две ортогональные составляющие: обыкновенный и необыкновенный лучи. Необыкновенный луч распространяется медленнее обыкновенного, из-за различия их показателей преломления, вследствие чего на выходе возникает разность фаз двух оптических волн. Различают два вида электрооптических эффектов по отношению к напряженности электрического поля: линейный электрооптический эффект – эффект Поккельса и квадратичный электрооптический эффект – эффект Керра [3], [4]. Больше число устройств построены на использовании линейного электрооптического эффекта, так как эффект Керра проявляется менее сильно, чем эффект Поккельса, следовательно, при наличии линейного электрооптического эффекта квадратичным можно пренебречь.

Устройство амплитудного электрооптического модулятора представляет собой электрооптический кристалл, заключённый между двумя скрещёнными поляризаторами. При отсутствии напряжения на кристалле, излучение, прошедшее, через первый поляризатор, будет полностью остановлено вторым, в то время как наличие напряжения приведёт к пропуску части светового пучка через второй поляризатор.

При подаче на радиочастотный вход электрооптического модулятора сигнала, мощность оптического излучения, генерируемая лазером, будет изменяться в соответствии с формой радиочастотного сигнала и передаточной кривой модулятора. Если модулятор работает в линейном режиме, то при малых амплитудах входного радиочастотного сигнала будет происходить амплитудная модуляция лазерного излучения без искажений. Амплитудно-модулированный оптический сигнал может быть передан на некоторое расстояние, например, по оптическому волокну, а его сигнальная составляющая выделена фотодетектором. В случае подачи на модулятор сигнала с большой амплитудой, из-за свойства нелинейности передаточной кривой модулятора, произойдёт искажение информационной составляющей сигнала. Учёт нелинейности является важной задачей при проектировании устройств на основе электрооптических модуляторов, что и продемонстрировано в данной работе.



## 2.2 Экспериментальная модель

Для реализации эксперимента по исследованию параметров электрооптического модулятора потребуется установка, состоящая из лазера, самого электрооптического модулятора, оптоволокну, фотодиода, спектрометра, а также источников питания: постоянного и переменного. Модель такой установки, выполненная в программе Simulink, представлена на рис. 1.

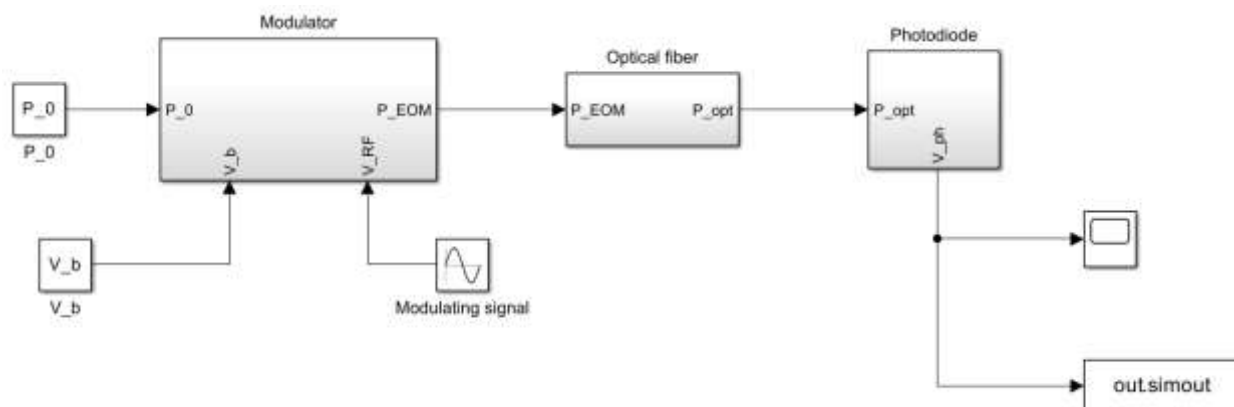


Рис.1. Модель экспериментальной установки, созданная при помощи программы Simulink

В ходе моделирования эксперимента было исследовано влияние амплитуды модулирующего напряжения на вид спектра выходного излучения. Так как электрооптический модулятор обладает нелинейной передаточной характеристикой, то при подаче гармонического сигнала на вход модулятора, на выходе можно получить ряд гармоник. Результаты моделирования представлены на рис. 2.

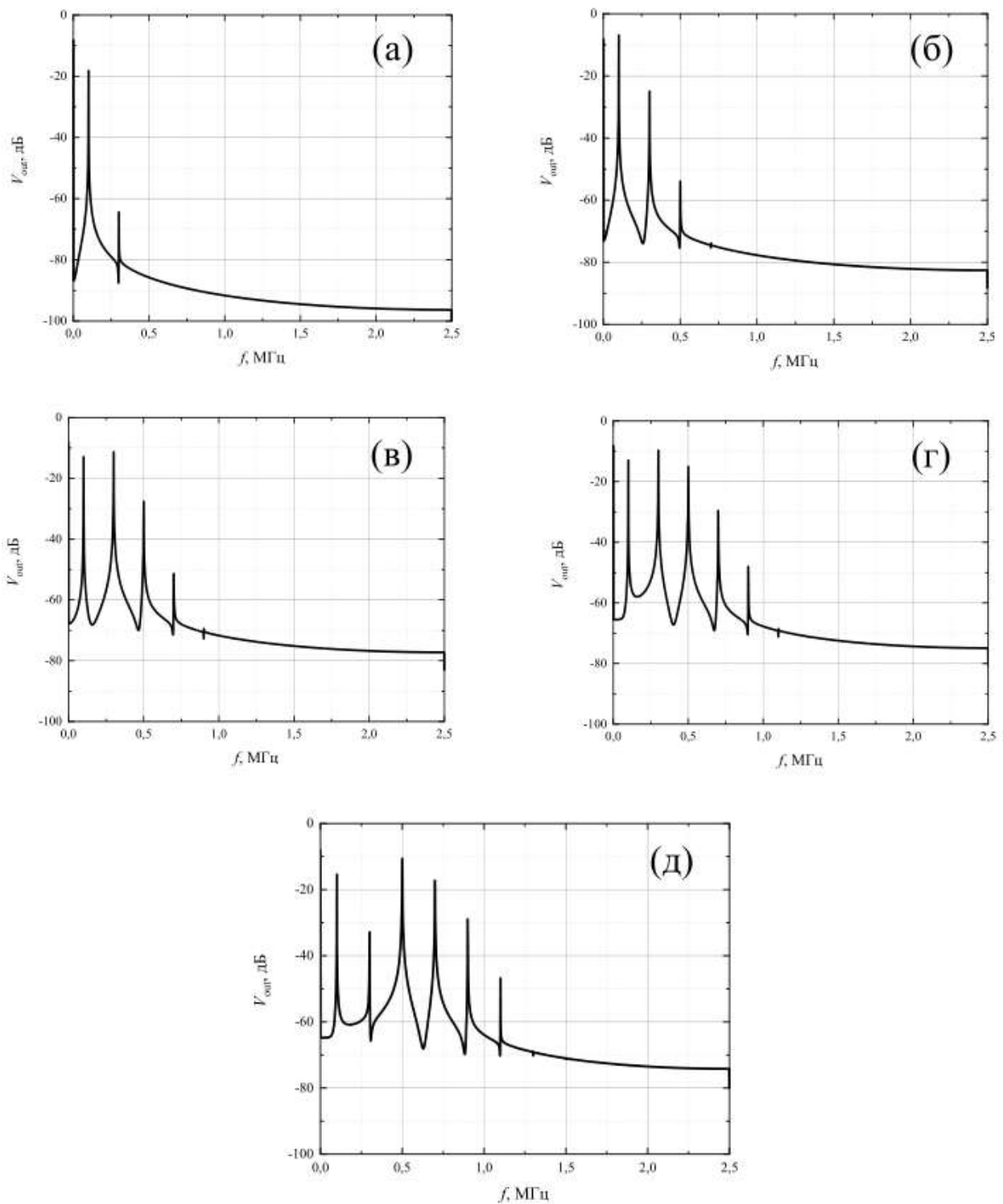


Рис.1. Спектры выходного сигнала при амплитудах модулирующего напряжения а) 100 В, б) 500 В, в) 1000 В, г) 1500 В, д) 2000 В

### 3. Заключение

В работе была представлена схема моделирования экспериментального макета в программе Simulink, включающая ЭОМ, оптоволокно и фотодиод. После проведения эксперимента в работе были получены спектры на выходе фотодиода, которые содержат ряд гармоник. Таким образом, было показано, что разработанный экспериментальный макет может использоваться для исследования электрооптических модуляторов. При изменении амплитуды модулирующего сигнала на входе электрооптического модулятора спектр выходного сигнала может содержать больше гармоник. Это происходит из-за нелинейной зависимости коэффициента пропускания модулятора от амплитуды модулирующего сигнала. Также можно увидеть, что гармоники отличаются по значениям амплитуд.

### Список литературы

1. Петров В. М., Шамрай А. В. СВЧ Интегрально-оптические модуляторы. Теория и практика. – 2021.
2. Yao X. S., Maleki L. Optoelectronic oscillator for photonic systems //IEEE journal of Quantum Electronics. – 1996. – Т. 32. – №. 7. – С. 1141-1149.
3. Панов М. Ф., Соломонов А. В., Филатов Ю. В. Физические основы интегральной оптики. – 2010.
4. Смирнов Е. А., Киселев А. С. Основы лазерной техники //Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2015.

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИНКАПСУЛЯЦИИ ПЕПТИДНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА С ЦЕЛЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ЕГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ В ПЛАЗМЕ КРОВИ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ

СМИРНОВ Е.А.<sup>1,2</sup>, СОНИН Д.Л.<sup>2</sup>, ШУЛЬМЕЙСТЕР Г.А.<sup>2</sup>, НИКИФОРОВ А.И.<sup>1,2</sup>, ЧЕБУРКИН Ю.В.<sup>2</sup>, КОРОЛЕВ Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

<sup>2</sup>ФГБУ Национальный медицинский исследовательский центр

им. В.А. Алмазова Минздрава России

### Аннотация

В работе описывается инновационный способ инкапсулирования терапевтических агентов для их таргетной доставки. В качестве основы-носителя действующего вещества использован аэросил А-200. На его поверхности синтезирован спейсер, заканчивающийся аминогруппой. При помощи функциональной группы иммобилизован короткий пептид ПИК-7, проявляющий противоотечные и противовоспалительные действия в пораженных тканях. Полученный нанообъект инкапсулирован в липосомы для лучшей биодоступности и биосовместимости. Эффективность полученного липосомального препарата проверена на лабораторных животных.

*Ключевые слова:* тераностика, адресная доставка лекарств, пептиды, наночастицы, инфаркт миокарда.

### Введение

Вопрос адресной доставки лекарств в последние годы оказывается в фокусе исследовательского внимания, о чем свидетельствует динамика роста статей в научной базе данных PubMed (рисунок 1). Обычные лекарства могут действовать неспецифично и с запаздыванием, требуют больших объемов действующего вещества, часто вызывают негативные побочные эффекты для всего организма [1]. Применение тканеспецифичных пептидов в тандеме с «капсулой-носителем», способной доставить лекарство точно в очаг поражения – решило бы все проблемы: эффективная доза уменьшится в разы, значительно повысится быстрое действие, исчезнут последствия нежелательных побочных явлений [2].

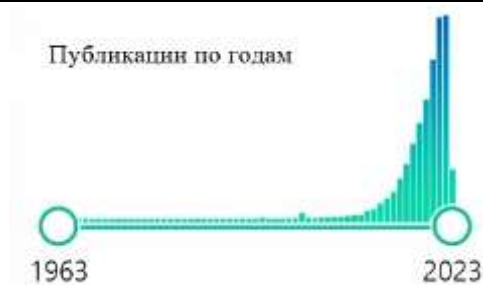


Рисунок 2. Количество публикаций на тему тераностики согласно базе данных PubMed

Проницаемость сосудистой стенки определяется состоянием эндотелиального монослоя и может значительно возрасти при различных патологических состояниях, приводя к развитию отека и повреждению органов и тканей [3].

Предложенное Ширинским В.П. решение [4] – пептидные ингибиторы киназы (ПИК), изобретение относится к биологически активному пептиду, обладающему способностью предотвращать развитие сосудистой гиперпроницаемости в стрессовых ситуациях. Благодаря этому свойству, пептид может быть применен в кардиологии и других областях медицины для коррекции эндотелиальной дисфункции.

Одним из наиболее проблемных недостатков препарата является малое время жизни в плазме крови. Изобретатели пептида искали решение в модификации структуры пептида, а именно, замена природной L-конфигураций на D-конфигурацию, т.к. они не распознаются протеолитическими ферментами [4]. Однако, подобные вмешательства в архитектуру пептида могут ухудшить его ингибиторную активность. Чтобы не ухудшать определенные характеристики препарата за счет других немаловажных показателей, было предложено помещать ПИК в липосомы, т.к. вещества, заключенные внутри липосом, задерживаются там на длительное время [1]. Структура липосом позволяет инкапсулировать широкий круг фармакологических активных веществ [2]. Однако, при инкапсулировании ПИК7 в липосомы, было установлено, что внутри липосом пептид не задерживается. Препарат почти сразу выходил из липосом, что не решало основную проблему: увеличение времени жизни пептида в плазме крови. Нами было предложено следующее решение: функционализировать ПИК7 аминированные наночастицы аэросила А-200 [5], которые в свою очередь инкапсулировать в липосомы.

Готовый к введению препарат представляет собой липосомы диаметром 100-200 нм, содержащие аминированные наночастицы аэросила А-200, к которым присоединен пептид ПИК7.

Аминирование аэросила проводилось при помощи 3-аминопропилтриэтоксисилана [5] при кипячении в течение 2 часов в среде бензола (рисунок 2). Полученный образец отмывался этанолом, затем водой и редиispersировался в водной среде.

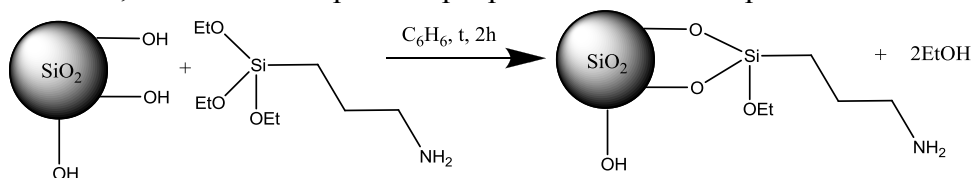


Рисунок 3. Реакция аминирования аэросила

Для определения ёмкости по доступным аминогруппам, проводилось определение степени хемосорбции с их поверхности индоцианина зеленого (ИЦЗ). Ёмкость по ИЦЗ образцов составила 64,5 мг на грамм носителя, что соответствует плотности прививки 0.0832

ммоль/г. Предположительно емкость по белку будет иметь такой же порядок, поскольку они имеют схожие молярные массы.

Иммобилизация пептида проводилась на аминированные наночастицы аэросила (рисунок 3)

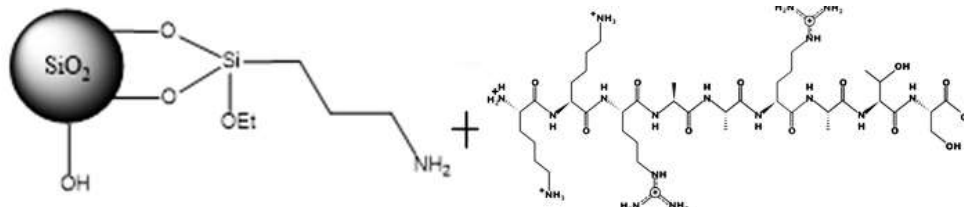


Рисунок 4. Реакция присоединения пептида ПИК7 к аминированным частицам

Липосомы с инкапсулированным тканеспецифичным пептидом на А-200-NH<sub>2</sub> были синтезированы методом гидратации тонкой пленки. Для синтеза липосом сначала получали липидную пленку. Для этого в круглодонную колбу объемом 1000 мл помещали навески соевого лецитина и холестерина в количестве 75 мг и 15 мг соответственно. Далее растворяли в 15 мл хлороформа. Для предотвращения окисления липидов добавляли 10 мкл α-токоферола ацетата. Растворитель упаривали на ротационном испарителе (RE-5000 Rotary Evaporator, Китай) под вакуумом (N 810 LABORPORT, UK) (рисунок 4а) без нагревания до полного испарения хлороформа и образования тонкой липидной пленки. Полученную липидную пленку досушивали при температуре водяной бани 35±5 °С до состояния прозрачности около часа. Затем гидратировали 15 мл раствора А-200-NH<sub>2</sub>-ПИК7 при постоянном помешивании колбы для более активного процесса гидратации. В качестве постформационной обработки, липосомы были подвергнуты воздействию ультразвука малой интенсивности в течение 15 минут.

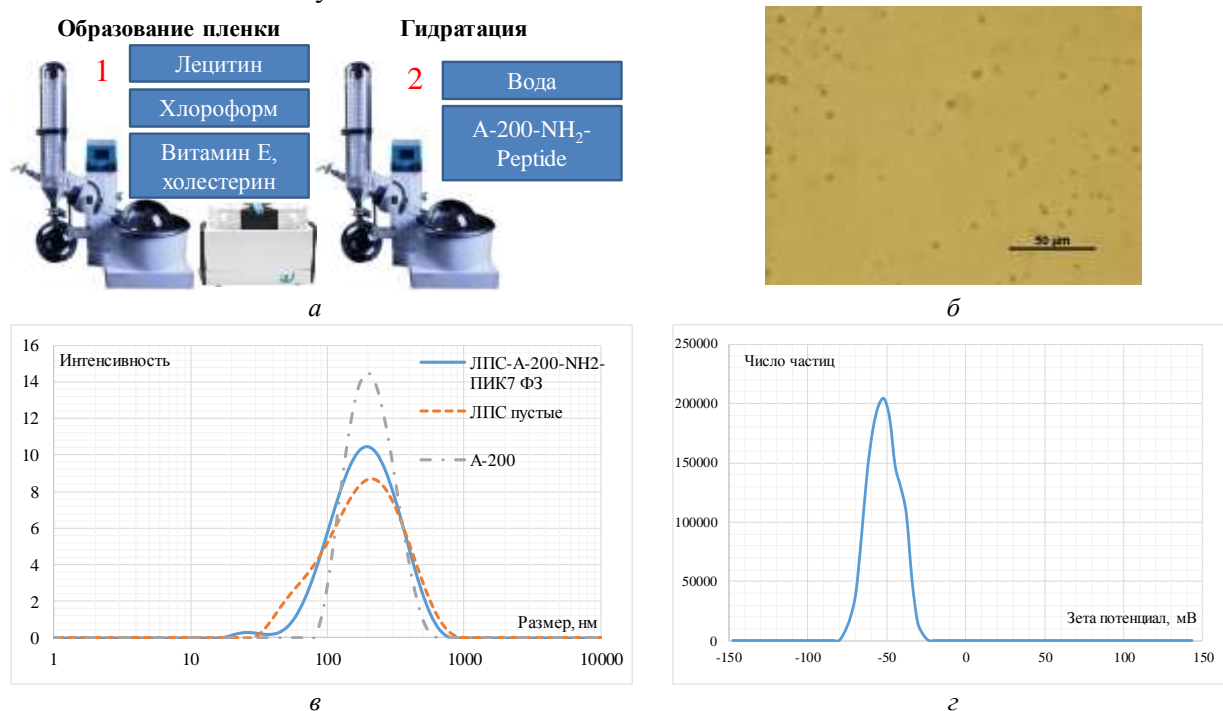


Рисунок 4. Синтез и физико-химические свойства нанообъектов: а – схема синтеза липосомальных форм; б – микрофотография больших многослойных липосом; в – распределение частиц по размерам; г – Зета потенциал синтезированных липосом

Исходный носитель —аэросил имел средний размер частиц порядка 200 нм, но более узкое распределение по сравнению с липосомальной формой (рисунок 4в). По-видимому, в конечном образце существует небольшое количество липосом не содержащих аэросил и их агломератов.

Исходный размер больших многослойных липосом, полученных после гидратации липидной пленки составил примерно 1—5 мкм (рисунок 4б).










Благодаря обработке ультразвуком малой интенсивности, происходила реорганизация больших многослойных липосом в однослойные наноразмерные, средним размером 200 нм и индексом полидисперсности 0,2415.

Значение зета потенциала составило -51.96 мВ (рисунок 4г). Такое высокое значение электрокинетического потенциала говорит о хорошей коллоидной устойчивости полученного образца.

Испытания на лабораторных крысах показали эффективность липосом с инкапсулированными частицами аминированного аэросила, функционализированные пептидом ПИК7. Зона некроза образца чистого пептида ПИК-7 снизилась по сравнению с контролем с 55.2% до 34.4% (таблица 1). Полученный препарат показал такое же примерно снижение зоны некроза 37.2% в значительно более низкой концентрации (в 8 раз).

Таблица 1

Средняя зона некроза после инфаркта миокарда

Вводимый препарат	Синий Эванса	ТТХ	Формалин	Зона некроза, %
ЛПС-А-200-NH <sub>2</sub> -ПИК7 0,13 мг/мл				37,2
ПИК7 1 мг/мл				34,4
ЛПС-А-200-NH <sub>2</sub>				55,2

### Список литературы

1. Lee Y., Thompson D. H. Stimuli- responsive liposomes for drug delivery //Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. – 2017. – Т. 9. – №. 5. – С. e1450.
2. Lombardo D., Kiselev M. A. Methods of liposomes preparation: formation and control factors of versatile nanocarriers for biomedical and nanomedicine application //Pharmaceutics. – 2022. – Т. 14. – №. 3. – С. 543.
3. Ширинский В. П. Роль киназы легких цепей миозина в барьерной функции эндотелия и перспективы использования ее ингибиторов при нарушениях сосудистой проницаемости //Кардиологический вестник. – 2006. – Т. 1. – №. 2. – С. 39-42.
4. Арзамасцев Е. В. Протеолитически устойчивый нонапептид, обладающий способностью предотвращать повышение гиперпроницаемости сосудистого эндотелия. – 2019.
5. Korolev D. et al. The Combination of Solid-State Chemistry and Medicinal Chemistry as the Basis for the Synthesis of Theranostics Platforms //Biomolecules. – 2021. – Т. 11. – №. 10. – С. 1544.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

СМИРНОВА В.О.<sup>1</sup>, ПУДОВА А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова(Ленина)

**Аннотация.** В рамках работы разработан лабораторный макет электрохимического сенсора для обнаружения ионов свинца. Определение наличия и концентрации ионов тяжёлого металла основано на принципе инверсионной вольтамперометрии. Проведено сравнительное исследование свойств нескольких композитных материалов в качестве рабочего электрода. Предел обнаружения сконструированного сенсора составил 10 нМ.

*Ключевые слова:* электрохимический сенсор, трехэлектродная ячейка, рабочий электрод, определение свинца, композитный материал, углерод

Мировая проблема загрязнения окружающей среды особенно усугубилась за последние сто лет, что связано с высоким темпом индустриализации. Особо опасными загрязнителями являются неорганические ионы, органические загрязнители, металлоорганические соединения, радиоактивные изотопы, газообразные загрязнители и наночастицы. Токсичными тяжёлые металлы делает их способность образовывать ковалентные связи. Наиболее важное следствие этого свойства состоит в том, что данные металлы могут ковалентно связываться с органическими группами. Примерами связывания с неметаллическими элементами являются связывание свинца и ртути с сульфгидрильными группами белка. Тяжелые металлы могут попасть в человека четырьмя путями: употребление зараженной пищи; вдыхание из атмосферы, употребление зараженной воды; и из-за контакта с кожей в сельскохозяйственных, фармацевтических, производственных, жилых и промышленных районах [1].

Спектроскопические методы, такие как атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), масс-спектропия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) традиционно применяются для мониторинга концентрации ионов тяжёлых металлов в окружающей среде. Электрохимические датчики являются не менее мощными инструментами для прямой и косвенной оценки. Данные сенсоры имеют множество преимуществ, таких как простота использования, точность и чувствительность, низкая стоимость, многоэлементный анализ и возможность обнаружения на месте. Чувствительность и селективность электрохимического сенсора могут быть дополнительно повышены за счет модификации электродов [2].

Так как тяжёлые металлы токсичны даже в следовых концентрациях, необходимо как можно сильнее повысить чувствительность сенсора, что возможно сделать благодаря методу инверсионной вольтамперометрии. Инверсионная вольтамперометрия - это двухэтапный метод, состоящий из этапа предварительного концентрирования и этапа растворения.

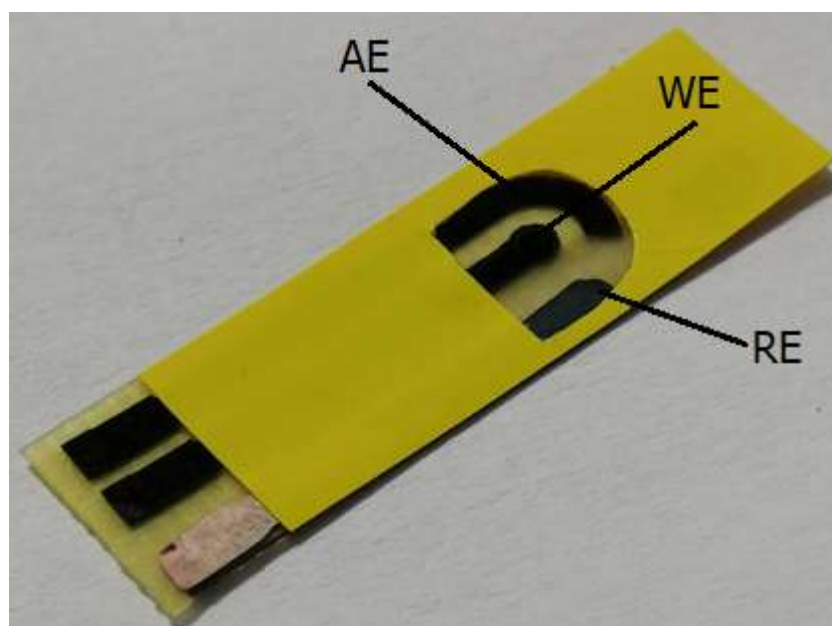
На этапе предварительного концентрирования потенциал устанавливается таким образом, чтобы электроосаждение аналитов происходило на рабочем электроде. Этот процесс включает электролитическое накопление растворенных ионов металлов, что позволяет повысить чувствительность датчика.

На второй стадии осевший на рабочий электрод аналит, растворяют путем приложения потенциала, противоположного потенциалу на этапе предварительного концентрирования. Данный этап является этапом измерения, так как здесь регистрируется вольтамперная кривая с характерными для каждого металла пиками окисления [3].

Электрохимический анализ проводится в трёхэлектродной электрохимической ячейке, электроды которой непосредственно контактируют с исследуемой жидкой пробой.

Данная ячейка состоит из трех электродов: рабочего, вспомогательного и электрода сравнения. Все электроды должны быть нерастворимы и химически стойки. Рабочий электрод обычно изготавливают из химически инертных материалов, таких как платина, углерод, ртуть. Выбор оптимального материала рабочего электрода важен, так как именно на этом электроде происходит реакция окисления, по которой определяют наличие и количество ионов тяжёлых металлов в пробе [4].

Макет сконструированной ячейки представлен на рисунке 1. Электрохимический сенсор изготовлен методом каплеструйной печати.



*Рис. 1. Макет планарной трехэлектродной ячейки. AE – вспомогательный электрод, WE – рабочий электрод, RE – электрод сравнения.*

Электрод сравнения представляет собой планарную реализацию хлорсеребряного электрода сравнения, созданного методом каплеструйной печати. Вспомогательный электрод также сформирован методом прямой печати углеродными чернилами. В качестве материалов рабочего электрода исследовалось пять углеродных композитных материалов: электропроводящий композит; электропроводящий композит + углеродные нанотрубки; электропроводящий композит + графеновые чернила; электропроводящий композит + гибридные чернила (графен+PEDOT: PSS); углеродные чернила.

В качестве исследуемой среды выступал 0,1М раствора ацетата свинца(II) ( $Pb(CH_3COO)_2$ ), который разбавлялся ацетатным буфером (0,5М, pH = 5,0) до необходимой концентрации. Потенциал и время предконцентрирования были определены экспериментальным путём и составили  $-800$  мВ и 120 сек соответственно, скорость сканирования – 25 мВ/с, объем раствора – 100 мкл.

На рис. 2 и 3 представлены кривые инверсионной вольтамперометрии, полученные на сенсорах с рабочими электродами, изготовленными из разных композитных материалов.



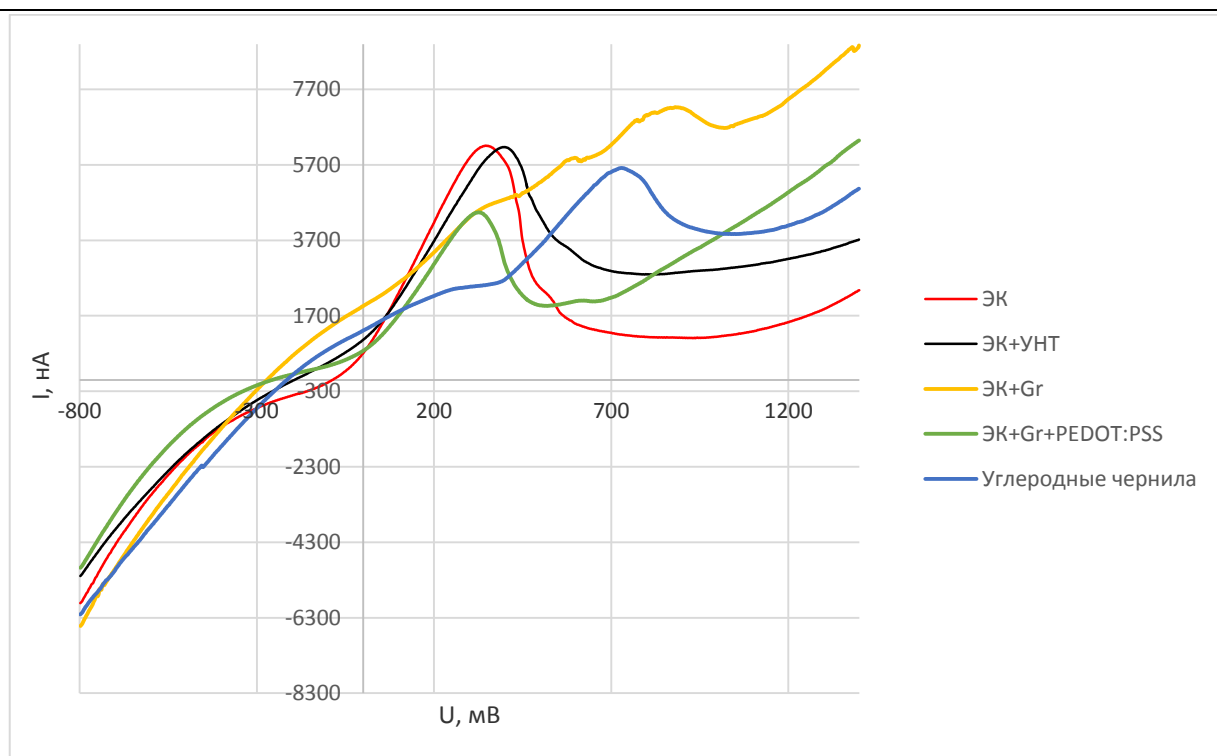


Рис. 2. Вольтамперные кривые для 100 нМ раствора для электродов различной природы, где ЭК – электропроводящий композит (на основе стеклоглерода), ЭК+УНТ – ЭК+углеродныенанотрубки, ЭК+Gr – ЭК+графен, ЭК+Gr+PEDOT:PSS – ЭК+графен+поли(3,4-этилендиокситофен) полистиролсульфонат

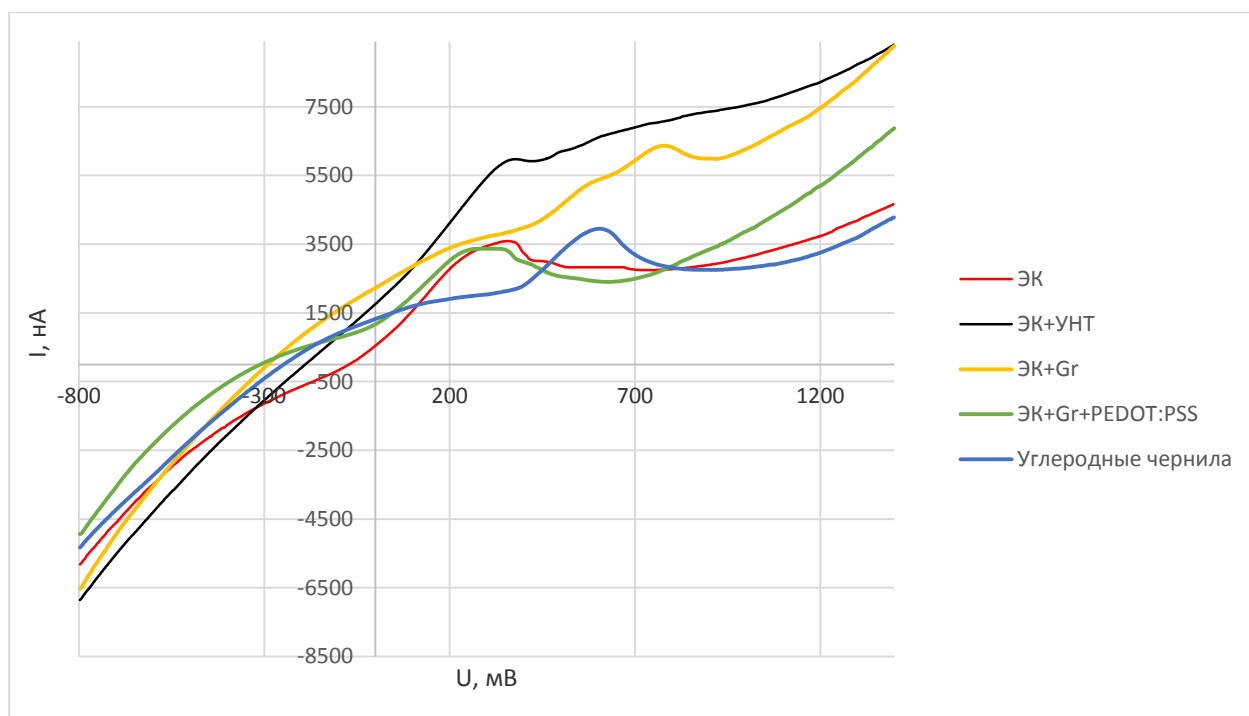


Рис. 3. Вольтамперные кривые ИВА для 10 нМ раствора (обозначения как на рис. 2)

Из зависимости предельных токов от концентраций свинца (рис. 2,3) видно, что разработанный сенсор с рабочим электродом из электропроводящего композита и сенсор с электродом из углеродных чернил показали наиболее отчетливые пики при двух концентрациях. При этом высота и ширина пика десорбции анализа крайне важны, так как

они характеризуют чувствительность и меру селективности сенсора. Исходя из построенных графиков также можно сделать вывод, что наименее пригодным материалом рабочего электрода является электропроводящий композит + графеновые чернила, так как сенсор с таким электродом не показал пика окисления ни при одной из концентраций.

### Список литературы

1. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans //Heliyon. – 2020. – Т. 6. – №. 9. – С. e04691.
2. Stortini A. M. et al. Bio-and biomimetic receptors for electrochemical sensing of heavy metal ions //Sensors. – 2020. – Т. 20. – №. 23. – С. 6800.
3. Barón-Jaimez J., Joya M. R., Barba-Ortega J. Anodic stripping voltammetry–ASV for determination of heavy metals //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2013. – Т. 466. – №. 1. – С. 012023.
4. Кочеров В. И., Козицина А. Н., Иванова А. В., Митрофанова Т. С., Матерн А. И., “Инверсионная вольтамперометрия”, УрФУ, Екатеринбург, 2016

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА

СМИРНОВА О.А.<sup>1</sup>, РЯБКО А.А.<sup>2</sup>, МАКСИМОВ А.И.<sup>1</sup>

*СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им В.И. Ульянова (Ленина)<sup>1</sup>*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН<sup>2</sup>*

**Аннотация.** Исследованы электрофизические свойства и газочувствительность к парам изопропилового спирта квазиодномерных кристаллов оксида цинка. Затравочные слои оксида цинка получались методом спрей-пиролиза. Квазиодномерные кристаллы оксида цинка были выращены с помощью низкотемпературного гидротермального синтеза. Газочувствительный отклик синтезированных систем к парам изопропилового спирта возрастал с увеличением интенсивности освещенности ультрафиолетового излучения. Исследование импеданса сенсорного покрытия показало, что эквивалентная схема состоит из параллельно подключенных резистора и конденсатора, параметры которых зависят от условий эксперимента.

*Ключевые слова:* оксид цинка, наностержни, спрей-пиролиз, низкотемпературный гидротермальный синтез, газочувствительность, импеданс

### Введение

Оксид цинка – широкозонный полупроводник с n-типом электропроводности, проявляющий пиро- и пьезоэлектрические свойства [1]. Говоря о наноразмерном оксиде цинка, необходимо отметить его широкое применение в качестве материала для фотоприемников ультрафиолетового (УФ) диапазона, газовых и биологических сенсоров [2,3,5–7]. Кроме того, оксид цинка обладает фотокаталитической активностью, что обуславливает его использование в качестве фотокатализатора для очистки воды, воздуха в помещениях от патогенов, а также создания фотокаталитически активных самоочищающихся покрытий [2,6].

Свойства наноструктур ZnO сильно зависят от их морфологии и поверхностных состояний. При различных условиях синтеза возможно получение наночастиц оксида цинка различной морфологии, а также иерархические системы на их основе. Условия синтеза наноструктур ZnO и последующая их обработка позволяют также варьировать степень дефектности кристаллитов и модифицировать их поверхность для управления каталитическими и газочувствительными свойствами. В данной работе исследованы свойства полученных методом низкотемпературного гидротермального синтеза квазиодномерных кристаллов оксида цинка.

### Получение квазиодномерных кристаллов оксида цинка

Рассматриваемые в работе наностержни оксида цинка были синтезированы в два этапа. В рамках первого этапа с помощью спрей-пиролиза был нанесён затравочный слой оксида цинка, необходимый для улучшения адгезии с подложкой и для определения преимущественной ориентации наностержней [8]. В рамках второго этапа был проведён низкотемпературный гидротермальный синтез оксида цинка [9,10]. Концентрация прекурсоров для гидротермального синтеза была выбрана согласно работе [11] для получения наностержней ZnO с малым диаметром 10-20 нм.

Основные технологические параметры синтеза приведены в таблицах 1–2.

Таблица 1

#### Параметры спрей-пиролиза

Параметры	Значения
Реактивы	$[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}] - n_{\text{пр}}=0,05$ моль/л
Растворитель	$\text{H}_2\text{O}$
Массы	$m[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}]=2,19$ г
Объём	$V[\text{H}_2\text{O}]=200$ мл
Температура	380 °C
Расстояние до подложки	7 см
Время нанесения	5 мин
Подложки	керамическая подложка с Au электродами

Таблица 2

#### Параметры низкотемпературного гидротермального синтеза

Параметры	Значения
Реактивы	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} - n_{\text{пр}1}=0,01$ моль/л ГМТА - $n_{\text{пр}2}=0,01$ моль/л СТАВ - $n_{\text{пр}3}=1$ ммоль/л
Растворитель	Вода $[\text{H}_2\text{O}]$
Массы	$m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]=0,297$ г $m[\text{ГМТА}]=0,14$ г $m[\text{СТАВ}]=0,0364$ г
Объём	$V[\text{H}_2\text{O}]=100$ мл
Температура	86 °C
Время синтеза	1 ч
Материал подложки	Керамическая подложка с Au электродами и затравочным слоем ZnO

### Исследование газочувствительных свойств оксида цинка

Измерения газочувствительности оксида цинка к парам изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm производились в условиях нагрева ( $T=200$  °C) и облучения УФ светодиодом ( $\lambda_{\text{пик}}\approx 370$  нм,  $P_{\text{потр}}=1$  Вт) разной интенсивности, которая регулировалась коэффициентом заполнения импульсов ( $D=0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8$ ).

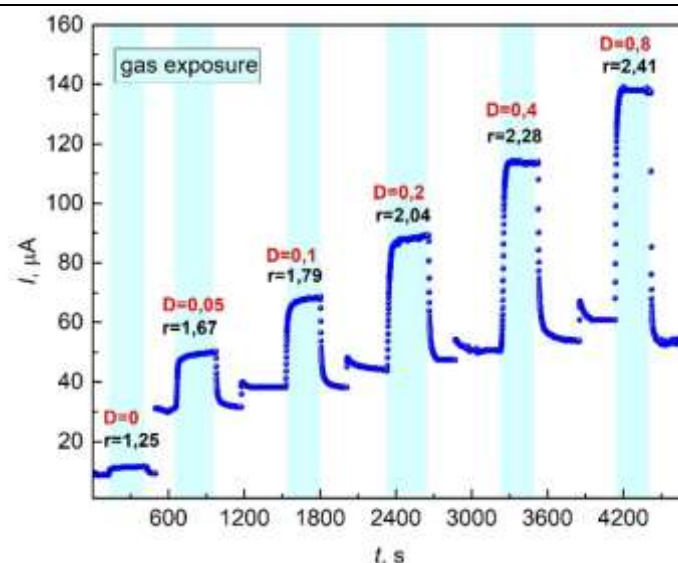


Рисунок 1 - Газочувствительность оксида цинка к парам изопропилового спирта при разной интенсивности облучения УФ-светодиодом и нагреве  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Из рисунка 1 видно, что дополнительное облучение сенсорного слоя на основе наностержней ZnO УФ светодиодом приводит к увеличению отклика на пары изопропилового спирта. Увеличение интенсивности облучения УФ светодиодом приводит к увеличению отклика сенсорного покрытия из наностержней ZnO.

Облучение наностержней ZnO с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 3.3\text{ эВ}$  светодиодом с пиковой длиной волны 370 нм ( $E=3.35\text{ эВ}$ ) обеспечивает генерацию неравновесных носителей заряда, что обуславливает увеличение концентрации адсорбирующихся ионов кислорода, каталитическую активность поверхности и, соответственно газоаналитический отклик сенсорного покрытия.

#### **Исследование импеданса наностержней оксида цинка при воздействии паров изопропилового спирта**

Измерение импеданса наностержней оксида цинка при воздействии паров изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm проводились в условиях нагрева  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также с дополнительным облучением УФ светодиодом с коэффициентом заполнения импульсов  $D=0,05$  (рис.2).

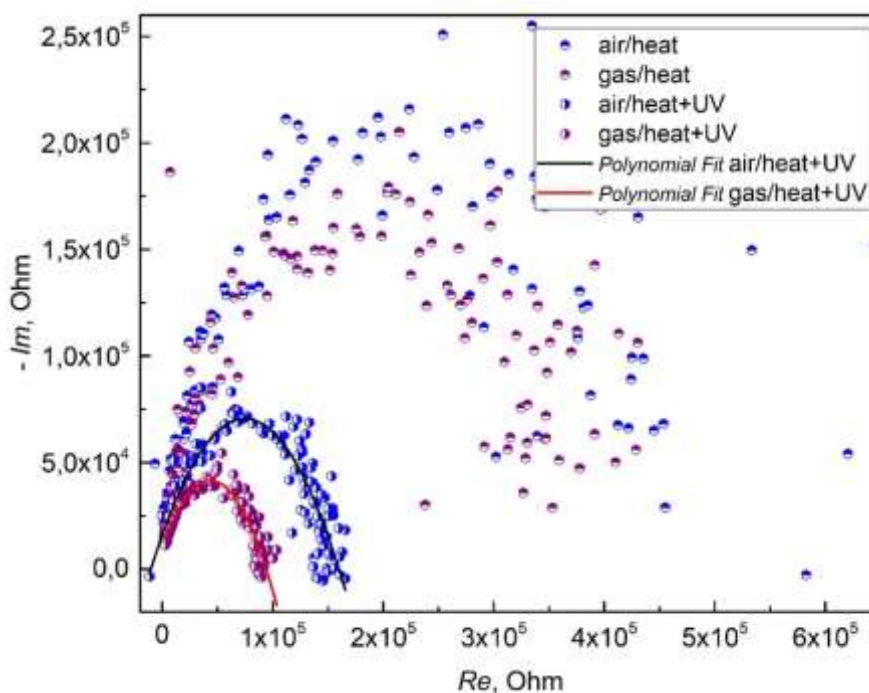


Рисунок 2 - Импеданс оксида цинка при воздействии паров изопропилового при нагреве 200 °C и дополнительном облучении УФ-светодиодом с коэффициентом заполнения импульсов  $D=0.05$ .

Годограф импеданса представляет собой полуокружность, что соответствует эквивалентной схеме параллельного соединения сопротивления и емкости. На низких частотах наблюдается протекание тока за счет резистивного элемента. На высоких частотах конденсатор шунтирует резистор. Воздействие паров изопропилового спирта приводит к смещению годографа по реальной и мнимой составляющих сопротивления. При этом облучение сенсорного слоя ультрафиолетовым светодиодом приводит к увеличению отклика не только в активной составляющей сопротивления, но и большому изменению реактивного сопротивления. Изменение электрической емкости сенсорного покрытия, также как активное сопротивление, обусловлено изменением толщины обедненной области в приповерхностной области наностержней ZnO в процессе реакции целевого газа с адсорбированными ионами кислорода и десорбции продуктов реакции.

#### Заключение

Синтезированные в работе системы на основе наностержней оксида цинка показали наличие отклика к парам изопропилового спирт. При этом отмечено возрастание отклика при увеличении интенсивности УФ излучения. Исследование импеданса сенсорного покрытия показало, что в различных условиях (освещение, изменение газовой атмосферы) систему можно представить в виде двухкомпонентной RC-цепи с параллельным расположением компонентов. При этом параметры компонентов эквивалентной схемы зависят от уровня освещенности и присутствия восстанавливающего газа.

Работа выполнена при частичной поддержке в рамках темы «Термодинамика, кинетика и электроника микрогетерогенных конденсированных структур: нелокальная теория и приложения» проекта «Приоритет 2030» в НовГУ.

#### Список литературы

1. Авилов С.В. Формирование иерархических структур тетраподов оксида цинка: диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук/ ФГБОУ «Воронежский государственный университет», Воронеж, 2020

2. Рябко А.А. Физико-технологические основы формирования гибридных наносистем «Наностержни оксида цинка – коллоидные квантовые точки»: диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук/ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», СПб, 2022
3. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов / Лашкова Н.А., Максимов А.И., Рябко А.А., Бобков А.А., Мошников В.А., Теруков Е.И. // ФТП. 2016, Т. 50. №. 9. С. 1276-1282.
4. Исследование свойств оксида цинка методом импедансной спектроскопии./ Кедрук Е.Ю., Бобков А.А., Гриценко Л.В., Мошников В.А. // Физика и химия стекла, 2022, Т. 48, № 2, стр. 170-179
5. Газочувствительность наноструктурированных покрытий на основе наностержней оксида цинка при комбинированной активации/ Рябко А.А., Бобков А.А., Налимова С.С., Максимов А.И., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И // ЖТФ, 2022. Т. 92, вып. 5.С. 758-764.
6. Налимова С.С. Сенсорные и фотокаталитические свойства металлооксидных наноматериалов. // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 2014. Т. 2. С. 44–47.
7. Сенсбилизация наностержней ZnO коллоидными квантовыми точками AgInS<sub>2</sub> для адсорбционных газовых сенсоров с фотоактивацией / Рябко А.А., Налимова С.С., Мазинг Д.С., Корепанов О.А., Гукетлов, А.М., Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Шомахов З.В., Алешин А.Н. // ЖТФ. 2022. Т. 92. вып. 6. С. 845-851.
8. Двухэтапный синтез структурированных микросистем из наностержней оксида цинка с использованием ультразвукового спрейпиролиза и низкотемпературного гидротермального метода / Рябко А.А., Максимов А.И., Вербицкий В.Н., Левицкий В.С., Мошников, В.А., Теруков Е.И. // ФТП. Т.54. вып. 11. С. 1251- 1257.
9. Рябко А.А., Максимов А.И., Мошников В.А. Гидротермальный синтез для управляемой самосборки иерархических покрытий на основе оксида цинка с воспроизводимой формой наностержней // Вестник НовГУ. 2017. №6(104). С. 32-37
10. Formation of Surface Conductivity of Zinc Oxide Nanorods / Ryabko A.A., Mazing D.S., Bobkov A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A // Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIconRus 2021. Т. 9396356. С. 1176–1179.
11. Bobkov A. et al. The multisensor array based on grown-on-chip zinc oxide nanorod network for selective discrimination of alcohol vapors at sub-ppm range //Sensors. – 2019. – Т. 19. – №. 19. – С. 4265.

## СОЗДАНИЕ МАКЕТА ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ НЕИНВАЗИВНОГО МОНИТОРИНГА ГЕМАТОКРИТА В ПРОЦЕССЕ ГЕМОДИАЛИЗА

СОРОКИН Б.Р., КОНОПЛЁВ Г.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)*

**Аннотация.** Разработаны методика и устройство для неинвазивного мониторинга гематокрита по уровню оптического отражения в процессе циркуляции крови в экстракорпоральных системах. На основе анализа существующих систем выбраны рабочие длины волны и предложена методика обработки данных. Разработаны конструкция и принципиальная электрическая схема устройства, выбраны светодиодные источники и приемники оптического излучения.

*Ключевые слова:* гематокрит, гемодиализ, оптический метод, мониторинг

Гематокрит (Hct) является клинически важным показателем, который позволяет своевременно выявлять и предупреждать развитие таких серьезных заболеваний, как анемия и тромбоз. При проведении определенных активных лечебных мероприятий и хирургических вмешательств, требуется осуществление мониторинга данного показателя в реальном масштабе времени. В частности, непрерывный контроль уровня гематокрита дает дополнительную диагностическую информацию для принятия врачебных решений в процессе гемодиализа, то есть у пациентов, находящихся в процессе очищения крови посредством аппарата «искусственная почка» [2].

Важным аспектом при проведении мониторинга является отсутствие дополнительного повреждения человеческих тканей при заборе образцов крови или непосредственного контакта со слизистыми оболочками, то есть осуществление анализа неинвазивно. Это позволит не только сократить время, через которое будет дана оценка уровня гематокрита, но также избавит от возможных сложностей, которые могут сказываться на состоянии пациента.

Для неинвазивного определения гематокрита могут использоваться, среди прочих, биоимпедансные, акустические и оптические методы. Применительно к гемодиализу оптические методы неинвазивного мониторинга применяются уже достаточно давно [1], однако в существующих реализациях их очевидным недостатком является необходимость установки в кровяную магистраль одноразовых кювет. При попытках проведения мониторинга непосредственно в силиконовой трубке, образующей кровяную магистраль, возникала необходимость учета таких параметров, как интенсивность излучения источника излучения и пропускание трубки, по которой циркулирует кровь. Эти характеристики являлись изменчивыми, соответственно, невозможно было использовать универсальную формулу для расчёта гематокрита.

Указанный недостаток может быть устранен при использовании усовершенствованного метода [1], который подразумевает под собой использование двух источников излучения на разных длинах волн, входящих в ближний инфракрасный диапазон, и четырех фотоприемников. Во-первых, ИК-излучение взаимодействует с форменными элементами гораздо эффективнее, нежели чем другие диапазоны света [3]. Во-вторых, выбираются такие рабочие длины волн, на которых коэффициент поглощения оксигемоглобина и дезоксигемоглобина является идентичным, что позволяет при расчётах не учитывать их разницу. В данном методе предлагается в качестве излучателей использовать ИК светодиоды, имеющие максимум спектра на длинах волн  $\lambda_1=805$  нм и  $\lambda_2=1300$  нм (изобестические точки в спектре поглощения гемоглобина, см. рис.1). Схема оптического сенсора, построенного в соответствии с вышеописанными принципами, представлена на рис. 2

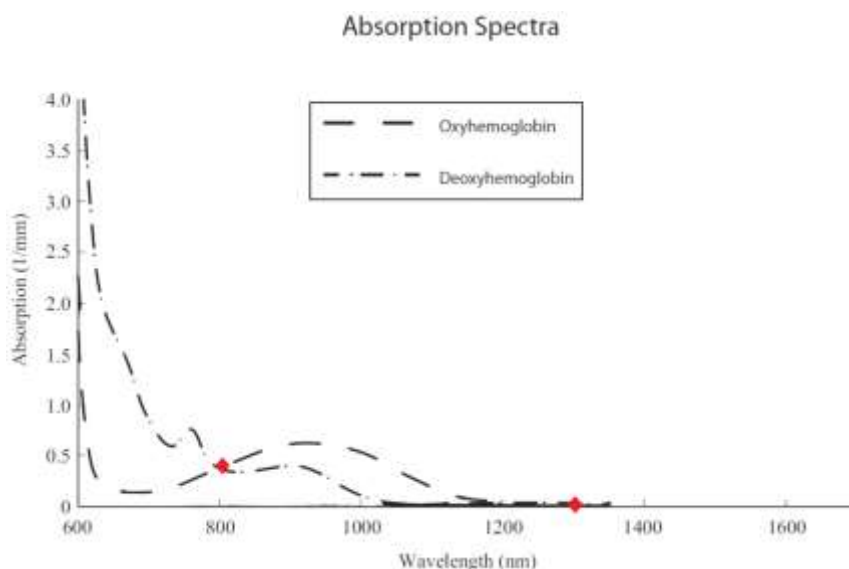


Рисунок 1 – Графики поглощения оксигемоглобина и дезоксигемоглобина от длины волны

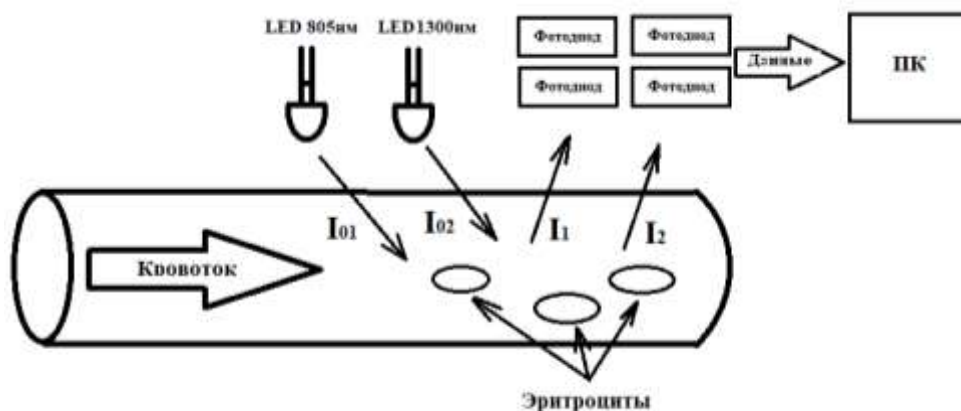


Рисунок 2 – Схематичное представление установки, позволяющей осуществлять мониторинг гематокрита

Как упоминалось ранее, исключение из расчётов таких параметров, как интенсивность входного излучения и пропускание медицинской трубки, позволяет снизить погрешность при получении результатов. Это достигается с помощью использования двух излучателей. По выходным данным фиксируются сигналы, регистрируемые двумя фотоприёмниками на каждом канале для большей точности, после чего усиливаются на операционных усилителях и переносятся на персональный компьютер, где программное обеспечение производит расчёт и наглядно предоставляет информацию об уровне гематокрита. Вычисления производятся по следующей формуле:

$$HCT = \alpha \cdot \frac{\log_{10} \left( \frac{I_1}{I_1 - (I_2 - I_1)} \right)_{\lambda_1}}{\log_{10} \left( \frac{I_2}{I_2 - (I_2 - I_1)} \right)_{\lambda_2}} + \beta$$

В данном уравнении коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  являются константами, определяются эмпирически и зависят от длины волны и свойств светорассеяния трубки. В качестве переменных выступают лишь интенсивности излучения, которые были отражены от эритроцитов крови (обратное излучение).

На данный момент создан макет устройства. На рис. 3 представлена принципиальная электрическая схема, на рис. 4 – эскиз печатной платы.



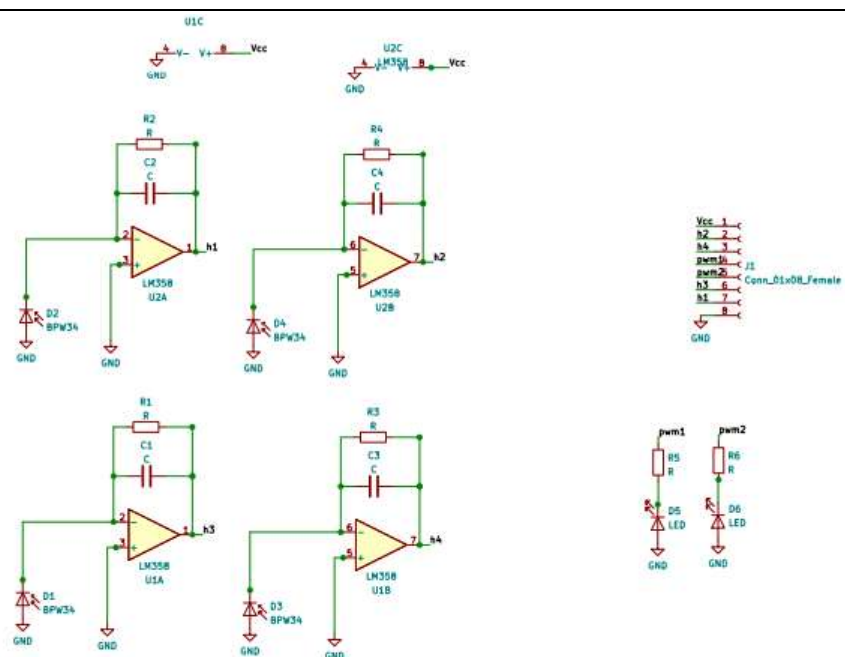


Рисунок 3 – Принципиальная электрическая схема макета устройства для неинвазивного мониторинга уровня гематокрита крови при проведении гемодиализа

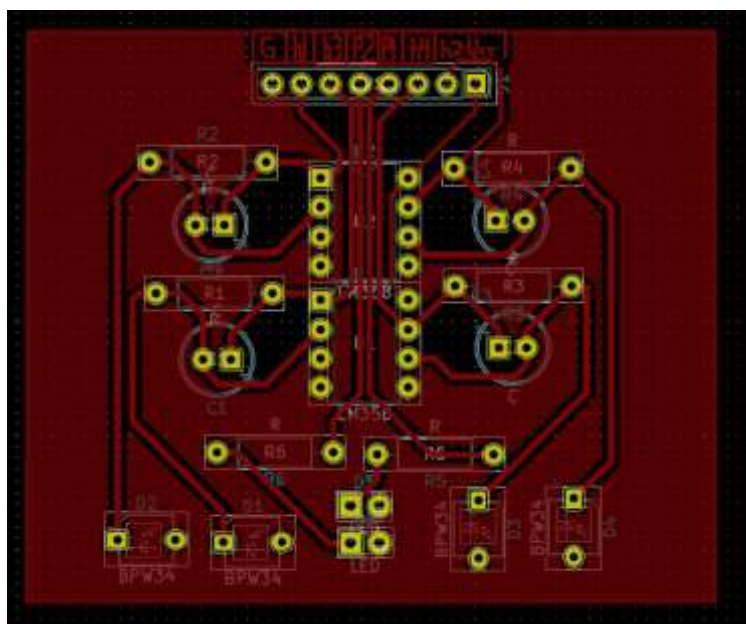
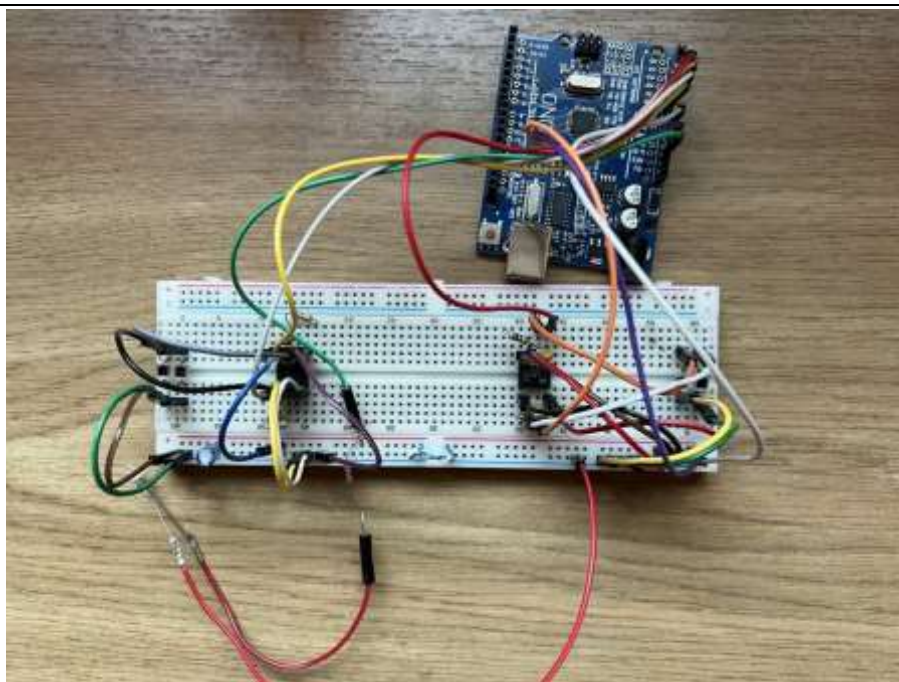


Рисунок 4 – Расположение компонентов на плате, созданной в программе KiCad



*Рисунок 5 – Тестовый макет, используемый для проверки корректной работоспособности электронных компонентов*

В ходе разработки были для тестирования и проверки работоспособности были использованы компоненты, которые отличаются от тех, что потенциально будут фигурировать в готовом приборе. В конечном варианте предлагается использовать излучатели MTE2081-ON5 (Marktech Optoelectronics) и MTE1300C2 (Marktech Optoelectronics) с пиками излучения на 805 нм и 1300 нм соответственно совместно с фотодиодами FGA01 (Thorlabs). Отказ от данных составляющих был обоснован высокой стоимостью и нерациональностью их использования на отладочной схеме.

В качестве излучателей использовались два светодиода: IR333C/H0/L10 (Everlight) с длиной волны излучения 940нм и L-34SF7C (Kingbright), имеющий пик излучения на 850нм. Выбор обосновывается стоимостью, излучением в ближнем инфракрасном диапазоне и минимальная разница между поглощением оксигемоглобина и дезоксигемоглобина. В качестве приёмника использовались четыре фотодиода BPW34, сигнал с которых усиливался с помощью двухканальных операционных усилителей LM358. Проведены предварительные испытания на макетной плате, которые подтвердили работоспособность предложенных схемотехнических решений.

#### **Список литературы**

1. S. Oshima, Y. Sankai. Optical Measurement of Blood Hematocrit on Medical Tubing with Dual Wavelength and Detector Model // 31st Annual International Conference of the IEEE EMBS Minneapolis, Minnesota, USA, September 2-6, 2009.
2. Гемодиализ – что такое диализ почек // nephromed.ru. URL: <https://nephromed.ru/information/treatment/chto-takoe-gemodializ-i-gde-ego-provodyat> (дата обращения: 25.04.2023)
3. В.В. Барун, А.П. Иванов. Особенности спектральной поглощательной способности эритроцитов крови // Альманах клинической медицины. 2008, с. 23-27.

## **ВИРТУАЛЬНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ И ВЫРАЩИВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНО- КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ**

СУХОРУЧЕНКОВ К.В., АЛЕКСАНДРОВА О.А., МАРАЕВА Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им.  
В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** Работа посвящена созданию виртуального прибора в среде графического программирования LabVIEW, позволяющего моделировать процесс выращивания и очистки монокристалла в зависимости от технологических параметров. Основой для создания виртуального прибора послужили методы очистки и выращивания монокристаллов путем создания в обрабатываемом поликристаллическом слитке узкого расплавленного участка (зоны) и его медленного перемещения вдоль поликристаллического слитка. При этом образуются две межфазные границы зоны – поверхности раздела твердой и жидкой фаз: на одной происходит плавление, на другой – кристаллизация. В результате происходит перераспределение примесей, растворенных в слитке. Итоговое распределение примесей зависит от их первоначального распределения, числа и ширины зон расплава и направления их движения. Виртуальный прибор предназначен для использования студентами и преподавателями в очном режиме и в условиях дистанционного обучения.

*Ключевые слова:* метод зонной плавки, метод зонной очистки, метод целевой загрузки, распределение примеси, полупроводниковый монокристалл, среда программирования LabVIEW.

Метод зонной плавки используется для очистки материалов, а также для получения однородно легированных слитков. Первое упоминание о применении зонной плавки относится к 1927 году, когда этот метод был использован для очистки железа. Широкую известность зонная плавка получила в начале 1950-х годов благодаря работам У. Г. Пфанна, который разработал её как метод получения сверхчистых полупроводниковых материалов, широко применявшегося для изготовления приборов на их основе. Она позволяет получать полупроводниковые монокристаллы с содержанием примесей менее 0,0001%. Зонная плавка была применена также для очистки металлов, органических и неорганических соединений, став ценным методом фундаментальных научных исследований и важной промышленной технологией. Зонная плавка развивается в направлении создания установок и процессов непрерывной зонной плавки (зоннопустотный, зоннотранспортный, электродинамические методы и др.), увеличения интенсивности очистки, уменьшения неоднородности получаемых кристаллов, увеличения степени их чистоты, увеличения размеров монокристаллов (диаметр монокристаллов кремния до 150 мм), интенсификации процесса очистки, достижения однородности распределения примесей и дефектов структуры. В настоящее время проводится значительное количество исследований по увеличению производительности метода зонной плавки, исследований структуры и микротвёрдости смесей, полученных этим методом, и исследований по увеличению степени чистоты выращенных таким образом монокристаллов.

Целью работы, представленной в докладе, являлось создание программы, позволяющей производить моделирование процессов очистки и выращивания полупроводникового монокристалла [1]. Алгоритм моделирования состоит из следующих шагов: выбор режима проведения зонной плавки (зонная очистка, зонное легирование, однородное легирование методом целевой загрузки), ввод исходных данных, расчет коэффициентов распределения примеси и приведенных коэффициентов испарения в случае летучей примеси, построение и вывод графиков распределения примеси по длине монокристалла на экран.

Для создания виртуального прибора выбрана среда LabVIEW [2]. В качестве рассматриваемого технологического процесса выбраны методы очистки и выращивания монокристаллов кремния путем медленного перемещения узкой зоны расплава по длине поликристаллического слитка твердого материала, в результате чего, благодаря перекристаллизации, происходит перераспределение примесей, растворенных в слитке. Окончательное распределение примесей зависит от их первоначального распределения, числа и ширины зон расплава и направления их движения (метод зонной плавки) [3,4]. Виртуальный прибор предназначен для использования студентами и преподавателями в очном режиме и в условиях дистанционного обучения.

### Список литературы

1. Мараева Е.В., Александрова О.А., Сухорученков К.В. Моделирование процесса выращивания полупроводниковых монокристаллов методом Чохральского. Компьютерные инструменты в образовании. – 2021 – № 4. – С. 99–108.
2. Дж. Тревис. LabVIEW для всех. – Prentice Hall, 2002. – Пер. с англ. Клушин Н.А. – М.: ДМК Пресс; ПриборКомплект, 2005. – 544с
3. О. А. Александрова, А. О. Лебедев, Е. В. Мараева. Введение в технологию материалов микроэлектроники. Т.1. От минерального сырья к монокристаллу; Изд-во ЛАНЬ; 180 с. ISBN 978-5-507-45479-2.
4. О. А. Александрова, А. О. Лебедев, Е. В. Мараева. Введение в технологию материалов микроэлектроники. Т.3.Эпитаксиальный рост; Изд-во ЛАНЬ; 212 с. ISBN 978-5-507-45478-5

## ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ БОРА В АЛМАЗЕ ОПТИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

ТЕЛИЦЫН Н.С., ЖОГАЛЬ Н.Н., ЯКОВЛЕВ Г.Е.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, Россия*

**Аннотация.** В работе исследовался образец монокристаллического алмаза, легированного бором. Оценка концентрации примеси проводилась такими методами, как FTIR-спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия, вольт-фарадное профилирование, и метод Холла. Обсуждаются особенности применения каждого метода, анализируются полученные результаты. Концентрация бора, определенная оптическими методами, составила  $1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и хорошо коррелирует со значениями концентрации основных носителей заряда, полученными электрическими методами.

*Ключевые слова:* алмаз, концентрация примеси бора, концентрация основных носителей заряда, FTIR-спектроскопия, вольт-фарадное профилирование, метод Холла, вторично-ионная масс-спектрометрия

Особенности структуры и свойств алмаза служат стимулом для тщательного изучения данного полупроводника в качестве перспективного материала в областях оптической, силовой, экстремальной и микроэлектроники [1]. Особенный интерес проявляется к алмазу, легированному акцепторной примесью бора. Это вызвано возможностью применения данного материала в качестве основы будущих приборов в разных сферах электроники. Именно поэтому возникает необходимость точного определения концентрации примеси в алмазе.

Для оценки концентрации примесных атомов (в т.ч. примеси бора в алмазе) активно используются методы FTIR-спектроскопии (фурье-спектроскопии в ИК области спектра), адмиттансной спектроскопии (вольт-фарадные характеристики), а также гальваномангнитный метод Холла [2]. Каждый из приведенных методов имеет как преимущества, так и недостатки, которые усложняют возможность достоверного определения исследуемых характеристик. Акцепторная примесь бора в алмазе обладает большой глубиной залегания (370

мэВ) и при комнатной температуре ионизована всего на доли процента. Расчетная температурная зависимость концентрации основных носителей заряда (ОНЗ) в полупроводнике с одним типом примеси показывает, что приборы на основе «классических» полупроводников (Si, GaAs) работают на участке полного истощения примеси, а потенциальный прибор на алмазе будет иметь рабочий участок, соответствующий существенно неполной ионизации примеси, т.е. для алмаза принципиально важным оказывается раздельное определение концентрации введенной примеси бора (традиционно обеспечиваемое с помощью инфракрасной FTIR-спектроскопии и ВИМС) и концентрации свободных дырок, из-за крайне малой степени термической ионизации примеси бора.

В данной работе экспериментально исследовался образец с эпитаксиальным слоем монокристаллического алмаза, выращенного методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в ИПФ РАН (Н.Новгород) на подложке, выращенной методом температурного градиента (НРНТ) в НПК «Алмаз» (Санкт-Петербург).

На первом этапе исследования проводились на образце без нанесенных металлических контактов, в ходе которых была определена концентрация бора методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), которая составила  $1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

На этом же этапе были проведены измерения методом FTIR-спектроскопии. FTIR-спектроскопия позволяет определить концентрацию оптически активных примесных атомов бора, однако с ее помощью нельзя определить, дает ли данный атом вклад в электрическую проводимость. Базируется этот метод на анализе трех пиков в спектре поглощения (с волновыми числами 2802, 2454 и 1290  $\text{см}^{-1}$ ), что дает возможность достоверно определить концентрацию бора [3]. Длина волны, соответствующая 2802  $\text{см}^{-1}$ , отвечает энергии перехода 347 мэВ. Концентрация примеси бора, рассчитанная из спектра FTIR, составила  $1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Второй этап исследования данного образца включал диагностику электрическими методами. Для реализации измерений концентрации методом Холла были нанесены 4 омических контакта Ti(50nm)/Pt(30nm)/Au(30nm) с отжигом в аргоне при 550 °С в течение 900 с. Размеры контактов составляли 440 мкм, рисунок 1, а.

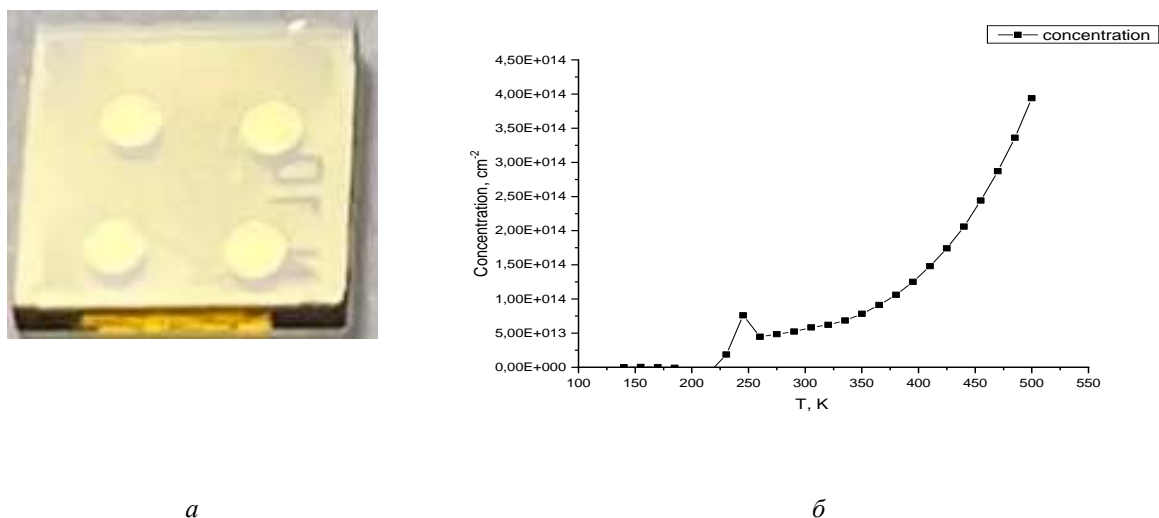


Рис. 1. Исследуемый образец алмаза с нанесенными металлическими контактами (а) и график зависимости концентрации от температуры, определенной методом Холла (б)

В ходе измерений эффекта Холла на алмазной пленке толщиной 3,5 мкм были получены следующие значения концентрации:  $5,45 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  при  $T = 300 \text{ К}$  и  $3,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  при  $T = 500 \text{ К}$ .

Для оценки концентрации ОНЗ методом вольт-фардного профилирования на исследуемый образец алмаза была качественно нанесена серия контактов Шоттки диаметром 220 мкм. Установка для проведения экспериментальных исследований представляет из себя диагностический комплекс, агрегирующий зондовую станцию, вакуумную насосную станцию и прецизионный LCR-измеритель Agilent E4980A. Контроль давления и температуры обеспечивается за счет нескольких датчиков, расположенных в разных узлах криогенной установки и подключенных непосредственно к контроллерам температуры LakeShore [4].

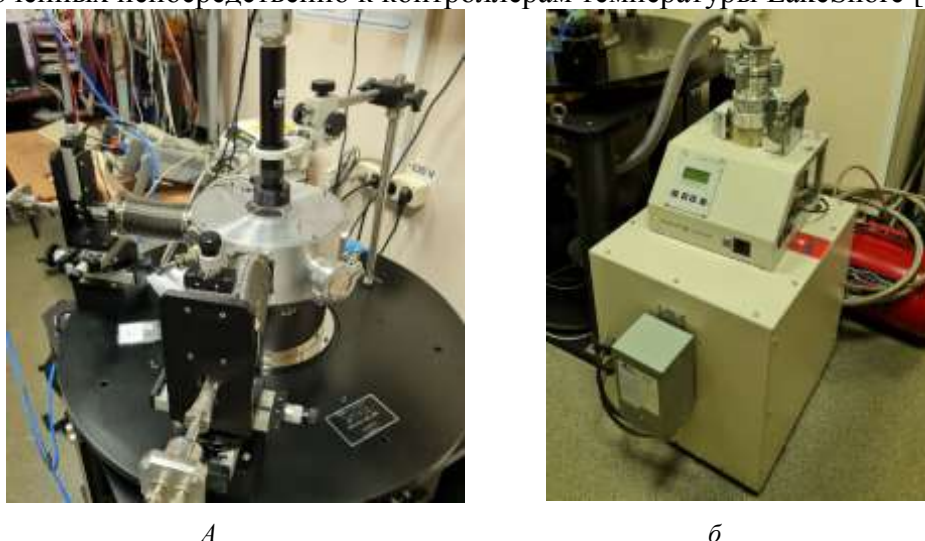


Рис. 2. Фото частей установки: а – зондовая станция, б – вакуумная насосная станция

Метод вольт-фардного (C-V) профилирования основан на количественном измерении приращения заряда при изменении напряжения. Путем дифференцирования C-V-зависимости по напряжению получается стандартное выражение для распределения концентрации

примесных атомов по глубине образца (которое принято называть наблюдаемым профилем концентрации) [2]:

$$N(w) = \frac{C^3}{e\varepsilon_r\varepsilon_0S^2} \left( \frac{dC}{dV} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $S$  – площадь образца,  $\varepsilon_r$  – относительная диэлектрическая проницаемость (5,7 для алмаза),  $w$  – толщина обедненного слоя, соответствующая барьерной емкости  $C$  при данном напряжении  $V$ , которая равна:

$$w = \frac{\varepsilon_r\varepsilon_0S}{C}. \quad (2)$$

C-V-профилирование потенциально является более точным методом измерения концентрации примеси в алмазе, чем оптические методы. Это связано с тем, что с помощью вольт-фарадной характеристики рассчитывается распределение концентрации ионизированной примеси по глубине структуры, а не усредненная по объему концентрация. Важно отметить тот факт, что данный метод предоставляет возможность проводить измерения при рабочей температуре и фактически в реальных условиях работы прибора на алмазе.

Вольт-фарадные измерения проводились в широком диапазоне частот (от 1 кГц до 1 МГц) при комнатной температуре и при приложении к образцу обратного напряжения от -1,5 В до 0 с шагом 0,1 В. В этом диапазоне напряжений у полученных экспериментальных характеристик наблюдается линейный рост зависимости  $1/C^2$ , что говорит об однородном распределении носителей заряда по глубине структуры (рис. 3, а).

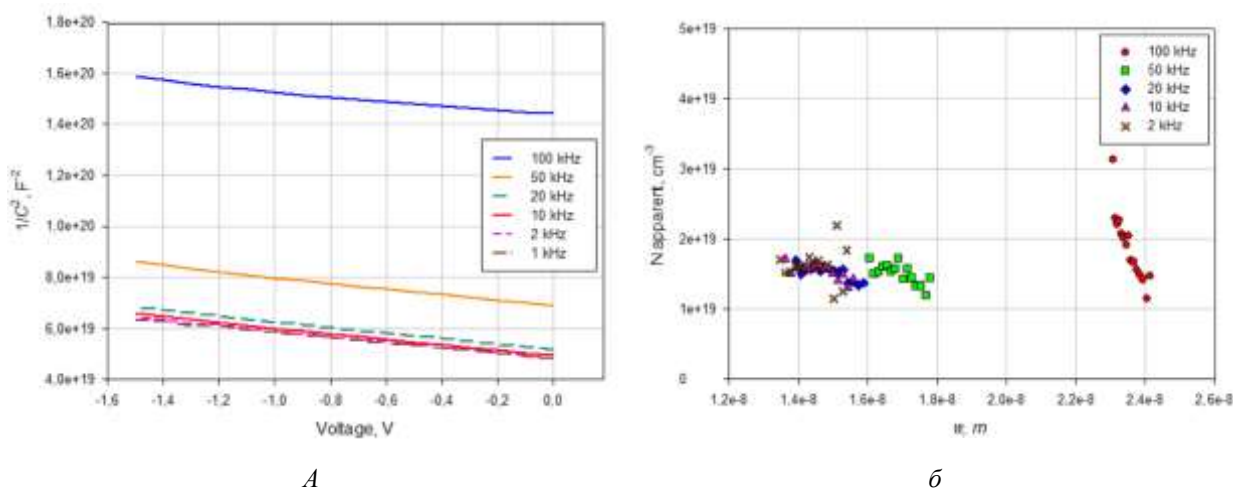


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики образца алмаза в координатах Мотта-Шоттки (а) и рассчитанные профили концентрации ОНЗ по глубине структуры (б) при различных частотах

Подставив в формулу (1) значение  $\varepsilon_0\varepsilon_rS$ , выраженное из (2), получим следующее выражение, которое позволяет рассчитать и построить профиль концентрации носителей заряда (рис. 3, б):

$$N(w) = \frac{C^2}{ewS} \left( \frac{dC}{dV} \right)^{-1}.$$

Полученные диапазоны значений концентрации на разных частотах тестового сигнала приведем в таблице 1.

Таблица 1 – Рассчитанные из C-V характеристик значения концентрации ОНЗ на разных частотах

Частота тестового сигнала $f$ , кГц	Диапазон значений концентрации, см <sup>-3</sup>	Среднее значение концентрации, см <sup>-3</sup>
2	$(1,2 \div 2,2) \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{19}$
10	$(1,3 \div 1,7) \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{19}$
20	$(1,3 \div 1,7) \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{19}$
50	$(1,2 \div 1,7) \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{19}$
100	$(1,2 \div 3,1) \cdot 10^{19}$	$1,9 \cdot 10^{19}$

Сравнивая значения концентрации, полученные различными оптическими и электрическими методами, видно, что величины имеют один порядок, соответственно измерения в целом сходятся между собой.

### Список литературы:

1. Р.А. Хмельницкий, Г.В. Чучева, Н.Х. Талипов, Синтетический алмаз для электроники и оптики (ИКАР, М., 2017).
2. Зубков В.И. и др. Характеристика электрофизическими методами монокристаллического алмаза, легированного бором (обзор) // Журнал технической физики, 2023, том 93, вып. 1.
3. D. Howell, A.T. Collins, L.C. Loudin, P.L. Diggle, U.F.S. D’Haenens-Johansson, K.V. Smit, A.N. Katrusha, J.E. Butler, F. Nestola. Diam. Relat. Mater. 96, 207 (2019).
4. Zubkov V. I. et al. Temperature admittance spectroscopy of boron doped chemical vapor deposition diamond // Journal of Applied Physics. – 2015. – Т. 118. – №. 14. – С. 145703.

## ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Новиков И.А.<sup>1</sup>, Тесленко Е.Г.<sup>1</sup>, Козодаев Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)

<sup>2</sup>ООО «НТ-МДТ» Москва, г. Зеленоград

**Аннотация.** В современных задачах нанoeлектроники и нанотехнологии невозможно обойтись без различных методов диагностики создаваемых материалов. Кроме того, важно иметь возможность исследовать не только строение, но и качественно, и количественно оценить различные физико-химические свойства структуры. Среди существующих диагностических приборов на текущий момент наиболее универсальным является семейство сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ).

*Ключевые слова:* АСМ, СЗМ, диагностика, нанотехнологии

Зачастую в литературе СЗМ называют руками исследователей [1, 2]. Такое название полностью оправдано, ибо в основе идеи СЗМ лежит взаимодействие заостренной иглы (зонда), имеющей типичный радиус закругления порядка десятков нанометров, и поверхности образца. При их перемещении друг относительно друга по заданным алгоритмам становится возможным получать различные изображения, содержащие информацию о материале.

Среди основных направлений использования СЗМ можно выделить:

- 1) Картографирование распределения по поверхности свойств различной природы. К этому же пункту относится и традиционное получение изображений рельефов поверхности исследуемых материалов.



2) Спектроскопия – получение информации о том или ином свойстве образца в заданной точке поверхности. В исследованиях наиболее часто используют вольт-амперные характеристики, силовую спектроскопию, туннельную спектроскопию.

3) Локальная модификация поверхности. Так, при использовании жесткого зонда возможно производить силовую литографию. С помощью зонда, обладающего проводящими свойствами, возможно производить локальное окисление поверхности, создавать заряженные области и т.д.

4) Перемещение слабо закрепленных на поверхности объектов. Это может быть сборка объектов вплоть до атомарного уровня.

Среди основных режимов работы атомно-силовых микроскопов (АСМ) выделяют контактный, полуконтактный и бесконтактный. В зависимости от того, какой выбран режим, изменяются как начальные параметры сканирования, так и регистрируемые сигналы.

В контактных методиках зондовый датчик находится в непосредственном контакте с образцом. Изменение рельефа во время сканирования образца регистрируется с помощью изгиба балки зонда. В том случае, если на поверхности образца находится две и больше фаз с разной величиной сил адгезии, их детектирование происходит по измерению величины бокового закручивания кантилевера.

В полуконтактной и бесконтактной методиках зонд раскачивается на собственной резонансной частоте. В первом случае рельеф поверхности регистрируется по изменению величины амплитуды колебаний зонда, а во втором – по сдвигу резонансной частоты [3]. Особенностью бесконтактного режима является необходимость использовать сверхвысокий вакуум для достижения необходимой добротности.

Набирает популярность и новая методика сканирования, так называемый гибридный режим, измерения в котором проводятся при раскачивании зонда на нерезонансной частоте и анализе данных спектроскопии в каждой точке области сканирования. В группе УНЛ «Наноматериалы» СПбГЭТУ «ЛЭТИ» такие измерения проводятся с использованием контроллера Hybrid 3.0 (ООО «НТ-МДТ», Россия) [4].

Здесь представлены только базовые режимы сканирования, благодаря которым возможно выполнять большую часть прикладных задач. Однако с развитием нанотехнологий и других наукоемких областей, деятельность которых связана с наноразмерными структурами, все больше исследований становится узкоспециализированными [5]. Чтобы не было необходимости закупать новое СЗМ-оборудование для каждой новой исследовательской задачи, производители представили линейку атомно-силовых микроскопов NTEGRA [6], с помощью которых возможно реализовывать множество измерений с минимальным изменением конфигурации исходной установки. Так, АСМ NTEGRA PRIMA способен поддерживать более 40 различных методов сканирования, проводя измерения как на воздухе, так и в контролируемой среде и даже в жидкости, что может быть незаменимо для биологических исследований живых организмов, тканей и т.п.

Чрезвычайно полезным оказалось использование АСМ при проведении исследований в медико-биологической отрасли. С помощью методов СЗМ открываются возможности изучать не популяции или слои клеток, а отдельные клетки или молекулы. Таким образом проводится определение неоднородностей структуры клетки, их механических свойств поверхности, детектирование специфических и общих ответов на одни и те же импульсы, что может быть полезно при изучении патогенеза различных заболеваний [7].

Одним из традиционных направлений деятельности сотрудников и студентов УНЛ «Наноматериалы» является синтез и исследование пористого кремния (ПК), а также структур на его основе [8, 9]. Так, использование зондовой нанолаборатории (ЗНЛ) NTEGRA THERMA позволяет, например, экспериментально оценить морфологию поверхности ПК (рис. 1), наличие осажденного вещества в порах у поверхности. Измеряя размер приповерхностных пор возможно определить оптимальные условия травления (состав электролита, значения плотностей тока анодирования) для последующих приложений.

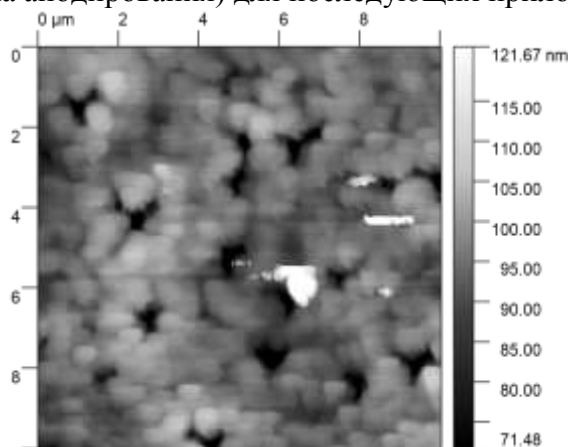


Рис. 1. АСМ-изображение рельефа поверхности пористого кремния

Довольно часто в исследовательских задачах стоит необходимость провести исследования не только с помощью АСМ, но и используя различные оптические методики без перемещения образца с одного места на другое. Специально для этого в «НТ-МДТ» было осуществлено решение данной проблемы – прибор NTEGRA SPECTRA. Это первый в мире прибор, представляющий собой интеграцию АСМ и конфокальной микроскопии. Помимо существующих методов АСМ, NTEGRA SPECTRA позволяет проводить локальное исследование химического состава, кристаллической структуры и ее ориентации, дефектов, примесей, формы макромолекул и т.п. Кроме того, было обнаружено, что интенсивность сигнала комбинационного рассеяния (КР) можно усиливать с помощью наноразмерных металлических выступов, расположенных на расстоянии примерно 15 нанометров от образца. Этот эффект получил название зондово-усиленной КР спектроскопии (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) [10, 11, 12].

Тенденция все большего внедрения методик СЗМ в научное сообщество требует подготовки высококвалифицированных кадров к работе на соответствующих приборах. На сегодняшний день в рамках дополнительного образования и различных образовательных проектов использование молодыми учеными приборов СЗМ начинается еще со школьного уровня. Специально для образовательных целей компания «НТ-МДТ» представила прибор NTEGRA ACADEMIA [6], позволяющий с раннего возраста приступить к изучению материалов с помощью АСМ. Как и PRIMA, ACADEMIA поддерживает более 40 методик измерений. В комплекте с атомно-силовым микроскопом присутствует также и ячейка для электрохимического травления, позволяющая студентам самостоятельно формировать зонды из вольфрамовой проволоки, что значительно снижает стоимость проводимых измерений.

Таким образом, за последние несколько десятилетий после своего открытия семейство сканирующих зондовых микроскопов демонстрирует практически лавинообразный рост популярности среди научного сообщества. И сейчас совершенно ясно, что для каждой науч-

ной группы, занимающейся материаловедческими, медико-биологическими, трибологическими, физико-химическими, фармакологическими и иными задачами требуется оснащение современными оборудованием из области СЗМ.

### Список литературы

1. Мошников В.А., Спивак Ю.М., Алексеев П.А., Пермяков Н.В. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014.
2. Мошников В. А., Федотов А. А., Румянцева А. И. Методы сканирующей зондовой микроскопии в микро- и нанoeлектронике: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003. – 84 с.
3. Garcia R. Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2010. – 194 P
4. Исследование особенностей гидрофобно-гидрофильных свойств антиобледенительных покрытий методами АСМ / И. А. Новиков // Наука настоящего и будущего. – 2022. – Т. 1. – С. 108-111.
5. Наноматериалы и методы их исследования / Под ред. Гурова В.С., Вихрова С.П.: Учеб. пособие. Рязань.: Изд-во РГРТУ. – 2010. – 240 с.
6. Продукция ООО «НТ-МДТ». <https://ntmdt-russia.com/home/products/> (дата обращения 28.04.2023).
7. Атомно-силовая микроскопия клеток как метод изучения патогенеза и основа для разработки методов диагностики заболеваний / М. Н. Стародубцева // Проблемы здоровья и экологии. – 2017. – № 4(54). – С. 99-106.
8. Спивак, Ю. М. Атомно-молекулярный дизайн наноструктурированных материалов и наноконпозиций. Синтез, контроль технологии, свойства и применение: специальность 05.27.06 "Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники" : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Спивак Юлия Михайловна. – Санкт-Петербург. – 2022. – 383 с.
9. Спивак Ю. М. Наноструктурированные материалы. Особенности получения и диагностики // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. – 2013. – Т. 6. – С. 54–64.
10. M.D. Sonntag, E.A. Pozzi, N. Jiang, M.C. Hersam, R. P. Van Duyne. Recent Advances in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – 5. – P. 3125–3130.
11. Кощев, С. В. Оптимизация активных элементов датчиков, использующих эффект гигантского комбинационного рассеяния : специальность 05.27.06 "Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кощев Сергей Владимирович. – Санкт-Петербург, 2006. – 126 с.
12. Патент № 2731164 С1 Российская Федерация, МПК G01Q 60/18, G01Q 70/10, B82Y 35/00. Зонд ближнепольного оптического микроскопа: № 2020110147: заявл. 11.03.2020: опубл. 31.08.2020 / А. О. Белорус, А. И. Пастухов, С. Ю. Краснобородько [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "НТ-МДТ".

## ЭЛАСТИЧНЫЙ ДАТЧИК ТЕМПЕРАТУРЫ

ФЕЛЬДЕ А.А., СИДОРОВА С.В.

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

**Аннотация.** Рассмотрены преимущества эластичного датчика температуры. Подобрано технологическое оборудование для ионной обработки и магнетронного распыления при формировании элементов эластичного датчика температуры. Разработана последовательность технологических операций изготовления эластичного датчика температуры. Отработаны режимы ионной обработки эластомера, магнетронного распыления для формирования электродов. Проведено тестирование рабочих характеристик датчика.

*Ключевые слова:* датчик температуры, термометр, эластомер, магнетронное распыление, ионная обработка

### Введение

Контроль над температурой составляет основу многих технологических процессов. Существует множество датчиков температуры, действие которых основано на различных физических законах. Одни из них хорошо справляются с конкретной задачей по измерению температуры, другие предназначены для универсального использования [1].

Для наиболее точных показаний электронные термометры необходимо плотно прижимать к измеряемой поверхности, что достаточно сложно в случае ее неровности.

Актуальным является вопрос о том, как можно улучшить точность измерения температуры. Для промышленных, спортивных и других отраслей, где требуется постоянный контроль температуры, в том числе на неровных поверхностях, актуально создание эластичного датчика с малыми погрешностями измерения, способного заменить бесконтактные [2].

Предложено создать эластичный датчик температуры на основе пирозффекта, который позволит осуществить плотный контакт с поверхностью. Также датчик позволит снимать интегральные значения показаний температуры поверхности, а не значение температуры в точке.

Важно сделать электроды для снятия показаний тонкими, чтобы сохранить гибкость эластомера. Такие электроды можно сформировать методом магнетронного распыления в вакууме. При этом необходимо влиять на топологию эластомера, чтобы улучшить адгезию между эластомером и слоем металлизации [3, 4].

Цель работы – разработка технологии изготовления чувствительного элемента эластичного термометра.

Для достижения цели необходимо определить последовательность технологических операций, отработать режимы обработки эластомера и нанесения на него слоя металлизации, провести экспериментальные исследования. Для обеспечения качества изделия требуется выбрать оборудование, выполняющее предъявляемые к нему требования по реализации операций.

#### **Технологическое оборудование**

Вакуумные процессы (ионная обработка и магнетронное распыление) осуществляются в одном вакуумном цикле на установке MBTY-11-1MC (рис. 1, а), спроектированной на кафедре МТ11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н. Э. Баумана. Плазменная обработка проходит на установке плазмохимического травления TRION (рис. 1, б).



а)



б)

Рис. 1. Установка MBTY-11-1MC (а) и TRION SIRUS (б)

Установка МВТУ-11-1МС оснащена автономным источником ионов (рис. 2, а, б) и магнетроном (рис. 2, в, г).

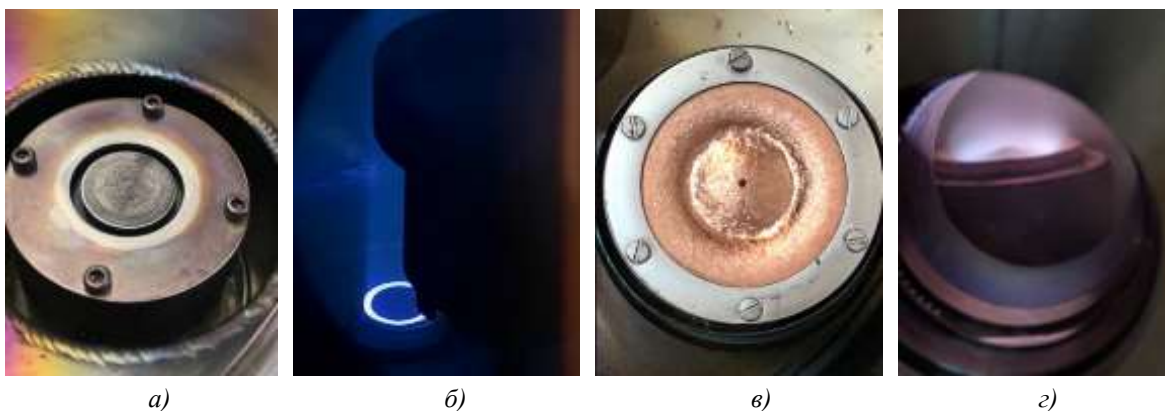


Рис. 2. Ионный источник (а), процесс ионной обработки (б), магнетрон с медной мишенью (в), процесс магнетронного распыления (г)

### Технология изготовления

Создание чувствительного элемента можно разделить на два этапа: изготовление эластомера и формирование на его поверхности электродов.

На первом этапе взвешиваются компоненты в необходимых пропорциях: силикон, отвердитель силикона и частицы титаната бария (45% – силикон, 5% – отвердитель силикона, 50% – титанат бария). Компоненты смешиваются до однородной массы, которая заливается в подготовленную форму. Проводится дегазация в эксикаторе для устранения пузырьков воздуха из смеси, после чего она полимеризуется в печи.

Образцы подготавливаются для дальнейшей обработки: извлекаются из формы и нарезаются необходимого размера.

Второй этап (рис. 3) – формирование электродов в вакууме и контроль функциональности. Очистка подложки проводится в ультразвуковой ванне. На установке МВТУ-11-1МС осуществляется предварительная ионная обработка в среде аргона. Давление в камере при этом  $P = 3,5 \cdot 10^{-4}$  Па, поток аргона  $Q = 2$  сссм,  $I = 30$  мА,  $W = 60$  Вт. На обработанный эластомер наносится тонкопленочный слой меди (500 нм) методом магнетронного распыления. Предварительная ионная обработка позволяет нанести более качественное покрытие. Давление в камере при магнетронном распылении  $P = 2 \cdot 10^{-4}$  Па, поток аргона  $Q = 30$  сссм,  $I = 30$  мА,  $W = 60$  Вт.

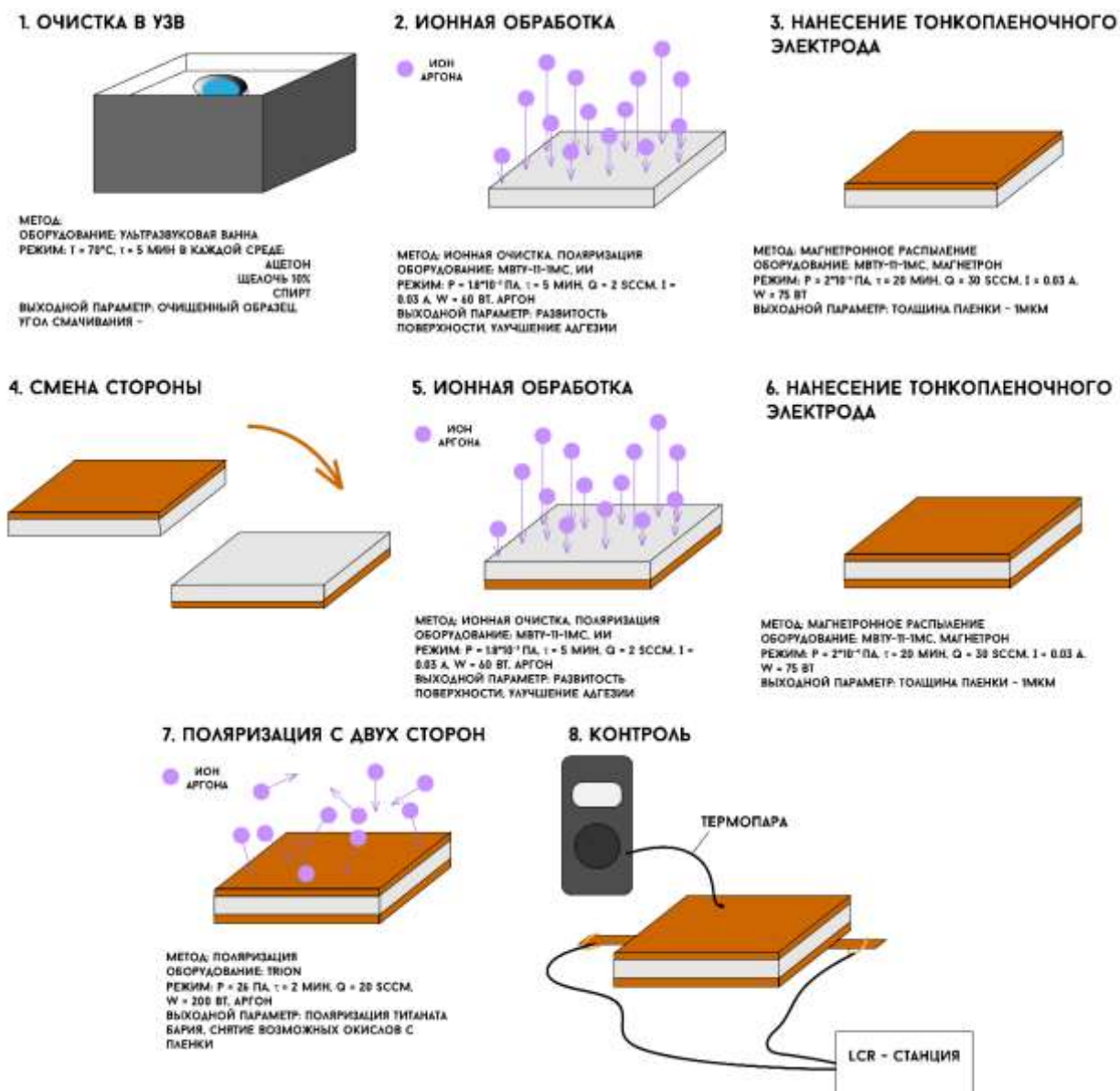


Рис. 3. Технология формирования электродов на эластомере

После завершения первого вакуумного цикла по нанесению медного тонкопленочного покрытия с предварительной ионной обработкой образцы крепятся в камере обратной стороной. При этом повторяются те же операции (ионная обработка и магнетронное распыление) при тех же режимах.

Для работы чувствительного элемента необходимо поляризовать сегнетоэлектрик титанат бария. Поляризация проводится в индуктивно связанной плазме аргона. Ионно-плазменная финишная обработка поверхности эластомера осуществляется на установке TRION. Давление в камере  $P = 26$  Па, поток аргона  $Q = 20$  сссм,  $W = 200$  Вт.

Для снятия показаний емкости необходимы контакты, поэтому поверх пленки крепится медный скотч для удобного подключения к клеммам.

Снятие показаний (рис. 4) опытного образца происходит с помощью LCR-станции. Прибор позволяет быстро отслеживать изменения показаний чувствительного элемента.

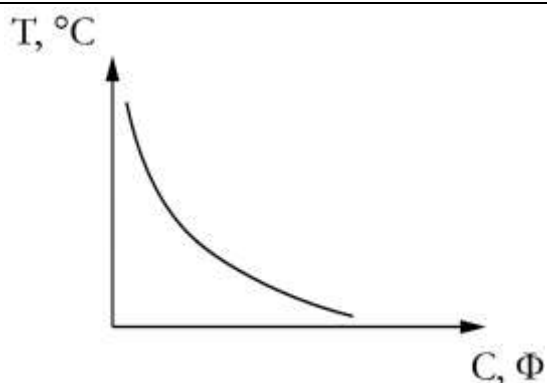


Рис. 4. Зависимость емкости от температуры

### **Заключение**

Разработана последовательность технологических операций изготовления эластичного датчика температуры. Отработаны режимы ионной обработки эластомера, магнетронного распыления для формирования электродов. Для поляризации эластичного чувствительного элемента на основе титаната бария применена плазменная обработка в среде аргона.

В дальнейшем планируется получение тестовых образцов эластичных датчиков температуры с учетом отработанных режимов.

### **Список литературы**

1. Журов А. Датчики температуры // Современная электроника. – 2006. – №. 6. – С. 22-24.
2. Подмастерьев К. В., Петрова О. С. Датчик температуры воздуха в однотрубных системах отопления // Мир измерений. – 2010. – №. 1. – С. 36-41.
3. Купцов А. Д. и др. Модификация поверхностей изделий наноинженерии для уменьшения остаточных напряжений // Вакуумная наука и техника. – 2022. – С. 253-262.
4. Фельде А. А., Купцов А. Д. Ионная обработка эластичных материалов в вакууме. [Электронный ресурс] // Всероссийская научно-техническая конференция «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии»: материалы конференции, 4 – 8 апреля, 2022, Москва, МГТУ им. Н.Э.Баумана. – М.: ООО «Квантор-Форм», 2022.– URL: [studvesna.ru/go=articles&id=3374](http://studvesna.ru/go=articles&id=3374) (дата обращения: 28.04.2023)

## КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДА ЗЕЛЕНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ

ХАЛУГАРОВА К.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В настоящее время всё большее внимание уделяется применению наночастиц металлов и их оксидов, однако потенциальная токсичность таких материалов может препятствовать применению в некоторых областях. В связи с этим актуальной задачей является обеспечение низких уровней токсичности наночастиц. Одним из способов решения данной задачи является использование метода зеленого синтеза для получения наночастиц.

*Ключевые слова:* зеленый синтез, наночастицы металлов, наночастицы оксидов металлов

### Введение

На сегодняшний день широко используются физические и химические методы получения наночастиц (рис. 1), предполагающие необходимость использования высоких давлений или температур, токсичных прекурсоров и химикатов, которые могут представлять потенциальную опасность для окружающей среды и живых организмов как во время синтеза, так и в процессе непосредственного применения готовых частиц в различных областях, в особенности в биомедицине. В связи с этой актуальной проблемой последние несколько десятилетий исследуется и применяется альтернативный метод получения наночастиц – зеленый синтез [1].



*Рис. 1. Методы синтеза металлических наночастиц*

История зеленого синтеза может иметь начало с 1962 года, когда американские активисты-экологи начали обсуждать и выдвигать в общество проблемы и последствия загрязнения окружающей среды пестицидами, о чем говорит книга биолога Рэйчел Карсон в своей книге «Безмолвная весна» [2]. В данном научно-популярном труде описывается губительное воздействие беспорядочно применяемых ядохимикатов на природную среду.



Основой метода зеленого синтеза является так называемая зеленая химия, задача которой сделать химическую продукцию, а также сам процесс производства безопасными и безотходными, для исключения пагубного влияния на окружающую среду или сведения его до минимума.

Активное развитие начинается с разработки идеи зеленой химии в ответ на Закон о предотвращении загрязнения 1990 года. Начиная с этой даты, в США активно поддерживало грантами работу в области зеленой химии, чем стимулировало как рост научных работ, так и интерес к результатам работ и успеху в области зеленой химии. За этим последовало увеличение количества международных встреч и конференций, посвященных зеленой химии [3].

За последние двадцать лет концепции и практика зеленой химии стали отдельным направлением, стремящимся к достижению «тройного результата» — устойчивости экономических, социальных и экологических показателей (трех направлений устойчивого развития или ESG, Environmental, Social, Governance). Многие современные подходы и принципы направлены на рассмотрение важных элементов устойчивости, например потребление и получение энергии и воды, производства качественных продуктов питания и многие другие, поэтому важно признать, что на самом деле все эти элементы устойчивости неразрывно связаны между собой. На данный момент принципы зеленой химии рассматриваются и решаются не отдельными составляющими и параметрами, а как единая система. Одной из важных стратегий зеленой химии будущего является решение всех этих взаимосвязанных проблем в том месте, где они все пересекаются: на молекулярном уровне, поэтому важным направлением зеленой химии и устойчивого развития является метод зеленого синтеза частиц.

Основными этапами приготовления наночастиц, которые необходимо оценивать с точки зрения «зеленой» химии, являются:

- среда растворителя, используемая для синтеза;
- безвредный для окружающей среды восстановитель;
- нетоксичный материал для стабилизации наночастиц.

#### **Описание метода зеленого синтеза**

Метод зеленого синтеза заключается в получении частиц, используя безопасные материалы в качестве восстановителей и стабилизаторов, например, продукты биологического происхождения. Так, например, метод может осуществляться с применением экстрактов растений или их отдельных частей, а также микроорганизмов (грибов, дрожжей, бактерий) [4].

Синтез с участием биологических организмов совместим с принципами зеленой химии: экологически безопасный подход, тип используемого восстановителя и стабилизирующий агент в реакции.

Получаемые частицы чаще всего обладают новыми или улучшенными свойствами (оптическими, электронными, химическими и т. д.), в связи с чем уделяется огромное внимание синтезу наночастиц с использованием материалов биологического происхождения. Использование биоматериалов (растений и микроорганизмов) также позволяет снизить экономические показатели затрат, зачастую увеличить скорость и уменьшить время синтеза, и, главное, увеличить экологичность и безопасность работы во время синтеза и при применении полученных частиц.

Множество работ доказали высокую стабильность и нетоксичность наночастиц металлов, полученных методом зеленого синтеза, как например [5-9].

### **Механизм работы метода зеленого синтеза**

#### **▪ При применении растительных экстрактов**

В растительных экстрактах присутствуют различные активные ингредиенты, включая алкалоиды, фенолы, терпеноиды, хинины, амиды, флавоноиды, белки и спирты, среди которых имеются восстанавливающие активные ингредиенты, такие как флавоноиды и фенолы, могут восстанавливать катионы металлов до металлических наночастиц и, в то же время, действовать в качестве стабилизаторов для предотвращения агрегации частиц.

В целом, синтез с использованием растений можно разделить на 3 основных фазы, которые в действительности протекают последовательно-параллельно [10]:

- 1) Фаза восстановления – восстанавливающие фитоактивные вещества восстанавливают ионы металлов до атомов металлов с нулевой валентностью путем переноса электронов;
- 2) Фаза роста – атомы нульвалентного металла вырастают путем агрегации в наночастицы различной формы (линейные, стержневидные, треугольные, шестиугольные или кубические);
- 3) Фаза терминации – фитоактивные компоненты с антиоксидантными свойствами обогащаются вокруг нано-частиц для поддержания стабильности.

#### **▪ При применении растений**

Одним из направлений зеленого синтеза является использование растений как биологический реактор (фитосинтез или фитодобыча) – получение наночастиц путем аккумуляции их внутри растения. Известно, что растения способны восстанавливать ионы металлов на своей поверхности и внутри в различных тканях. Накопленные металлы извлекаются из растений при помощи агломерационного и плавильного методов. При исследовании процесса биоаккумуляции металлов в растениях выяснилось, что металлы обычно откладываются в виде наночастиц. Однако при использовании данного метода следует учитывать, что полученные частицы будут обладать неоднородными размерами и морфологией, поскольку они варьируются в зависимости от места их локализации в растении, что, вероятно, зависит от различий в содержании ионов металлов в различных тканях и возможности проникновения наночастиц [11].

#### **▪ При применении микроорганизмов**

В микроорганизме внешняя стенка и мембрана в основном содержат белки с включениями сахаров (гликопротеинов). Взаимодействие и биосинтез наночастиц начинается с сорбции катионов металлов поверхностью клетки с последующим восстановлением катионов металла гликопротеинами стенки клетки [12].

Таким образом, в основе лежит общий механизм взаимодействия катионов металла с биологически активными веществами стенки и ядра клетки микроорганизма:

- 1) Окислительно-восстановительный механизм, в котором белки и другие вещества клетки окисляются (разрушаются, модифицируются);
- 2) Катионы металлов восстанавливаются до нейтральных атомов;
- 3) Агрегирование (кластеризация) до наночастиц.

В зависимости от вида микроорганизмов биосинтез преимущественно протекает на поверхности клетки или внутри её. Основные виды используемых микроорганизмов в зеленом синтезе: актиномицеты, грибы, водоросли, бактерии, вирусы.

На сегодняшний день известно получение с помощью данного метода синтеза таких наночастиц металлов и их оксидов как Au, Ag, Pt, Zn, ZnO, Cu, CuO, Ni, NiO, Fe и др. [13].

### **Применение наночастиц, полученных методом зеленого синтеза**

Наночастиц металлов, полученные методом зеленого синтеза, находят свое применение в тех же областях, что и наночастицы, полученные классическими методами, но обладают огромными преимуществами для использования во многих областях повседневной деятельности.

Особенный интерес представляет применение зеленых наночастиц в исследованиях, связанных с живым организмом и окружающей средой, в таких областях как: биотехнологии, сенсоры, медицина, катализ, оптические устройства, различные покрытия, адресная доставка лекарств, очистка воды и сельское хозяйство [14-17].

### **Выводы**

Синтезированные методом зеленого синтеза наночастицы являются многообещающими материалами, открывающими новые перспективы в клинических, энергетических и экологических исследованиях.

### **Список литературы**

1. Kharisova, O. V., Kharisov, B. I., Oliva González, C. M., Méndez, Y. P., & López, I. (2019). Greener synthesis of chemical compounds and materials. *Royal Society Open Science*, 6(11), 191378.
2. Carson, Rachel. *Silent Spring*. — Houghton Mifflin Company, 1962. — 368 p.
3. Anastas P. T., Beach E. S. *Changing the course of chemistry*. – 2009.
4. Singh J. et al. ‘Green’ synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation // *Journal of nanobiotechnology*. – 2018. – Т. 16. – №. 1. – С. 1-24.
5. Sun Q. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using tea leaf extract and evaluation of their stability and antibacterial activity // *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*. – 2014. – Т. 444. – С. 226-231.
6. Sadeghi B., Gholamhoseinpoor F. A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using *Ziziphora tenuior* (Zt) extract at room temperature // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2015. – Т. 134. – С. 310-315.
7. Fukushi K., Sato T. Using a surface complexation model to predict the nature and stability of nanoparticles // *Environmental science & technology*. – 2005. – Т. 39. – №. 5. – С. 1250-1256.
8. Sharma V. K. et al. Organic-coated silver nanoparticles in biological and environmental conditions: fate, stability and toxicity // *Advances in colloid and interface science*. – 2014. – Т. 204. – С. 15-34.
9. Levard C. et al. Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity // *Environmental science & technology*. – 2012. – Т. 46. – №. 13. – С. 6900-6914.
10. Jadoun S. et al. Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review // *Environmental Chemistry Letters*. – 2021. – Т. 19. – С. 355-374.
11. Макаров В. В. и др. «Зеленые» нанотехнологии: синтез металлических наночастиц с использованием растений // *Acta Naturae* (русскоязычная версия). – 2014. – Т. 6. – №. 1 (20). – С. 37-47.
12. Кричевский Г. Е. Зеленые и природоподобные технологии – основа устойчивого развития для будущих поколений. Т. II Зеленые нанотехнологии. Зеленый биосинтез наночастиц металлов. Зеленый текстиль // *М. Грин Принт*. – 2019.
13. Ying S. et al. Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations // *Environmental Technology & Innovation*. – 2022. – Т. 26. – С. 102336.
14. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под общ. ред. В. Я. Шевченко, О. И. Киселева, В. Н. Соколова. СПб: Химиздат, 2015. С. 367.
15. Наночастицы, наносистемы и их применение. Каталитические наносистемы / под ред. В. А. Мошников, А. И. Максимова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. 220 с.
16. Спектроскопия импеданса гибридных структур на основе наноструктурированного кремния, импрегнированного Au и NiO / А. Ю. Гагарина, Л. С. Богословская, Ю. М. Спивак и др. // *Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та*. — 2022., № 4.
17. Samuel M. S. et al. A review on green synthesis of nanoparticles and their diverse biomedical and environmental applications // *Catalysts*. – 2022. – Т. 12. – №. 5. – С. 459.

## ВЛИЯНИЕ ЯДРА НА СВЕРХТОНКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СПЕКТРОВ

Холмес С.Д.<sup>1</sup>, Давлетшин Я.И.<sup>1</sup>, Демидов Ю.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В.И. Ульянова (Ленина)

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Аннотация.** В работе представлены результаты расчётов констант сверхтонкой структуры для низколежащих состояний нейтральных атомов калия и золота с учетом эффектов Бора – Вайскопфа и Брейта – Розенталя. Поправка Бора – Вайскопфа представлена как произведение атомного и ядерного множителей. Мы использовали рассчитанные атомные множители для основных состояний К и Au, что позволило выделить ядерные факторы для изотопов со спином ядра  $I = 3/2$  из экспериментальных данных. Таким образом, была уточнена область применения одночастичной модели ядра для расчета ядерных факторов этих изотопов. Из аппроксимации экспериментальных данных была уточнена зависимость ядерного множителя от магнитного момента ядра.

*Ключевые слова:* сверхтонкая структура, атомные спектры, эффект Бора – Вайскопфа.

Магнитные дипольные константы сверхтонкой структуры (СТС) зависят от распределения заряда и намагниченности внутри атомного ядра. В приближении точечного ядра отношение постоянных СТС двух изотопов равно отношению их  $g$ -факторов ( $g_I = \mu/\mu_N$ , где  $\mu$  и  $I$  – магнитный момент и спин ядра,  $\mu_N$  – ядерный магнетон). Для ядер конечных размеров, необходимо учитывать распределение намагниченности и заряда по объёму ядра. Первая поправка называется магнитной (Бора – Вайскопфа), вторая – зарядовой (Брейта – Розенталя). Эти поправки нарушают пропорциональность между константами СТС и ядерными  $g$ -факторами, что получило название сверхтонкой магнитной аномалии (СМА). СМА может быть получена из экспериментальных данных. Таким образом изучаются свойства ядер короткоживущих изотопов.

СМА в изотопических рядах калия и золота достигает больших значений, из-за сингулярности в поправке Бора – Вайскопфа при стремлении ядерного  $g$ -фактора к нулю [1, 2]. Для расчёта поправок Бора – Вайскопфа мы использовали атомно-ядерную факторизацию [3]. При этом атомная часть магнитной поправки, одинаковая для всех изотопов, может быть вычислена с высокой точностью. Ядерный множитель можно оценить, используя одночастичную модель ядра. Также ядерные множители могут быть извлечены из измеренных сверхтонких магнитных аномалий, если атомный множитель известен. В работе выполнено сравнение ядерных множителей, полученных на основании одночастичной ядерной модели с экспериментальными данными. В настоящее время широко используется полуэмперическая связь между поправкой Бора – Вайскопфа и магнитным моментом ядра [4]. Используя атомно-ядерную факторизацию магнитной поправки это соотношение можно уточнить, чему посвящена данная работа.

### Список литературы

1. Demidov Yu. A. et al. Bohr-Weisskopf effect in the potassium isotopes // Phys. Rev. C, V. 107, P. 024307 (2023).
2. Demidov Yu. A. et al. Atomic calculations of the hyperfine-structure anomaly in gold // Phys. Rev. A, V. 10, P. 032824 (2021).
3. Konovalova E. A., Demidov Yu. A., Kozlov M. G. Calculation of the hyperfine magnetic anomaly in many-electron atoms // Optics and Spectroscopy, V. 128, P. 1530 (2020).
4. Moskowitz P. A., Lombardi M. Distribution of nuclear magnetization in mercury isotopes // Phys. Lett. B, V. 46, P. 334 (1973). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 21-42-04411.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИСТЕРЕЗИСА МОЩНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ МИКРОКОЛЬЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРОВ ПРИ ЗАРЯДОВОЙ БИСТАБИЛЬНОСТИ

ЧЕКМЕЗОВ К.Н., РЯБЦЕВ И.А., НИКИТИН А.А., УСТИНОВ А.Б.

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

**Аннотация.** В настоящей работе представлены результаты численного моделирования передаточных характеристик и гистерезиса мощности оптических кремниевых микрокольцевых резонаторов при зарядовой бистабильности. Исследовано возникновение зарядовой бистабильности, наблюдаемое в результате нелинейного сдвига резонансной частоты вверх, что обусловлено доминирующей ролью зарядовой нелинейности. В работе исследовано образование гистерезиса выходной мощности, возникающего на определённых частотах отстройки от резонансной частоты при изменении уровня входной мощности. Создана программа для моделирования такого поведения исследуемого резонатора. Результаты моделирования были сопоставлены с экспериментальными данными, что показало адекватность используемой модели и разработанных программ расчёта.

*Ключевые слова:* микрокольцевые резонаторы, двухфотонное поглощение, бистабильность

### **Введение**

Кремниевая фотоника является перспективным направлением для разработки электронно-фотонных интегральных схем, позволяющих преодолеть ограничения, характерные для традиционной кремниевой электроники. Одной из наиболее распространённых и перспективных платформ создания кремниевых фотонных интегральных схем является технология кремний на изоляторе (КНИ). Преимуществами этой платформы являются: совместимость с КМОП-технологией, высокий контраст показателя преломления, низкие потери на распространение, малый радиус изгиба. Эти преимущества лежат в основе высокой плотности элементов на чипе [1]. Кроме того, волноведущие структуры на основе кремния демонстрируют разнообразие нелинейных эффектов [2, 3].

Одними из базовых элементов кремниевой фотоники являются микрокольцевые резонаторы (МКР). Они широко применяются для создания пассивных или активных устройств, находящихся применение в интегральных оптических схемах обработки и фильтрации оптических сигналов. При превышении определённого порога входной мощности оптического сигнала, в кремниевых МКР наблюдается явление оптической бистабильности [4]. До недавнего времени экспериментальные исследования оптической бистабильности в кремниевых МКР при непрерывной накачке демонстрировали доминирующую роль термооптического эффекта, который является медленным процессом по сравнению с другими нелинейными эффектами [5]. Это накладывает ограничения на возможные применения нелинейных кремниевых МКР, например, для создания оптических элементов памяти [6]. В работе [7] в таких структурах впервые экспериментально наблюдалась доминирующая роль зарядовой нелинейности, а в работе [8] этот эффект был использован для демонстрации принципа работы прототипа полностью оптической ячейки памяти на пассивном кремниевом МКР.

Одним из методов для теоретического описания нелинейного поведения МКР является подход, предложенный в работах [4, 7]. Преимуществом этого подхода является возможность исследования как бистабильного, так и мультистабильного поведения кольцевых многорезонансных систем в широком спектре частот. Однако численное моделирование гистерезисов выходной мощности при доминирующей роли зарядовой нелинейности ранее

не проводилось. Поэтому целью данной работы стало создание программ расчёта и моделирование передаточных характеристик и гистерезисов выходной мощности кремниевых МКР.

### Теоретическая модель микрокольцевого резонатора

В работе рассматривался МКР, состоящий из кольца длиной  $l$ , двух волноводов и симметричных однонаправленных ответвителей, связывающих волноводы с кольцом (рис. 1). Эта связь может быть описана с помощью двух констант  $k$  и  $t$  и унитарной матрицы рассеяния, где коэффициент  $k$  описывает переизлучение сигнала, а коэффициент  $t$  — распространение сигнала по волноводу [9].

Передаточные характеристики МКР можно получить, используя метод парциальных волн [4]. Полученные соотношения были использованы для моделирования передаточных характеристик КНИ МКР в линейном режиме. Для расчёта использовались параметры существующего устройства, коэффициент связи и декремент затухания которого получены методом рефлектометрии обратного рассеяния и описаны в работе [10]. Как видно из рис. 2, полученные зависимости демонстрируют многорезонансное поведение, обусловленное интерференцией бесконечного числа циркулирующих волн. Видно, что на резонансных частотах сигнал, проходящий через входной волновод отводится (рис. 2, пунктирная кривая), а сигнал, проходящий через кольцо пропускается резонатором (рис. 2, сплошная кривая).

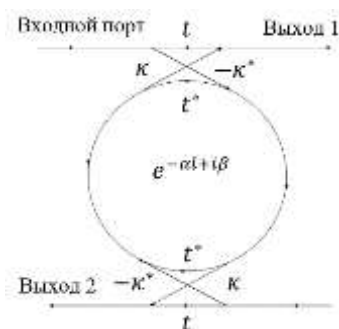


Рис. 1. Схема микрокольцевого резонатора

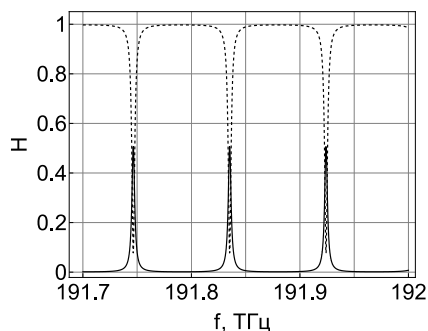


Рис. 2. Передаточные характеристики МКР в линейном режиме

### Исследование бистабильных характеристик КНИ резонатора

Связь показателя преломления с интенсивностью волны в кремниевом волноводе описывается следующим уравнением:

$$n = n_0 + n_{Kerr} I + n_{FCD} I^2 + (dn/dT)T,$$

где  $n_0$  — линейный показатель преломления среды,  $n_{Kerr}$  — коэффициент преломления второго порядка, описывающий керровскую нелинейность,  $n_{FCD}$  — коэффициент, описывающий изменения показателя преломления среды вследствие двухфотонного поглощения,  $(dn/dT)$  — термооптический коэффициент,  $I$  — интенсивность сигнала,  $T$  — изменение температуры, пропорциональное интенсивности поглощенного сигнала [7]. Для нахождения нелинейного дисперсионного соотношения, используется метод предложенный в работе [4]. В этом методе интенсивность циркулирующего сигнала вводится в уравнение для показателя преломления, которое затем подставляется вместо линейного показателя преломления в дисперсионное соотношение. Для описания распространения волн в кремниевых МКР необходимо учитывать нелинейное затухание, в основе которого лежит двухфотонное поглощение, а также поглощение на свободных носителях зарядов, генерируемых в ходе этого процесса.

Метод для расчёта нелинейных передаточных характеристик с учётом нелинейного затухания предложен в статье [7]. В данной работе используем этот метод для моделирования гистерезисов выходной мощности.

Для расчёта нелинейных передаточных характеристик использовались параметры, приведённые в работе [7]. На рис. 3а и 3б сплошные линии показывают передаточные характеристики, рассчитанные при уровнях входной мощности 9,8 дБм и 9,71 дБм соответственно. Как видно из рис. 3 повышение мощности входного сигнала обеспечивает сдвиг резонансной частоты вверх на 7 ГГц, что обусловлено доминирующей ролью зарядовой нелинейности. Это приводит к формированию диапазона частот, в котором при одной частоте входного сигнала на выходе наблюдаются два различных уровня выходного сигнала. Для случаев, показанных на рис. 3а и 3б диапазон бистабильности составляет 4 и 5 ГГц соответственно.

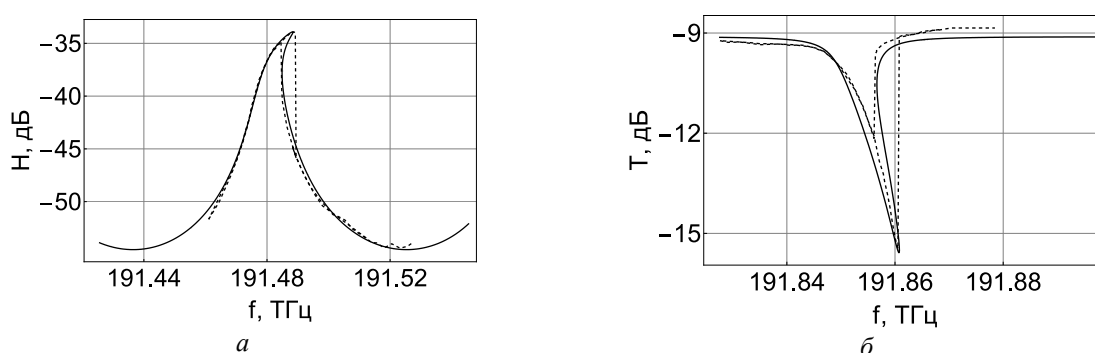


Рис. 3. Нелинейные передаточные характеристики МКР для сигнала, прошедшего через кольцо, при мощности входного сигнала 9,8 дБм (а), для сигнала, прошедшего через волновод, при мощности входного сигнала 9,71 дБм (б). Сплошными линиями обозначены результаты численного моделирования, пунктирными — экспериментальные данные, измеренные при увеличении и уменьшении частоты.

Для проверки теоретической модели было проведено сопоставление с экспериментальными данными, показанными на рис.3 пунктирными линиями. Как видно, теоретические результаты с высокой точностью описывают экспериментальные характеристики.

Одним из способов описания бистабильных резонансных систем является анализ гистерезисов выходной мощности. Такие гистерезисы образуются на частотах, соответствующих диапазону бистабильности при изменении мощности входного сигнала. Наличие нелинейного затухания в исследуемом МКР не позволяет в явном виде получить эти зависимости. Для этого была разработана программа численного расчёта. В программе выбиралась рабочая частота и задавался массив входных интенсивностей. Далее для каждого значения происходил численный поиск корней нелинейного закона дисперсии. Для этого был реализован оригинальный алгоритм, который позволил одновременно находить все возможные значения корней дисперсионного уравнения. При малых значениях интенсивности входного сигнала дисперсионное уравнение имело один корень. При увеличении интенсивности, достаточной для наблюдения бистабильности, число корней дисперсионного уравнения увеличивалось до трёх. Два из них соответствуют устойчивым состояниям выходного сигнала, а одно – неустойчивому. Далее программа рассчитывает коэффициенты нелинейного затухания, соответствующие полученным значениям волнового числа. Полученные наборы значений подставляются в формулы для передаточных характеристик. Мощность выходного сигнала определяется путём умножения полученных передаточных характеристик на мощность входного сигнала.

На рис. 4 сплошные линии показывают теоретические зависимости выходной мощности от входной. При этом, рис 4а получен для частоты оптического излучения 191,823

ТГц при распространении через МКР, а рис. 4б – для 191,822 ТГц при распространении по прямому волноводу. Стрелками на рисунках показаны направления движения вдоль петли гистерезиса при изменении входной мощности. Как видно, при превышении мощности сигнала 0,25 о. е. на выходе МКР наблюдаются два устойчивых состояния, переключение между которыми происходит при уменьшении или увеличении мощности входного сигнала. Для подтверждения адекватности полученного результата выполнено сравнение с экспериментальными характеристиками, показанными на рис. 4 пунктирными линиями.

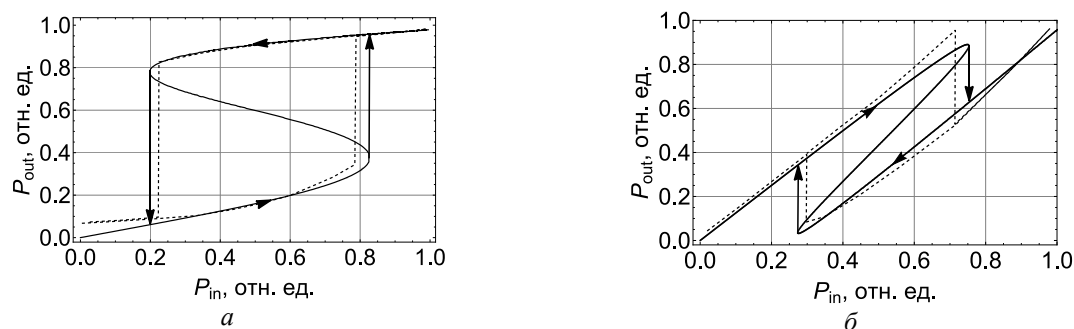


Рис. 4. Зависимость выходной мощности от входной для сигнала, проходящего через кольцо (а) и через подводящий волновод (б). Сплошные линии показывают теоретические зависимости, пунктирные — экспериментальные.

### Заключение

В работе представлены результаты численного расчёта гистерезисов КНИ МКР, для моделирования которых создана программа, учитывающая не только нелинейные дисперсионные эффекты, но и нелинейное затухание. Для проверки адекватности созданной программы выполнено сопоставление экспериментальных и теоретических характеристик. Теоретические характеристики с высокой точностью описывают экспериментальные данные. Разработанная программа может быть использована не только для исследований физики нелинейных волновых процессов в МКР, но и для описания принципа работы устройств, основанных на явлении бистабильности.

### Список литературы

1. Siew S. Y. et al. Review of silicon photonics technology and platform development //Journal of Lightwave Technology. – 2021. – Т. 39. – №. 13. – С. 4374-4389.
2. Priem G. et al. Optical bistability analysis inside a two-bus ring resonator //2005 IEEE LEOS Annual Meeting Conference Proceedings. – IEEE, 2005. – С. 164-165.
3. Dekker R. et al. Ultrafast nonlinear all-optical processes in silicon-on-insulator waveguides //Journal of physics D: applied physics. – 2007. – Т. 40. – №. 14. – С. R249.
4. Nikitin A. A. et al. Nonlinear frequency response of the multi-resonant ring cavities //Results in Physics. – 2020. – Т. 18. – С. 103279.
5. Almeida V. R., Lipson M. Optical bistability on a silicon chip //Optics letters. – 2004. – Т. 29. – №. 20. – С. 2387-2389.
6. Del Bino L., Moroney N., Del'Haye P. Optical memories and switching dynamics of counterpropagating light states in microresonators //Optics Express. – 2021. – Т. 29. – №. 2. – С. 2193-2203.
7. Nikitin A. A. et al. Carrier-induced optical bistability in the silicon micro-ring resonators under continuous wave pumping //Optics Communications. – 2021. – Т. 480. – С. 126456.
8. Nikitin A. A. et al. Optical bistable SOI micro-ring resonators for memory applications //Optics Communications. – 2022. – Т. 511. – С. 127929.
9. Rabus D. G. Integrated ring resonators. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
10. Рябцев И. А. и др. Исследование оптических свойств микрокольцевых резонаторов, изготовленных по технологии кремний на изоляторе, методом оптической рефлектометрии обратного рассеяния //Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. – 2022. – Т. 25. – №. 6. – С. 79-89.



## СИНТЕЗ И ДИАГНОСТИКА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР

ЧУПРОВА А.Д.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В данной работе представлены процесс и результаты проведения исследований образцов на основе оксида молибдена на чувствительность по отношению к ацетону и изопропиловому спирту. Наноструктуры для создания полупроводниковых газовых сенсоров были получены гидротермальным методом. Анализ газочувствительных свойств структур при детектировании изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm показал, что максимальная чувствительность достигается при 250°C и составляет 13,3. Образцы показывают лучший отклик к парам изопропилового спирта по сравнению с ацетоном.

*Ключевые слова:* оксид молибдена, гидротермальный синтез, газовый сенсор.

Летучие органические соединения (ЛОС), выбрасываемые в атмосферу в результате промышленного производства, представляют серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья человека. Среди них изопропиловый спирт - бесцветная жидкость с характерным неприятным и резким запахом, огнеопасна, которая при смешении с воздухом образует взрывоопасные смеси. Применяется в медицинской, химической, машиностроительной и прочих отраслях промышленности. Оказывает наркотическое и токсичное действие, при длительном воздействии раздражает дыхательные пути, глаза, угнетает центральную нервную систему. Поэтому существует потребность в простых в эксплуатации, надежных и недорогих устройствах для мониторинга содержания летучих органических соединений.

Из всего многообразия доступных газовых сенсоров большое внимание привлекают те, в основе функционирования которых используется эффект хемосорбции [1-5]. Основные преимущества таких сенсоров – простой принцип действия; высокая надежность; низкая стоимость при массовом производстве; возможность миниатюризации, относительно низкая потребляемая мощность.

Переходные халькогениды привлекают большое внимание из-за их слоистых структурных свойств и перспективного применения. Дисульфид молибдена обладает уникальной многослойной молекулярной структурой, а также отличается хорошей электропроводностью, большой удельной поверхностью, хорошей стабильностью, сильной адсорбцией и высокой реакционной способностью [6,7].

Однако в ранних исследованиях MoS<sub>2</sub> датчики демонстрируют низкий отклик и длительное время восстановления. В работе [8] относительный отклик при концентрации NO<sub>2</sub> 5 ppm при 60°C составляет 18,1% (0,18 отн.ед.), время восстановления равняется 172 с. В работе [9] время восстановления составило 310 с при рабочей температуре 100°C с концентраций 100 ppm NO<sub>2</sub>, а относительный отклик - 21,56% (0,22 отн. ед.).

Среди газочувствительных материалов MoO<sub>3</sub>, двумерный оксид переходного металла, представляет большой интерес, так как он является широкозонным, имеет слоистую структуру и высокую каталитическую активность. Иерархические наноструктуры MoO<sub>3</sub>, синтезированные гидротермальным методом, проявляют высокую чувствительность к 125-50 ppm триэтиламина при 240°C и минимальный предел обнаружения 0,1 ppm [10]. Нанопластины MoO<sub>3</sub>, полученные методом жидкофазного отшелушивания, демонстрируют высокую чувствительность к H<sub>2</sub>S (75-10 ppm) при 300°C [11].

Целью данной работы является получение наноструктур на основе дисульфида молибдена и оксида молибдена для выявления условий проведения реакции с лучшим откликом к парам изопропилового спирта.

С помощью гидротермального метода был проведен синтез MoS<sub>2</sub>. Процесс синтеза был следующим: 0,966 г Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O, и 1,143 г SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и 0,0952 г C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O взвешивали и растворяли в 40 мл дистиллированной воды в соотношении 10 мл, 20 мл и 10 мл, соответственно. Компоненты смешивали, и готовый раствор помещали в автоклав из нержавеющей стали и нагревали в печи. Гидротермальный синтез проводили при температуре 200°C в течение 14 часов. После этого автоклав охлаждали до комнатной температуры естественным путем. Образовавшиеся продукты собирали центрифугированием и промывали дистиллированной водой несколько раз до достижения значения нейтрального pH. Далее полученный порошок диспергировали в спирте и наносили на подготовленные керамические подложки с золотыми электродами с помощью центрифуги. Полученные газочувствительные слои отжигали при 400°C в течение 2 часов, в результате чего образец окислялся до MoO<sub>3</sub>, он обозначен как отожженный. Также были получены образцы, отожженные при температуре 200°C, обозначенный как частично отожженный.

Исследование сенсорных свойств синтезированных наноструктур проводились на разработанном стенде [12-14]. Установка позволяет отслеживать изменение сопротивления образца при подаче воздуха и газа-реагента. Образец помещается в камеру, в которую подается детектируемый газ. С помощью прижимных контактов он фиксируется на нагревательном элементе внутри камеры. Ротаметром задается концентрация подаваемого газа и воздуха. Газом-реагентом выступал изопропиловый спирт при различных температурах с концентрацией 1000 ppm. Для выявления селективности использовался ацетон с концентрацией 1500 ppm.

Чувствительность сенсора к газу-реагенту определяют как отношение R<sub>в</sub> максимального сопротивления при подаче воздуха и R<sub>г</sub> минимального сопротивления структуры при подаче газа:  $S=R_{в}/R_{г}$

Времена отклика t<sub>откл</sub> и восстановления t<sub>восст</sub> определяют как интервалы времени, необходимые датчику для достижения 90% от общего изменения сопротивления во время адсорбции и десорбции газа соответственно.

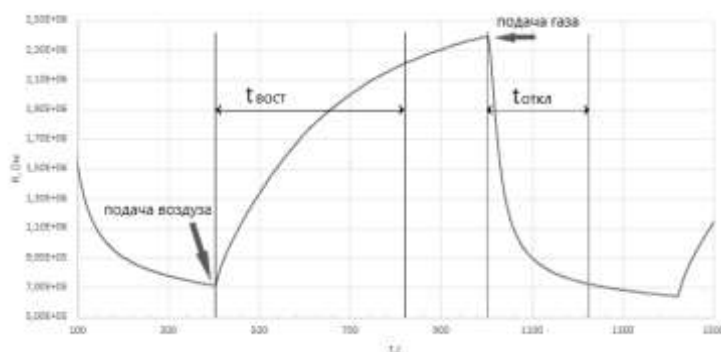


Рис. 1. Определение времен отклика и восстановления

Расшифровка обозначений: MoS<sub>2</sub>\_c\_ot\_iso/acet\_1000ppm – образец дисульфида молибдена (MoS<sub>2</sub>)\_частично(с)\_отожженный(от)\_при изопропиловом спирте/ацетоне (iso/acet)\_концентрация 1000ppm (1000ppm)

Таблица 2

**Результаты измерений при детектировании изопропилового спирта при концентрации 1000 ppm при разных условиях нагрева**

Образец	1-MoS <sub>2</sub> _ot(1)			2-MoS <sub>2</sub> _ot(2)			3-MoS <sub>2</sub> _c_ot	
Детектируемый газ	изопропиловый спирт							
Концентрация газа, ppm	1000							
Температура, °C	150	200	250	150	200	250	150	200
S, отн.ед.	5,45	5,71	13,3	2,25	3,64	5,25	1,68	2,29
t <sub>откл</sub> , с	150	120	330	290	237	370	360	200
t <sub>вост</sub> , с	470	500	500	400	415	355	240	280

В таблице 1 приведены результаты измерений при детектировании изопропилового спирта при концентрации 1000 ppm при разных условиях нагрева для трех образцов – двух отожженных и одного частично отожженного.

Из таблицы 1 видно, что большей чувствительностью обладает образец 1, полученный на ранних стадиях исследований и отожжённый при более высокой температуре.

Таблица 3

**Результаты измерений при детектировании изопропилового спирта при разных концентрациях изопропилового спирта при температуре 200 °C**

Образец	MoS <sub>2</sub> _ot(1)		
Детектируемый газ	изопропиловый спирт		
Концентрация газа, ppm	400	600	1000
Температура, °C	200	200	200
S, отн.ед.	2,63	3,26	5,71
t <sub>откл</sub> , с	320	310	120
t <sub>вост</sub> , с	490	480	500

По результатам измерений при разных концентрациях изопропилового спирта при температуре 200°C (см. таблица 2) можно наблюдать рост скорости отклика и увеличение чувствительности с повышением концентрации.

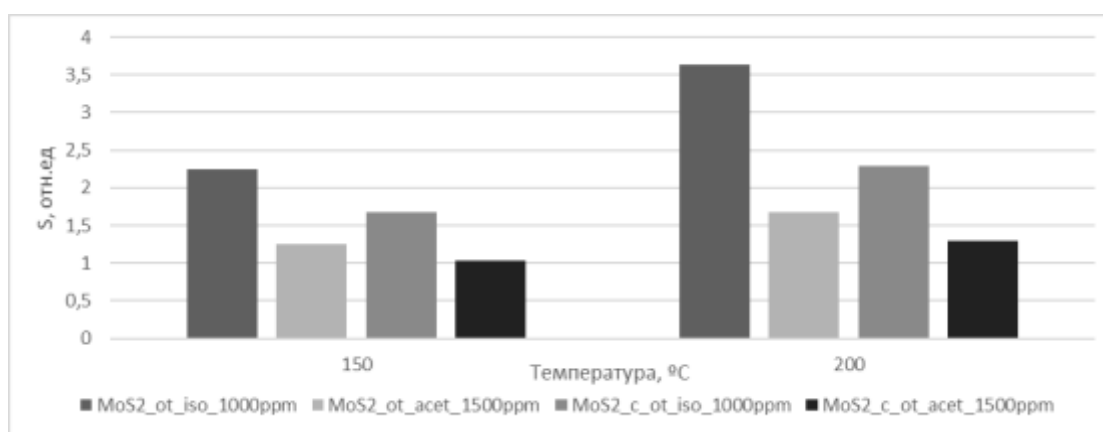


Рис. 2. Отклики образцов при подаче изопропилового спирта 1000 ppm и ацетона 1500 ppm

При исследовании селективности датчики подвергались воздействию тестируемых газов: изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm и ацетона с концентрацией 1500 ppm. Образцы показывают лучший отклик к парам изопропилового спирта при концентрации ниже концентрации ацетона на 500 ppm (см.рис.2). При температуре 200°C отклик к изопропанолу больше в 2 раза.

При воздействии изопропанола сопротивление уменьшается, достигая минимального значения в зависимости от количества поступающего газа, и возвращается к исходному значению, когда газ удаляется из измерительной камеры.

Когда пары изопропилового спирта попадали в измерительную ячейку, сигнал сопротивления датчика значительно изменялся в зависимости от концентрации газа. Данное явление связано с количеством целевого газа, поглощенного и вступившего в реакцию на поверхности материала. Такая закономерность означает, что при более высокой концентрации большее количество молекул целевого газа участвует во взаимодействии с чувствительным слоем датчика, что позволяет получить более сильное изменение измеряемого сигнала.

На отклик датчика также влияла температура; в частности, отклик датчика увеличивался при повышении рабочей температуры с 150 до 250°C. Реакция достигла максимального значения 13,3 при концентрации 1000 ppm изопропанола при 250°C.

### Список литературы

1. Bobkov A.A., Mazing D.S., Ryabko A.A., Nalimova S.S., Semenova A.A., Maksimov A.A., Levkevich E.A., Moshnikov V.A. Study of gas-sensitive properties of zinc oxide nanorod array at room temperature // 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2018. Proceedings. 2018. P. 219-221.
2. Bobkov A., Luchinin V., Moshnikov V., Nalimova S., Spivak Y. Impedance spectroscopy of hierarchical porous nanomaterials based on por-Si, por-Si incorporated by Ni and metal oxides for gas sensors // Sensors. 2022. V. 22. N. 4. P. 1530.
3. Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. T. 356. № 37-40. С. 2020-2025.
4. Налимова С.С., Мякин С.В., Мошников В.А. Управление функциональным составом поверхности и улучшение газочувствительных свойств металлооксидных сенсоров посредством электронно-лучевой обработки Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 773-780.
5. Шомахов З.В., Налимова С.С., Аубекеров К., Гукетлов А.М., Мошников В.А. Влияние дефектов структуры поверхности наностержней оксида цинка на их газочувствительные свойства // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2022. Т. 27. № 5. С. 571-580.
6. Singh S., Kumar S., Sharma S. Room temperature high performance ammonia sensor using MoS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposite // Materials Today: Proceedings. 2020. V. 28. P. 52–55.
7. Wang F., Liu H., Hu K., Li Ya., Zeng W., Zeng L. Hierarchical composites of MoS<sub>2</sub> nanoflower anchored on SnO<sub>2</sub> nanofiber for methane sensing // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 22981–22986.
8. Kumar R., Goel N., Kumar M. High performance NO<sub>2</sub> sensor using MoS<sub>2</sub> nanowires network // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. P. 053502.
9. Kumar R., Goel N., Kumar M. UV-activated MoS<sub>2</sub> based fast and reversible NO<sub>2</sub> sensor at room temperature // ACS Sens. 2017. V. 2. P. 1744–1752.
10. Hou X., Gao Y., Ji H., Yi S., Zhang Z., Li T., Wang Y., Yuan L., Zhang R., Sun J., Chen D. Enhanced triethylamine-sensing properties of hierarchical molybdenum trioxide nanostructures derived by oxidizing molybdenum disulfide nanosheets // Journal of Colloid and Interface Science. 2022. V. 605. P. 624-636.
11. Bao J., Zhang Z., Zheng Y. H<sub>2</sub>S sensor based on two-dimensional MoO<sub>3</sub> nanoflakes: Transition between sulfidation and oxidation // Sensors and Actuators B. 2021. V. 345. P. 130408.
12. Рябко А.А., Бобков А.А., Налимова С.С., Максимов А.И., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. Газочувствительность наноструктурированных покрытий на основе наностержней оксида цинка при комбинированной активации // Журнал технической физики. 2022. Т. 92. № 5. С. 758-764.
13. Nalimova S.S., Ryabko A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A. Light-activation of gas sensitive layers based on zinc oxide nanowires // Journal of Physics: Conference Series. 2020. P. 012128.
14. Anikina M.A., Ryabko A.A., Nalimova S.S., Maximov A.I. Synthesis and study of zinc oxide nanorods for semiconductor adsorption gas sensors // Journal of Physics: Conference Series. 2021. P. 012010.

## АДСОРБЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ АСТАТА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

ШАЛАЕВСКИЙ А.А.<sup>1</sup>, ДЕМИДОВ Ю.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В.И. Ульянова (Ленина)

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Аннотация.** В работе представлены результаты численного моделирования электронной структуры адсорбционных комплексов соединений астата с поверхностью золота. Наши исследования направлены на интерпретацию результатов экспериментов по газовой хроматографии астата. Для моделирования адсорбционных центров используются кластеры золота, содержащие до 69 атомов, чтобы оценить энергию адсорбции At и AtOH на стабильной поверхности Au (1 1 1). При расчёте электронной структуры комплексов At–Au<sub>n</sub> и AtOH–Au<sub>n</sub>, использовалась неколлинеарная двухкомпонентная теория функционала плотности в сочетании с релятивистскими псевдопотенциалами. Рассчитанные энергии адсорбции At и AtOH на золоте согласуются с оценками, полученными на основе хроматографических данных. Предложен механизм образования AtOH на поверхности золота.

*Ключевые слова:* теория функционала плотности, релятивистские эффекты, адсорбция, астат.

Физические свойства астата-211 (<sup>211</sup>At) делают его одним из лучших кандидатов для использования в качестве источника альфа-частиц для радионуклидной терапии. В следствие сильных релятивистских эффектов химические свойства астата сильно отличаются от свойств его более лёгкого гомолога – йода. Поэтому простая замена йода астатом в уже разработанных фармпрепаратах не приводит к желаемым результатам. При разработке радиофарм препаратов, содержащих астат, предложено использовать наночастицы золота для соединения астата с органической молекулой [1].

Взаимодействие атомов астата и его летучих молекулярных соединений с золотом изучалось экспериментально методами газовой хроматографии [2]. В этих экспериментах косвенно измерялась энергия адсорбции атомов астата и молекул AtOH на поверхности золота. В докладе представлены результаты моделирования электронной структуры адсорбционных комплексов At и AtOH с кластерами золота [3]. Выполнено сравнение полученных энергий связи с экспериментальными данными, рассчитаны частоты колебаний At в этих адсорбционных комплексах. Кроме того мы рассчитали энергии связи атомарного кислорода и гидроксильной группы (OH) с кластерами золота. Нами показано, что атомы At и молекулы OH взаимодействуют с поверхностью Au (1 1 1) с близкими энергиями связи, что может служить причиной образования молекул AtOH на поверхности золота. Выполненные расчёты позволяют сделать вывод о том, что гидроксильные группы образуют более прочные химические связи с астатом [4], чем с поверхностью золота.

### Список литературы

1. Liu Y. et al. Gold Nanostars: A Novel Platform for Developing <sup>211</sup>At-Labeled Agents for Targeted Alpha-Particle Therapy // Int. J. Nanomedicine, V. 16, P. 7297 (2021).
2. Serov A. et al. Adsorption interaction of astatine species with quartz and gold surfaces // Radiochim. Acta, V. 99, P. 593 (2011).
3. Demidov Yu., Zaitsevskii A. Adsorption of the astatine species on a gold surface: A relativistic density functional theory study // Chem. Phys. Lett, V. 691, P. 126 (2018).
4. Demidov Yu., Zaitsevskii A. A comparative study of molecular hydroxides of element 113 (I) and its possible analogs: Ab initio electronic structure calculations // Chem. Phys. Lett, V. 638, P. 21 (2015).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВСТРОЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В СТРУКТУРАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

ШИДАКОВ Г.С., ХАХУЛИН С.А., КОМКОВ О.С.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация** В работе исследовано влияние различных этапов отжига на встроенные электрические поля в структурах арсенида галлия на кремниевой подложке. Энергия основного межзонного перехода в GaAs уменьшилась в результате механических напряжений, вызванных расхождениями периодов кристаллических решеток GaAs и Si. По измеренным спектрам фотоотражения структур GaAs/Si были определены значения встроенного электрического поля. При отжиге после роста дислокационного фильтра значение поля в структуре уменьшается, достигая минимального значения при отжиге этой зоны. Рассчитанная концентрация заряженных центров, образовавшихся в GaAs в области дислокационного фильтра, коррелирует со спектрами фотолюминесценции вблизи 1,2 эВ. Локализация дефектов в такой области уменьшает величину приповерхностного электрического поля и снижает излучательную способность структур.

*Ключевые слова:* Фотоотражение, фазочувствительный анализ, арсенид галлия на кремниевой подложке, модуляционная спектроскопия, оптические методы

Арсенид галлия (GaAs) является одним из важнейших полупроводниковых материалов, используемых в электронике и фотонике. Благодаря высокой подвижности электронов, а также отработанной технологии получения, GaAs активно используется для создания высокоскоростных электронных устройств и оптических приборов. В этой связи ведутся исследования по интеграции излучательных структур в кремниевую электронику. Одной из таких перспективных структур является GaAs, выращиваемый на кремниевой подложке. Такую структуру можно использовать как излучатель, так и как подложку для роста другой излучательной структуры, например:  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ,  $\text{InAs}/\text{GaAs}$ ,  $\text{AlGaInP}/\text{GaAs}$  и т. д. Это позволит перенести структуры, выращиваемые на подложках GaAs, в кремниевую электронику без потери отработанных технологий роста.

В данной работе исследовано влияние этапов отжига во время роста GaAs на Si на встроенные электрические поля в арсениде галлия. Также проанализированы возможные причины появления таких полей. Для определения напряжённостей электрических полей был использован метод модуляционной оптической спектроскопии фотоотражения (ФО) [1]. Структура GaAs/Si была выращена с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии со вставками из слоёв низкотемпературного арсенида галлия (LT-GaAs) в качестве дислокационного фильтра (ДФ) [2].

При сравнении спектров ФО GaAs/Si и референсного образца GaAs/GaAs у GaAs/Si заметно уменьшение энергии межзонного перехода в GaAs. Это связано с расхождениями периодов кристаллических решёток кремния и арсенида галлия на 4%, в результате чего в структуре появляются механические напряжения, влияющие на зонную структуру кристаллов. По этой причине в спектрах ФО наблюдается расщепление сигнала в области межзонного перехода [3,4].

Кроме того, в полученных спектрах ФО арсенида галлия, выращенного на кремнии, наблюдаются осцилляции Франца—Келдыша (ОФК). По их периоду были определены значения напряжённости встроенного электрического поля (F). Для структуры с отжигом после роста всей структуры поле составляет 13кВ/см, что выше, чем в образце GaAs/GaAs (F=6кВ/см). При отжиге после роста ДФ значение электрического поля падает до F=4кВ/см.

Последующий отжиг, который выше зоны ДФ, приводит к снижению  $F$  до 3кВ/см. Было выдвинуто предположение, что в основе наблюдаемого уменьшения  $F$  лежит снижение концентрации заряженных центров ( $N$ ) в области объёмного заряда.

По рассчитанным значениям напряжённости электрических полей была определена концентрация заряженных центров в каждой из структур. Согласно полученным значениям концентрации  $N$  изменяются на порядок от  $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  в зависимости от выбора места отжига. Такое изменение коррелирует с интенсивностью пика фотолюминесценции, измеренной при 11 К в области 1,2 эВ.

В слоях LT-GaAs есть два основных дефекта: замещение галлия мышьяком, являющееся отрицательно заряженным дефектом, и компенсирующий его акцептор — вакансия галлия [5,6]. Вакансии галлия обладают большей подвижностью по сравнению с дефектом замещения, из-за чего они могут проникать ближе к поверхности и принимать участие в излучательных переходах, что наблюдается в случае образца с послеростовым отжигом. При отжиге LT-GaAs в атмосфере мышьяка, вакансии галлия, в результате взаимодействия с мышьяком, становятся дефектами замещения галлия и локализируются в области дислокационного фильтра. Об этом свидетельствует сигнал второй компоненты спектра ФО, полученный в результате фазочувствительного анализа [7]. Первая компонента обладает большой амплитудой и осцилляциями Франца—Келдыша, что свидетельствует об относительно большой модуляции поля. Из-за малой глубины проникновения модулирующего лазерного луча, сигнал первой компоненты в данном случае формируется за счёт модуляции приповерхностного электрического поля в GaAs. Вторая компонента обладает слабой амплитудой модуляции поля, что может свидетельствовать о его глубоком расположении. Также во второй компоненте спектра отсутствуют осцилляции Франца—Келдыша, из-за чего невозможно определить значение напряжённости встроенного поля на границе интерфейса. Локализация дефектов в области дислокационного фильтра уменьшает величину поверхностного поля и приводит к снижению излучательной способности выращенных структур, так как дефекты замещения являются безызлучательными центрами рекомбинации.

Результаты работы показывают, что в суммарное поверхностное поле структуры GaAs/Si вносят вклад вакансии галлия, они повышают значение поля в 2 раза по отношению к GaAs/GaAs. Отжиги в области ДФ позволяют уменьшить концентрацию вакансий галлия на порядок, вследствие их участия в образовании кластеров с внедрённым мышьяком в подрешетку галлия. Такие отжиги снижают излучательную способность структуры. Из-за образования кластеров с внедрённым мышьяком, на границе ДФ образуется поле. Данные полученные после фазочувствительного анализа подтверждают более резкое распределение поля на внутренней границе у образцов с отжигом в области ДФ.

Авторы выражают благодарность Абрамкину Д. С. и всем членам группы молекулярнолучевой эпитаксии ИФП СО РАН за предоставленные образцы.

#### Список литературы

1. О.С. Комков, Инфракрасное фотоотражение полупроводниковых материалов  $A^3B^5$ , ФТТ 63(8), 991 (2021).
2. Д.С. Абрамкин и др., Влияние дислокационного фильтра на основе Lt-GaAs на совершенство слоёв GaAs/Si, Автометрия 54(2), 85 (2018).
3. Д.А. Винокуров и др., Свойства и особенности кристаллизации эпитаксиальных слоёв GaAs, выращенных на подложках Si (100) методом двухстадийного осаждения в мос гидридном процессе, ФТП, 25(6), 1022 (1991).
4. Р.В. Кузьменко, Температурная зависимость остаточных механических напряжений в эпитаксиальных пленках GaAs/Si(100) по данным спектроскопии фотоотражения, ФТТ 41(4), 725 (1999).
5. А. Н. Георгобиани, Антиструктурные дефекты в соединениях  $A^{III}B^V$ , ФТТ 22 (1) 3 (1988)

6. J. Gebauer, Ga vacancies in low-temperature-grown GaAs identified by slow positrons Phys. Lett. 71(5) 638(1970)  
7. Р.В. Кузьменко и др., Комбинированная методика исследования многокомпонентных спектров фотоотражения полупроводников, ФТП 36 (1) 52 (2002)

## ЭЛЕМЕНТ ПАМЯТИ НА ОСТРОВКОВОЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ

Юркин Н.О.<sup>1</sup>, Сидорова С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

### Аннотация.

В работе предложен способ формирования островкового слоя в RRAM устройствах методом термического испарения в вакууме, а также разработан режим нанесения ОТП меди. Представлены режимы формирования ячейки RRAM методом магнетронного распыления и результаты исследования с помощью СЭМ и АСМ.

*Ключевые слова:* RRAM, островковые тонкие пленки, магнетронное распыление

### Введение

Развитие микроэлектроники и одновременное увеличение необходимой для обработки информации требует изменений в современной реализации памяти – необходимо создание нового типа памяти, обладающего большой скоростью записи, меньшим энергопотреблением, длительным временем хранения и энергонезависимостью. Резистивная память (Resistive random-access memory – RRAM) является кандидатом на место новой электронной компонентной базы (ЭКБ) в современных вычислительных системах. RRAM позволяют улучшить такие параметры как плотность записи, площадь ячейки, энергопотребление, количество циклов записи, аспектное соотношение  $R_{on}/R_{off}$ , время записи, снижение токов утечки. RRAM память возможно организовывать в качестве трехмерной матрицы (cross-bar), которую легко интегрировать в современные КМОП системы на этапе формирования второй части процесса, когда отдельные элементы ИС необходимо соединить между собой (Back End of Line – BEOL), используя современные методы производства микроэлектроники.

Ячейка памяти RRAM является МДМ-структурой (Metal-Insulator-Metal – MIM), изменяющей свою проводимость под действием внешнего электрического поля. RRAM ячейка представляет собой 2 металлических электрода, материал которых зависит от предполагаемого механизма переключения, и диэлектрика (набора диэлектриков), являющимся активным слоем [1, 2]. Выделяют 2 механизма переключения мемристора из высокоомного состояния в низкоомное: механизм электрохимической металлизации (ElectroChemical Metalization – ECM) и механизм измененной валентности (Valence Change Mechanism – VCM) [3]. VCM наиболее распространенный механизма предполагает под собой переключение благодаря наличию вакансий кислорода в активном слое. Для реализации такого механизма необходимо достижения определенной стехиометрии в составе диэлектрика [4–6]. ECM механизм позволяет реализовывать переключение состояний путем мигрирования катионов одного из электродов (электрохимически активного электрода, диссоциирующего под действием внешнего электрического поля), образуя при этом проводящую нить – филамент. При обратном направлении электрического поля происходит разрушение филамента.

Важными задачами разработки RRAM является достижение воспроизводимости записи и уход от необходимости проводить формовку (первый переход из высокоомного состояния в низкоомное требующее большее напряжение). Внедрение островкового слоя на один из



электродов, при помощи магнетронного распыления через ААО (Anode Aluminum Oxide) шаблона, позволило уйти от процесса формовки и улучшило воспроизводимость записи [7].

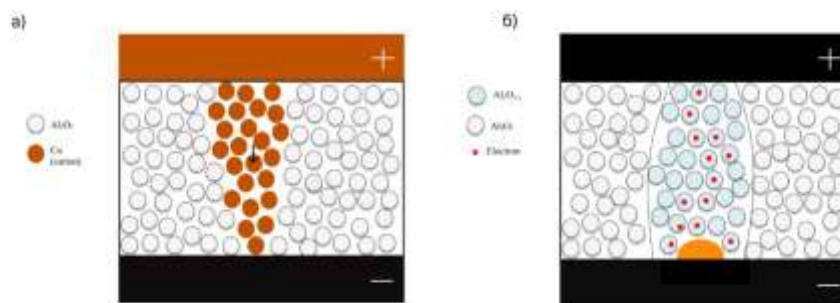


Рис. 5. Механизмы переключения: а – ECM; б – VCM

Целью работы является разработка технологического процесса формирования островкового слоя на одном из электродов методом термического испарения, позволяющего формировать островки без использования шаблонов.

### Формирование RRAM устройства с ОТП

Для оценки влияния островковой пленки на работу механизма было разработано 2 макета RRAM устройства с разными типами переключения.

Первый образец предположительно имеет ECM механизм и имеет следующую структуру: W/Cu (island)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu. Медный электрод играет роль электрохимически активного материала, диссоциирующего под действием электрического поля; островки меди являются дополнительным источником катионов, а также приводят к локализации электрического поля на оси островка.

Второй образец имеет следующую структуру: Ti/Cu (island)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti, в основе которой лежит VCM механизм переключения. Титан, имеющий хорошее сродство с кислородом, позволяет обеднять активный слой, образуя вакансии и меняя стехиометрический состав оксида алюминия. Островки меди также играют роль локализации электрического поля по оси островка.

Для реализации островкового слоя был отработан режим термического испарения в вакууме на технологической установке МВТУ11 -1МС, разработанной на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Выбор режима проводился на основе зависимостей тока, протекающего через островковую пленку, от времени нанесения при разных параметрах процесса (разная величина тока, подаваемая на электроды испарителя, время). Подключение реализовывалось по схеме на рис.2.

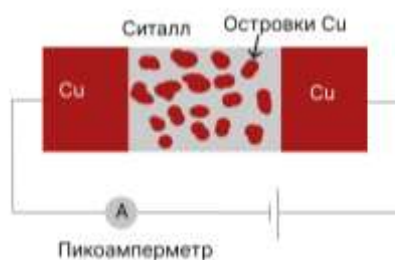


Рис. 6. Схема подключения для измерения величины тока, протекающего через островковую пленку от времени

На графике (рис. 3) виден этап перехода от островковой пленки к сплошной, о чем свидетельствует резкий рост зависимости, начиная с 30 секунд.

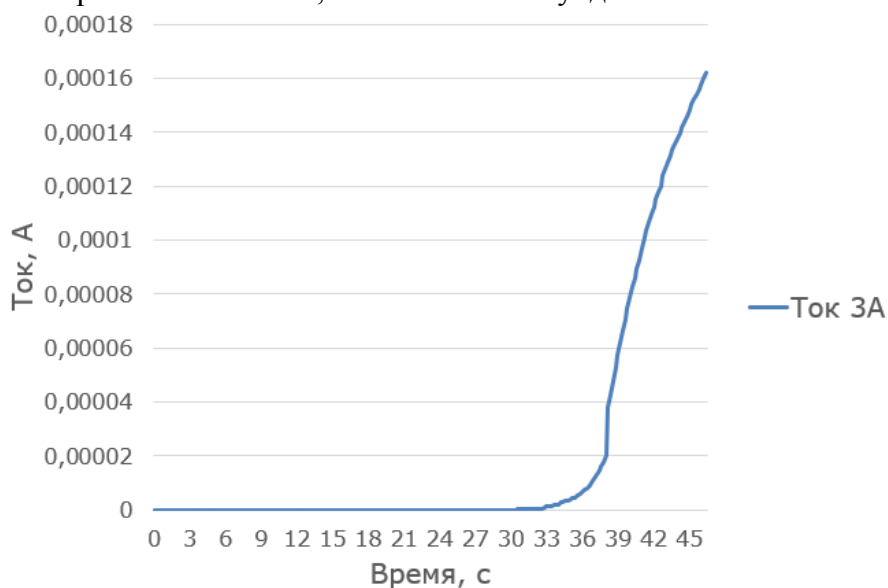


Рис. 7. Зависимость  $I$  от  $t$  нанесения ОТП

После нанесения островковой пленки выбранным режимом (3 А подаваемые на электроды от источника тока, в течение 15 с, тигель вольфрамовый в виде спирали) было проведено исследование островковой пленки с помощью СЭМ и АСМ (рис. 4), показавшее, что латеральный размер островков находится в диапазоне 30–50 нм, а высота – 20–50 нм.

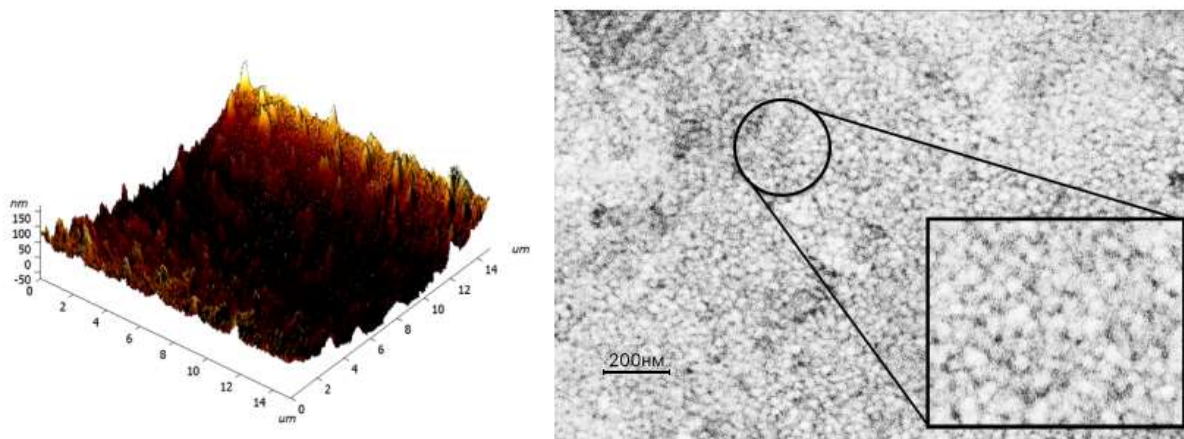


Рис. 8. АСМ (слева) и СЭМ (справа) изображения ОТП

После отработки режима были сформированы макеты RRAM ячеек методом магнетронного распыления и термического испарения. Для первого образца W/Cu (island)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu нанесение вольфрамового электрода и активного слоя проводилось с помощью магнетронного распыления при давлении  $3 \cdot 10^{-3}$  Па, расстоянии до подложки 61 мм, потоке Ar 30 sccm, мощности 120 Вт и 50 Вт соответственно. Скорость осаждения W 10,5 нм/мин при данных условиях, поэтому распыление приводилось в течение 450 сек. Перед нанесением островкового слоя проводилась активация поверхности вольфрама ионным источником в течение 30 с, после чего был нанесен слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 60 нм для гарантированного покрытия островков, исключаяющего контакт электродов. Скорость распыления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при данном

режиме составляет 2 нм/мин. Верхний электрод был сформирован методом термического испарения. После нанесения устройство было исследовано сканирующим электронным микроскопом (рис. 5).

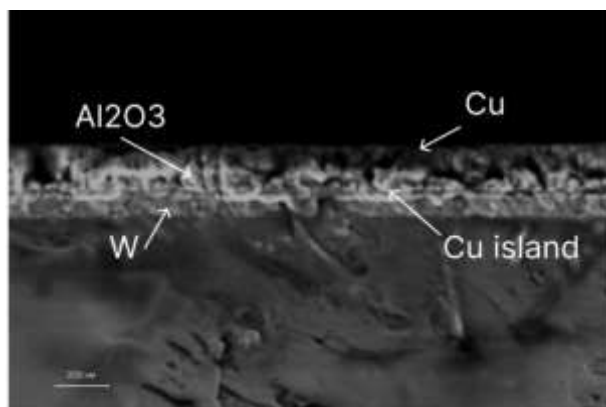


Рис. 9. СЭМ изображение макета

Образец со структурой Ti/Cu (island)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti был сформирован магнетронным распылением. Распыление проводилось при давлении  $3,5 \cdot 10^{-3}$  Па, расстоянии до подложки 61 мм, потоке Ar 30 сссм, мощности 90 Вт. Распыление проходило в течение 25 мин, при ожидаемой скорости осаждения 2,5 нм/мин. Также был сформирован образец Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti, для дальнейшего исследования влияния островкового слоя на работу подобных структур.

### Заключение

Были подобраны и отработаны режимы формирования RRAM структур методом магнетронного распыления, с внедренной островковой тонкой пленкой меди. Исследование островковой тонкой пленки показало, что размеры островков позволяют интегрировать их в RRAM структуры. Анализ СЭМ изображения показал гомогенную структуру, полученных металлических слоев, а также позволил уточнить скорости осаждения при данных режимах.

В дальнейшей работе планируется исследование и сравнение функциональных характеристик полученных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-42-04411.

### Список литературы

1. Mohammad B. et al. State of the art of metal oxide memristor devices //Nanotechnology Reviews. – 2016. – Т. 5. – №. 3. – С. 311-329.
2. Wang R. et al. Recent advances of volatile memristors: Devices, mechanisms, and applications //Advanced Intelligent Systems. – 2020. – Т. 2. – №. 9. – С. 2000055.
3. Ielmini D. Modeling the universal set/reset characteristics of bipolar RRAM by field-and temperature-driven filament growth //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2011. – Т. 58. – №. 12. – С. 4309-4317.
4. Lekshmi Jagath A. et al. Insight into physics-based RRAM models—review //The Journal of Engineering. – 2019. – Т. 2019. – №. 7. – С. 4644-4652.
5. Larentis S. et al. Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM—Part II: Modeling //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2012. – Т. 59. – №. 9. – С. 2468-2475.
6. Ielmini D. Modeling the universal set/reset characteristics of bipolar RRAM by field-and temperature-driven filament growth //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2011. – Т. 58. – №. 12. – С. 4309-4317.
7. Qu Z. et al. A novel WO<sub>x</sub>-based memristor with a Ti nano-island array //Electrochimica Acta. – 2021. – Т. 377. – С. 138123.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РИТВЕЛЬДА ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ

Д.Д. ПОЛЯКОВ

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

**Аннотация.** В работе проводится литературный обзор применения метода Ритвельда для анализа кристаллических и нанокристаллических материалов. Рассматриваются основные уточняемые параметры и способы описания вкладов в уширение рефлексов, описывается последовательность уточнения

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, нанокристаллы, метод Ритвельда, дифрактограмма

### Введение

Интерес к изучению материалов сильно возрос на фоне их активного применения в науке и технологиях [1]. Одним из основных методов определения атомной структуры является рентгеноструктурный анализ, который позволяет установить величину вклада области когерентного рассеяния и микронапряжений в уширение рефлексов, а также многие другие параметры структуры.

Существуют профильные и полнопрофильные методы оценки вклада ОКР и микронапряжений. К первым относится, например, метод Вильямсона-Холла, в котором определяются параметры каждого рефлекса, и строится график, разделяющий вклады в уширение. Ко вторым относится метод Ритвельда, в котором с уточнения происходит описание всей дифрактограммы

### Полнопрофильный метод уточнения по Ритвельду

Метод Ритвельда [2] основан на представлении трехмерно периодической кристаллической структуры. Дифрактограмму можно описать через совокупность вкладов параметров [3]:

$$I(2\theta) = B(2\theta) + sc \sum_{hkl} M_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LP(2\theta) \cdot T_{hkl} \cdot P_{hkl}(2\theta - 2\theta_{hkl}) \cdot A$$

где  $I(2\theta)$  – интенсивность,  $B(2\theta)$  – фон,  $sc$  – фактор шкалы,  $M_{hkl}$  – фактор повторяемости,  $|F_{hkl}|^2$  – структурная амплитуда,  $LP(2\theta)$  – фактор Лоренца и поляризации,  $T_{hkl}$  – коэффициент текстурирования,  $P_{hkl}(2\theta - 2\theta_{hkl})$  – профильная функция,  $A$  – фактор поглощения.

В основе метода Ритвельда лежит минимизация отклонения дифрактограммы по интенсивностям:

$$\Phi = \sum_i w_i (I_{obs} - I_{calc})^2$$

где  $w_i$  – весовые коэффициенты,  $I_{obs}$  – экспериментальные интенсивности,  $I_{calc}$  – интенсивности описанного профиля.

1. Способы описания фона  $B(2\theta)$

Фон описывается полиномами Лежандра и Чебышева. Качество описания является важнейшим процессом для хорошей сходимости уточнения методом Ритвельда. Современные программы способны использовать полиномы до 12 степени

2. Фактор шкалы  $sc$

Интенсивность рефлексов на описанном профиле может отличаться на некий коэффициент пропорциональности  $sc$ . Его уточнение необходимо делать систематически.

3. Фактор повторяемости рефлекса  $M_{hkl}$

Не уточняется в модели, он является числом равных по интенсивности отражений от параллельных плоскостей структуры.

Таблица 1

**Фактор повторяемости плоскостей для различных структур**

Кубическая ( $a = b = c$ )		Тетрагональная ( $a = b \neq c$ )	
Рефлекс	$M_{hkl}$	Рефлекс	$M_{hkl}$
100	6	100	4
110	12	110	4
111	8	111	8

4. Фактор Лоренца и поляризации  $LP(2\theta)$

Возникает из-за времени, при котором узел обратной решетки находится на сфере Эвальда при измерении. Для монокристаллического вещества используется поправка:

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta)}$$

5. Структурная амплитуда  $|F_{hkl}|^2$

Решетка состоит из множества независимых атомов  $A_1, A_2, A_3 \dots A_t$ , их положения определяются координатами. Тогда вводятся факторы рассеяния падающего излучения  $f_1, f_2, f_3 \dots f_t$  от каждого атома. Амплитуда волны, которая дифрагирует на кристалле, будет суммой амплитуд от каждого из  $n$  атомов.

$$A = \sum_{j=1}^t n_j f_j \cdot \sum_{r=1}^n e^{-2\pi i(hx_r + k \cdot y_r + l \cdot z_r)}$$

где  $n_j$  – заселенность позиции атомами сорта  $j$ ,  $f_j$  – факторы рассеяния атомов сорта  $j$  решетки,  $x_r, y_r, z_r$  – координаты узла решетки.

Фактором является  $F_{hkl}$ , который называется структурной амплитудой. Интенсивность пучка пропорциональна квадрату модуля структурной амплитуды:

$$I \sim |F_{hkl}|^2 \cdot M_{hkl} \cdot LP$$

6. Профильная функция  $P_{hkl}(2\theta - 2\theta_{hkl})$

Вклад в ширину на половине высоты составляющей Гаусса в описании pV рефлекса находится по формуле Каглиоти [4].

$$FWHM_G(\theta) = \sqrt{U \cdot tg^2(\theta) + V \cdot tg(\theta) + W} \tag{1}$$

Составляющая в формуле (1) связана с инструментальным уширением рефлекса

Вклад для составляющей Лоренца в  $pV$  рефлексе определяется по формуле:

$$FWHM_L(\theta) = X \cdot tg(\theta) + Y/\cos(\theta) \quad (2)$$

где  $U, V, W, X, Y$  – уточняемые параметры.

Составляющая в формуле (2) связана с образцом. Первая часть суммы отвечает за уширение из-за микронапряжений, а вторая описывает влияние размера ОКР.

### 7. Фактор текстурирования $T_{hkl}$

Текстурой называют преимущественную ориентацию в образце, из-за которой в данном направлении возрастает интенсивность. Для внесения поправок на её наличие пользуются моделью March-Dollase [5]

$$P(\alpha) = (r^2 \cos^2 \alpha + r^{-1} \sin^2 \alpha)^{\frac{3}{2}}$$

где  $\alpha$  – угол между направлением ориентации и вектором обратной решетки,  $r$  – варьируемый параметр.

### 8. Факторы согласия модели $R$

Факторы разделяются на профильные и структурные. Первый тип характеризует расходимость для всей дифрактограммы вместе с фоном, второй же показывает только согласие Брэгговских рефлексов, моделированных и наблюдаемых.

Стандартный профильный фактор согласия  $R_p$

$$R_p = \frac{\sum_i |I_{obs i} - I_{calc i}|}{\sum_i I_{obs i}}$$

Порядок уточнения по Ритвельду:

- коэффициенты полинома для фона, фактор шкалы;
- смещение нуля  $\Delta 2\theta_0$  и дисплейсмент  $\Delta 2\theta_{displ}$ ;
- параметры элементарной ячейки ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ );
- коэффициенты в профильной функции  $P_{hkl}(2\theta - 2\theta_{hkl})$ , асимметрия рефлексов;
- параметры преимущественной ориентации;
- температурные параметры атомов;
- координаты атомов;
- коэффициенты заполнения позиций атомами.

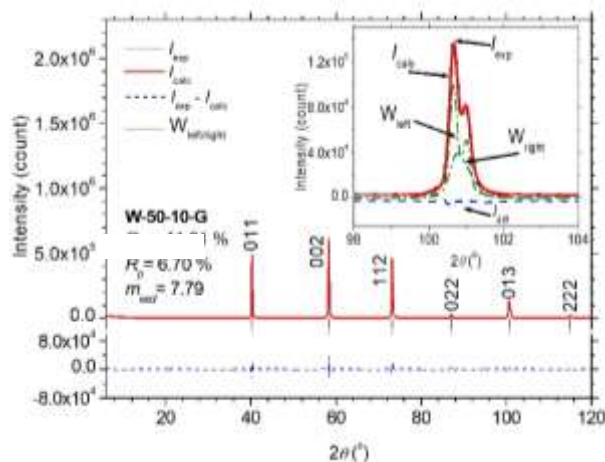


Рис. 1. Пример уточнения по методу Ритвельда

## Особенности применения метода Ритвельда в нанокристаллах

Классический метод Ритвельда основан на идеализации кристаллической структуры и дает усредненные характеристики структуры, которые получаются с помощью аналитических функций.

Проблема заключается в том, что наличие дефектов является фактором, мешающим уточнению структуры. В нанокристаллах они являются элементами, которые могут появляться в процессе создания или вноситься специально.

В данный момент применение классического полнопрофильного анализа методом Ритвельда возможно, если наночастицы ориентированы произвольным образом, представляют из себя нанопорошки. Но для качественного анализа, в котором учитывались бы эффекты диффузионного рассеяния вне рефлексов, необходимы методы, основанные на других представлениях.

Существует метод флуктуационных волн [6], который берет за основу диффузионное рассеяние. С его помощью можно оценивать влияние хаотически распределенных дислокаций и рассеяния на петлях. В случае же планарных дефектов используется алгоритм моделирования дефектной структуры методом Монте Карло [7].

В работе Какиноки и Комура [8,9] предложили способ учета дефектов в одномерно разупорядоченном кристалле. Была получена формула, с помощью которой можно учесть усредненный дифракционный эффект.

### Заключение

В заключение можно сказать, что рентгеноструктурный анализ играет важную роль при изучении кристаллических и нанокристаллических материалов. Метод Ритвельда является одним из способов уточнения структуры, но следует понимать границы его применимости.

Методы учета влияния дефектов в нанокристаллах активно развиваются в последнее время, существуют алгоритмы, которые с некоторой достоверностью могут описать их влияние.

### Список литературы

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с
2. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2, 65–71.
3. М. Г. Кржижановская, В. А. Фирсова, Р. С. Бубнова. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии: Учебное пособие. - Санкт-Петербургский университет, 2016, с. 67
4. Caglioti G., Paolitti A, Ricci F.P., Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum. Methods*, 1958, 3, 223 – 228
5. Dollase W. A., Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model, *J. Appl. Crystallogr.*, 1986, 19, 267-272
6. Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. –Киев: Наук. Думка. 1984. 287 с.
7. Berliner R., Gooding R. J. The Diffraction Patterns of Crystals with Layer Defects //Acta Cryst.-1994.-V.A50.-P.98–106.
8. Kakinoki J., Komura Y. Intensity of X-ray Diffraction by One-Dimensionally Disordered Crystal (1) General derivation in Cases of the “Reichweite”  $S=0$  and 1 //J. Phys. Soc. Japan.- 1952.-V.7.-P.30–35.
9. Kakinoki J., Komura Y. Intensity of X-ray Diffraction by One-Dimensionally Disordered Crystal (2) General derivation in the case of the correlation range  $S \geq 2$  //J. Phys. Soc. Japan.- 1954.-V.9.-P.169-17

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ СИЛИКАГЕЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Е.А. ФОМИНА, М.И. КУЗЬМЕНКО, Г.М. ЧЕБОТАРЕВ

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)*

**Аннотация.** В последнее время количество научных работ, связанных с исследованием магнитных материалов стремительно увеличивается. Магнитные материалы становятся все более популярными благодаря уникальным физико-химическим и магнитным свойствам.  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – наноразмерный, ферримагнитный полиморф оксида железа (III), характеризующийся сверхвысокой коэрцитивной силой и широким диапазоном рабочих температур. В настоящей работе были синтезированы образцы  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  методом пропитки силикагеля и исследованы их свойства. Образцы, характеризовались нанометровым размером частиц (40-80 нм), массовой долей фазы  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе от 25,3 % до 70 % и коэрцитивной силой от 1 кЭ до 12 кЭ соответственно.

*Ключевые слова:* магнитные материалы, полиморфизм,  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , методы синтеза, метод пропитки силикагеля.

За последние несколько десятилетий одним из основных направлений развития стала миниатюризация электронно-компонентной базы для технических и электротехнических применений. В настоящее время стремительное развитие этого направления вынуждает ученых всего мира исследовать наноразмерные структуры и материалы. Хранение информации – одна из областей, критически нуждающихся в миниатюризации компонентов устройств для записи, обработки и передачи информации. Для достижения этой цели для хранения информации рассматриваются новые материалы и изобретаются новые технологии, одной из которых является термомагнитная запись (HAMR), для реализации которой может быть использован относительно недавно известный науке полиморф оксида железа III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) –  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Полиморфизм оксида железа III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) давно известен науке, а в настоящее время установлено существование пяти полиморфных модификаций этого материала: альфа, бета, гамма, эпсилон и дзета ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ).  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  были обнаружены в виде природных минералов – гематита и маггемита соответственно.  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  являются метастабильными формами, не способными образовываться в природных условиях и могут быть синтезированы исключительно в лабораторных условиях, однако в 2014 году  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  был обнаружен в керамических изделиях, принадлежащих к династии Сун [1]. Эта находка может быть связана с тем, что к образованию различных полиморфов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводят термические превращения железосодержащих материалов в окислительной атмосфере.

Об обнаружении новой полиморфной модификации впервые сообщили в 1934 году, когда были получены образцы, содержащие фазу, параметры которой отличались от известных на тот момент  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [2]. В 1963 он получил название  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [3], а его физико-химические и магнитные свойства были описаны лишь в 1998 [4].

$\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – неколлинеарный ферримагнитный материал, характеризующийся сверхвысокой (20 кЭ) коэрцитивной силой при комнатной температуре, слабой токсичностью, малым размером наночастиц (20-100 нм в диаметре) и широким диапазоном рабочих температур ( $T_{\text{Neel}} = 480$  К).

В настоящее время известно несколько методов синтеза, позволяющих синтезировать образцы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с высоким содержанием наночастиц фазы  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : золь-гель метод, метод пропитки силикагеля, микроэмульсионный метод, магнетронное распыление, термическое разложение и химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ). Три последних метода позволяют получить слои  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из железосодержащих материалов на различных подложках и требуют дорогостоящего оборудования и контроля за процессами роста. Золь-гель метод,



метод пропитки силикагеля и микроэмульсионный метод основаны на одинаковых принципах, при реализации которых вокруг наночастиц железосодержащих материалов создается оболочка, например из диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), обеспечивающая ограничение максимального размера наночастиц в процессе роста при последующем высокотемпературном отжиге ( $T = 800\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Золь-гель метод – основной метод получения  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , однако он характеризуется большой длительностью процессов гелеобразования (до 20 дней) и требует точного контроля параметров окружающей среды при протекании этих процессов [5]. Микроэмульсионный метод синтеза – гибрид метода обратной микроэмульсии и золь-гель технологии, при котором процесс гелеобразования заменен на образование обратных мицелл, покрытых оболочкой  $\text{SiO}_2$ , внутри которых находятся железосодержащие наночастицы [6]. Этот метод позволяет синтезировать образцы с наивысшим содержанием фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , но характеризуется высокой стоимостью, и малыми объемами синтезируемого вещества. Метод пропитки силикагеля – это модификация золь-гель метода, в рамках которого в качестве оболочки вокруг наночастиц используются пористые силикагели, которые пропитываются растворами железосодержащих материалов, что позволяет исключить длительный процесс гелеобразования и снизить стоимость процесса синтеза [7].

Целью данной работы стало проведение процессов синтеза наноразмерного  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и исследование образцов, полученных с использованием различных исходных железосодержащих материалов.

Для синтеза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при исследовании метода пропитки силикагеля были выбраны два вида силикагеля с различными физико-химическими свойствами – силипор 300 (Вектон, Россия) и хроматографический Superico (Merck Millipore, USA) и два исходных железосодержащих материала –  $\text{FeSO}_4$  (ОСЧ, Вектон, Россия) и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (ОСЧ, Вектон, Россия). Метод пропитки силикагеля состоит из трех этапов:

- 1) Пропитка силикагеля водными растворами  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .
- 2) Сушка в течение 4 часов при температуре  $100^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу.
- 3) Высокотемпературный отжиг ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) в трубчатой муфельной печи.

Были получены три образца:

- 1) SUP (Хроматографический силикагель Superico, пропитанный  $\text{FeSO}_4$ );
- 2) S300S (силикагель Silipor-300, пропитанный  $\text{FeSO}_4$ );
- 3) S300N (силикагель Silipor-300, пропитанный  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ).

При проведении процессов синтеза были получены порошкообразные образцы темно-коричневого цвета со средним размером наночастиц 40-80 нм, что было определено методом сканирующей электронной спектроскопии.

Синтезированные образцы были исследованы различными методами для получения наиболее полной информации об их физико-химических и магнитных свойствах.

При помощи рентгенофазового анализа (XRD) были получены рентгено-дифракционные спектры, содержащие данные о процентном содержании полиморфных модификации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе синтезированных образцов и параметрах их кристаллических решеток.

При помощи SQUID-магнитометра MPMS 3 были получены зависимости магнитной восприимчивости от температуры в переменном электрическом поле, в диапазоне 300 - 1000 К. Зависимости, полученные для образцов SUP и S300S, имеют общую черту – сильные пики Хопкинсона, связанные с магнитным переходом фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образца S300N примечательна отсутствием пиков Хопкинсона, это объясняется меньшим (относительно других образцов) размером наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и большим содержанием последнего. Для всех образцов, температура перехода фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  находится в диапазоне от 498 -  $503^\circ\text{K}$ .

Также для всех трех синтезированных образцов были получены петли гистерезиса и кривые размагничивания в обратном поле при температуре 295 К. Исследование образцов SUP и S-300S показало наличие широких петель гистерезиса с коэрцитивной силой порядка 1 Т (~12 кЭ). Петля гистерезиса образца, синтезированного на основе нитрата железа (S300N) демонстрирует эффект “осиной талии” из-за сосуществования магнитомягкой и магнитотвердой фаз  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно. При этом коэрцитивная сила контролируется магнитомягкой фазой, а остаточная намагниченность магнитотвердой.

В рамках научной работы были исследованы образцы наноразмерного  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированные методом пропитки силикагеля с использованием различных пористых матриц и железосодержащих прекурсоров. Сравнение процентного содержания фазы  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах, полученных на основе разных солей железа, позволяет сделать вывод о том, что сульфат железа (II) явно превосходит нитрат железа (III), в качестве прекурсора (массовая доля фазы  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25,3 % против 70 %).

Исследованные в работе образцы, синтезированные на основе сульфата железа обладают физико-химическими и магнитными свойствами, характерными для  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако, чтобы рассматривать  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> качестве магнитного материала для применений в различных областях науки и техники необходимо синтезировать образцы, содержащие более 95% этого полиморфа и исследовать их свойства. Для достижения этих целей необходимо продолжать исследования в этой области для разработки новых методов синтеза и оптимизации существующих.

### Список литературы

1. Dejoie, C.; Sciau, P.; Li, W.; Noé, L.; Mehta, A.; Chen, K.; Luo, H.; Kunz, M.; Tamura, N.; Liu, Z. Learning from the past: Rare  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the ancient black-glazed Jian (Tenmoku) wares. *Sci. Rep.* 2014, 4, 4941. DOI: 10.1038/srep04941.
2. Forestier, H.; Guiot-Guillain, G. New ferromagnetic variety of ferric oxide. *C. R. Acad. Sci.* 1934, 199, 720–724.
3. Schrader, R.; Büttner, G. Eine neue Eisen (III)-oxide phase:  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 1963, 320, 220–234. DOI: 10.1002/zaac.19633200503.
4. Tronc E., Chanéac C., Jolivet J.P. Structural and Magnetic Characterization of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 139. P. 93–104.
5. Popovici, M.; Gich, M.; Niznansky, D.; Roig, A.; Savii, C. Optimized Synthesis of the Elusive  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase via Sol-Gel Chemistry. *Chem. Mater.* 2004, 16, 5542–5548. DOI:10.1021/cm048628m.
6. Sakurai, S.; Shimoyama, J.; Hashimoto, K.; Ohkoshi, S. Large coercive field in magnetic-field oriented  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods, *Chem. Phys. Lett.* 2008, 458, 333–336. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.04.121.
7. Bukhtiyarova, G.A.; Shuvaeva, S.S.; Bayukov, O.A.; Yakushkin, M.A.; Mart'yanov, O.N. Facile synthesis of nanosized  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the silica support. *J Nanopart Res.* 2011, 13, 5527–5534. DOI:10.1007/s11051-011-0542-5.

Сборник материалов  
XI Научно-практической конференции с международным участием  
«НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО»  
для студентов, аспирантов и молодых ученых  
состоявшейся 18-20 мая 2023 г.  
в г.Санкт-Петербурге  
Том I