

ISSN 1813-8586

НАНО-И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

- Нанотехнологии
- Зондовая микроскопия
- Микромашины и наносистемы
- Молекулярная электроника
- Биоактивные нанотехнологии
- Элементы датчиков и биочипы
- Микроэлектромеханические системы
- Микрооптоэлектромеханические системы
- Биомикроэлектромеханические системы

Том 25. № 6. 2023

Рисунки к статье О. Е. Глухой, М. М. Слепченко,
Е. П. Кицюка, Ю. П. Шамана, А. Ю. Герасименко

«ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ BaO ГРАФЕН-НАНОТРУБНЫХ
НАНОСТРУКТУР ДЛЯ УСТРОЙСТВ С ПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИЕЙ»

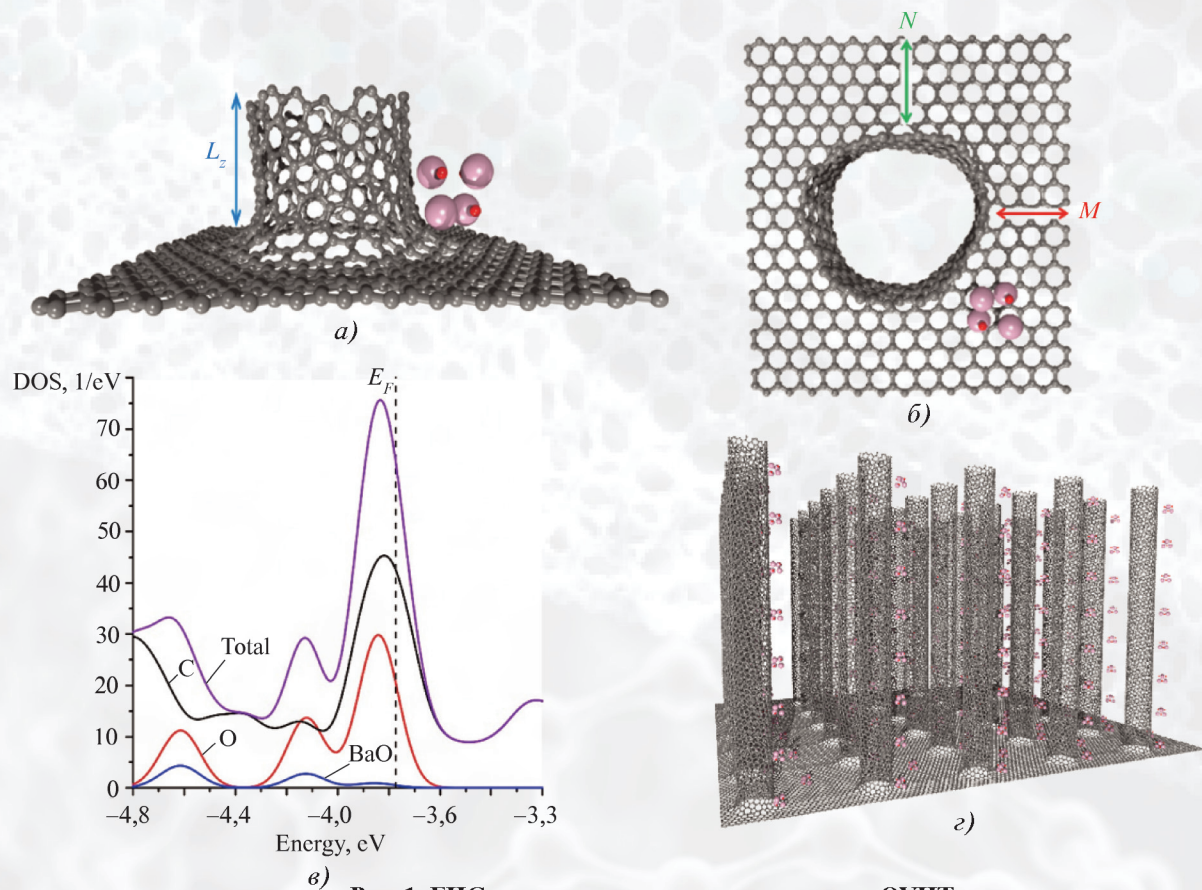


Рис. 1. ГНС с вертикально ориентированными ОУНТ:

a – суперъячейка с одной наночастицей BaO (серым цветом – атомы углерода, розовым – барий, красным – кислород); b – вид сверху с указанием числа гексагонов N , M между трубками; $в$ – плотность электронных состояний (DOS); $г$ – фрагмент протяженной структуры ГНС с наночастицами BaO

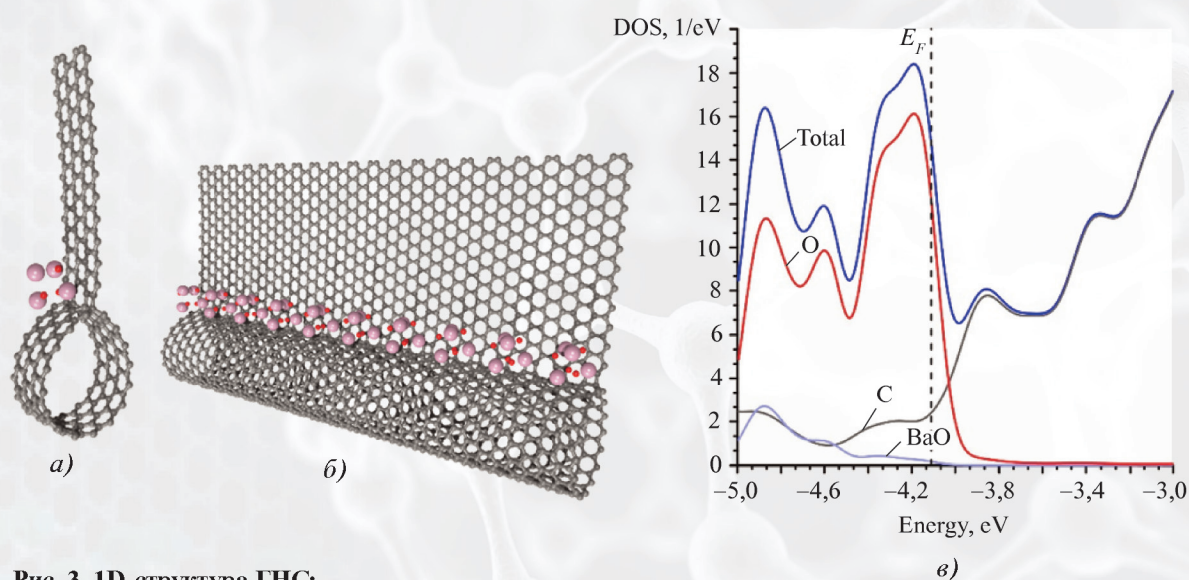


Рис. 3. 1D-структура ГНС:

a – суперъячейка; b – фрагмент протяженной структуры, включающий 10 ячеек; $в$ – распределение DOS

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 25. № 6 ♦ 2023

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал включен в международные базы данных на платформе Web of Science: Chemical Abstracts Service (CAS), которая входит в Medline, и Russian Science Citation Index (RSCI).

Журнал индексируется в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и включен в международную базу INSPEC.

Журнал включен в Перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по научным специальностям 1.3.11. — Физика полупроводников (физ.-мат., техн.), 2.2.2. — Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств (физ.-мат., техн.).

2.2.3. — Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники (техн.), 2.2.9. — Проектирование и технология приборостроения и радиоэлектронной аппаратуры (техн.), 1.4.15. — Химия твердого тела (хим., техн., физ.-мат.).

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук. Статьи имеют DOI

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н., проф.

Зам. гл. редактора

Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН (председатель)

Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Горнев Е. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Кульчин Ю. Н., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Лабунов В. А., д.т.н., проф., акад. НАНБ (Беларусь)

Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Сауров А. Н., д.т.н., проф., акад. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., акад. РАН

Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)

Андреев А., к.ф.-м.н. (Великобритания)

Астахов М. В., д.х.н., проф.

Бакланов М. Р., д.х.н., проф. (Китай)

Басаев А. С., к.ф.-м.н.

Васильев А. А., д.т.н.

Викулин В. В., к.х.н., д.т.н., проф.

Дайнеко А. В., к.ф.-м.н.

Карякин А. А., д.х.н., проф.

Кузнецов Е. В., д.т.н., проф.

Леонович Г. И., д.т.н., проф.

Панич А. Е., д.т.н., проф.

Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва)

Рыжий М. В., Ph.D, проф. (Япония)

Сантос Э. Х. П., Ph.D, Ful. Prof. (Бразилия)

Сингх К., к.т.н. (Индия)

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенков С. П., д.т.н., проф.

Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н., доц.

Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Редакция:

Антонов Б. И. (директор изд-ва)

Лысенко А. В. (отв. секретарь)

Чугунова А. В. (науч. ред.)

Шетинкин Д. А. (сайт)

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОТЕХНОЛОГИИ

Поздняков Д. В., Борздов А. В., Борздов В. М. Особенности переноса электронов через области контакта между полупроводниковыми квантовыми проволоками с различным поперечным сечением 259

Глухова О. Е., Слепченко М. М., Кицюк Е. П., Шаман Ю. П., Герасименко А. Ю. Функционализация наночастицами BaO графен-нанотрубных наноструктур для устройств с полевой электронной эмиссией 266

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Козин А. С., Сухов И. В., Ильин К. А., Пронин И. А., Головяшкин А. Н. Исследование структурных и электрофизических параметров пленок ZnO:Al, полученных золь-гель методом 275

Воловлюкова О. В., Силаков Г. О., Лазаренко П. И., Гаврилов С. А. Влияние pH и температуры этанола на его фотокаталитическое окисление на структурах por-Si/Pd 279

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Кондрашов К. К., Гасников А. О., Калинин С. Б., **Лучинин В. В.** Информационная безопасность микросистем. Микроконтроллер 288

Соболев А. С., Павлов А. Ю., Майтама М. В., Глинский И. А., Пономарев Д. С., Хабибуллин Р. А. Метаповерхности для резонансно-туннельных диодов с двойным металлическим волноводом 295

БИОЭЛЕКТРОНИКА

Белкин М. Е., Шабельник К. В. Введение в фотонные нейронные сети . . . 299

Указатель статей, опубликованных в журнале "Нано- и микросистемная техника" в 2023 г. 306

Аннотации и статьи на русском и английском языках доступны на сайте журнала (<http://microsystems.ru>; <http://novtex.ru/nmst/>) в разделе "Архив статей с 1999 г."

ПОДПИСКА:

по каталогу "Пресса России"
(индекс 27849)
в редакции журнала
(тел. 8(499) 270-16-52)

Адрес для переписки:

107076, Москва,
ул. Матросская Тишина,
д. 23, стр. 2, оф. 45
e-mail: nmst@novtex.ru

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

(Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA")

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Vol. 25

No. 6

2023

CHIEF EDITOR

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA)

Editorial council:

Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS (chairman)
Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Labunov V. A. (Belorussia), Sci. (Tech.), Acad. NASB
Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Ryzhii V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS

Editorial board:

Abramov I. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Belorussia)
Andreev A., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (UK)
Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Baklanov M. R., Dr. Sci. (Chem.), Prof. (China)
Basaev A. S., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
Dayneko A. V., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Ass. Prof.
Kuznetsov E. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Leonovich G. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Pozhela K., Dr. Sci. (Phys.-Math.) (Lithuania)
Ryzhii M. V., Ph. D., Prof. (Japan)
Santos E. J. P., Ph. D., Prof. (Brasil)
Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Singh K., PhD (India)
Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Vasiliev A. A., Dr. Sci. (Tech.)
Vikulin V. V., Cand. Chem. Sci., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Editorial staff:

Antonov B. I. (Director Publ.)
Lysenko A. V. (Executive secretary)
Chugunova A. V. (Research Editor)
Shchetinkin D. A. (site)

The Journal is included in the international databases of the chemical sciences — Chemical Abstracts Service (CAS) and of the engineering sciences — INSPEC, and it is also indexed in the Russian Science Citation Index (RSCI) based on the Web of Science platform. The Journal is included in the Russian System of Science Citation Index and the List of Journals of the Higher Attestation Commission of Russia. Its articles have DOI and are printed in the Journal in Russian and English languages. The Journal is published under the scientific-methodical guidance of the Branch of Nanotechnologies and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences.

CONTENTS

NANOTECHNOLOGY

- Pozdnyakov D. V., Borzdov V. M., Borzdov A. V.** Peculiarities of Electron Transport through the Contact Regions between Semiconductor Quantum Wires with Different Cross Sections 259
- Glukhova O. E., Slepchenkov M. M., Kitsyuk E. P., Shaman Y. P., Gerasimenko A. Yu.** Functionalization of Graphene-Nanotube Nanostructures by BaO Nanoparticles for Devices with Field Electron Emission 266

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

- Kozin A. S., Sukhov I. V., Ilyin K. A., Pronin I. A., Golovyashkin A. N.** Investigation of Structural Electrophysical Parameters of ZnO al Films for Electronics 275
- Volovlikova O. V., Silakov G. O., Lazarenko P. I., Gavrilov S. A.** Effects of pH and Temperature on Ethanol Photocatalytic Oxidation using Por-Si/Pd 279

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

- Kondrashov K. K., Gasnikov A. O., Kalinin S. B., Luchinin V. V.** Information Security of Microsystems. Microcontroller 288
- Sobolev A. S., Pavlov A. Yu., Maytama M. V., Glinsky I. A., Ponomarev D. S., Khabibullin R. A.** Metasurfaces for Resonant Tunneling Diodes with Double Metal Waveguides 295

BIOELECTRONICS

- Belkin M. E., Shabelnik K. V.** Introduction to Photonic Neural Networks 299

- Index** of articles published in the journal "Nano- and Microsystems Technology" in 2023 306

Web: www.microsystems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru

Д. В. Поздняков, канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., e-mail: pozdnyakov@tut.by,
А. В. Борздов, канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., e-mail: borzdovav@bsu.by,
В. М. Борздов, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой физической электроники
и нанотехнологий, e-mail: borzdov@bsu.by,
Факультет радиофизики и компьютерных технологий Белорусского государственного
университета, г. Минск, 220030, Беларусь

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ ЧЕРЕЗ ОБЛАСТИ КОНТАКТА МЕЖДУ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ КВАНТОВЫМИ ПРОВОЛОКАМИ С РАЗЛИЧНЫМ ПОПЕРЕЧНЫМ СЕЧЕНИЕМ

Поступила в редакцию 10.05.2023

В настоящей работе на примере GaAs изучены особенности переноса электронов при их переходе из полупроводниковой квантовой проволоки с меньшим поперечным сечением в полупроводниковую квантовую проволоку с большим поперечным сечением. Рассчитаны вероятности перехода электронов через соответствующую контактную область между такими проволоками в зависимости от кинетической энергии носителей заряда и соотношения поперечных сечений проволок. Изучены особенности прохождения электронами дефектных областей в виде прямоугольных пазов и ступенек в полупроводниковых квантовых проволоках. Рассчитаны вероятности прохождения электронами дефектных областей проволок в зависимости от их кинетической энергии и геометрии дефектов, а также распределения плотности вероятности обнаружения электронов в различных областях моделируемых структур.

Ключевые слова: полупроводниковая квантовая проволока, квантово-размерные эффекты, коэффициент прохождения, электронный перенос

Введение

В настоящее время квантово-размерные структуры с одномерным электронным газом представляют большой интерес, как с теоретической, так и с практической точек зрения [1–3]. К такого рода наноструктурам относят, в частности, полупроводниковые квантовые проволоки с прямоугольным поперечным сечением [4, 5]. Известно, что в таких наноструктурах определяющую роль в переносе электронов начинают играть волновые квантовые эффекты уже при значениях поперечных размеров в десятки нанометров для целого ряда полупроводников типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^VI$, в которых эффективная масса электронов много меньше их массы покоя [6]. Хорошо известно также, что одним из таких полупроводников, широко используемых в производстве приборов микро- и наноэлектроники, является арсенид галлия, для которого влияние квантово-размерных эффектов на перенос носителей заряда начинает сказываться в квантовых проволоках с поперечным сечением 50×50 нм при

нормальных условиях (300 K). А при их поперечном сечении 25×25 нм и менее, квантово-размерные эффекты уже полностью определяют особенности электронного транспорта в таких нанопроволоках [7, 8].

Поскольку в квантовых проволоках движение носителей заряда ограничено в двух пространственных направлениях границами полупроводниковых квантовых проволок, то качество этих границ может оказывать доминирующее влияние на характеристики переноса носителей заряда в таких проволоках. В связи с этим, в работах [8–10] в рамках приближения первого порядка квантовой теории возмущений было изучено влияние неидеальности поверхности полупроводниковых квантовых проволок (в виде шероховатостей их границ/гетерограниц) на транспортные свойства электронов. Однако в указанных работах априори предполагали малые отклонения реальной поверхности проволок от идеальной поверхности, образуемой четырьмя плоскостями. Только в таком случае использованное приближение применимо для

адекватного описания рассеяния электронов на шероховатостях поверхности проволок. В то же время, насколько нам известно, строгому квантово-механическому анализу влияния на электронный транспорт неоднородностей границ полупроводниковых квантовых проволок, безотносительно амплитуды этих неоднородностей, посвящены считанные работы, в которых, ко всему прочему, рассматривают лишь частные случаи той или иной геометрии неоднородностей (см., например, [11]).

Таким образом, с учетом сказанного выше целью настоящей работы стало исследование на примере GaAs квантовых проволок влияния геометрии одиночных дефектов их поверхности в виде уступов и прямоугольных пазов на перенос электронов в таких проволоках. В основу этого исследования была положена модель переноса электронов, базирующаяся на строгом квантово-механическом описании распространения в рассматриваемых проволоках электронных волн де-Бройля [12], отражающихся с той или иной вероятностью от неоднородностей границ этих проволок.

Модельное приближение рассматриваемых нанопроволок

Рассмотрим GaAs квантовую проволоку, расположенную вдоль направления OX на плоской поверхности какого-либо изолятора, например Al_2O_3 (рис. 1).

Для определенности будем считать, что поверхность изолятора лежит в плоскости XOY . Пусть вдоль направления OZ , т. е. перпендикулярно поверхности изолятора, проволока имеет постоянную высоту $h = 40$ нм по всей ее длине, а вдоль направления OY может скачкообразно изменяться ее ширина w (от a до b) или положение границ в заданных точках с координатами $x = 0$ (и $x = d$). Будем далее рассматривать вероятность прохождения электронами соответствующих модельных дефектных областей проволоки в виде неоднородностей одной или двух ее границ по

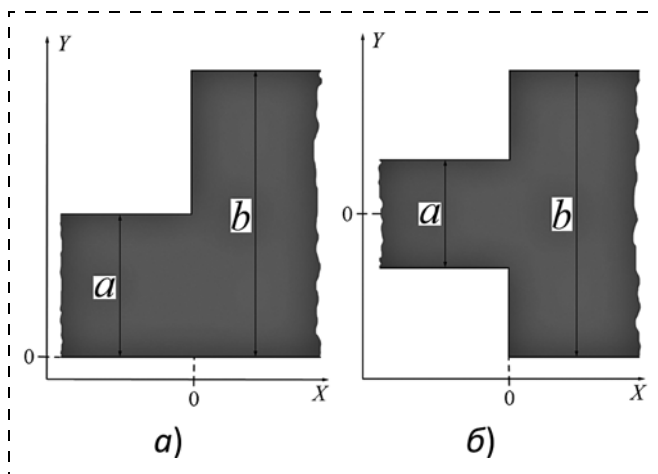


Рис. 1. Дефект в квантовой проволоке в виде уступа (а) и двойного уступа (б) при $a = 40$ нм и $b = 200$ нм

направлению OY при условии, что все носители заряда, налетающие на эти дефектные области слева-направо вдоль направления OX , находятся в Γ -долине GaAs в основном квантовом состоянии с соответствующей энергией E_1 и обладают кинетической энергией E_k . Рассмотрим такой диапазон возможных значений ширины квантовой проволоки, для которого можно пренебречь влиянием на электронный перенос как непараболичности зонной структуры GaAs, так и переносом электронов в X - и L -долинах полупроводника. При этом используем приближение бесконечно высокого потенциального барьера на поверхности квантовой проволоки, что вполне оправдано для рассматриваемой топологии наноструктур [8, 9].

Для определения вероятности прохождения электронами дефектных областей необходимо знать XY -составляющие волновых функций для каждой из таких областей. В рамках использованных приближений и сделанных допущений эта задача легко решается. Рассмотрим вначале прохождение электронами областей уступа и симметричного двойного уступа, образующихся между двумя проволоками с одинаковой высотой a , но с различной шириной a и b (рис. 1).

Волновая функция в квантовой проволоке с уступом может быть представлена в следующем виде:

$$\Psi(x, y) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_p (\delta_{p1} \exp(ik_p x) + r_p \exp(-ik_p x)) \sin\left(\frac{p\pi y}{a}\right), \\ x \leq 0, 0 \leq y \leq a; \\ \sqrt{\frac{2}{b}} \sum_q t_q \exp(i\lambda_q x) \sin\left(\frac{q\pi y}{b}\right), x > 0, 0 \leq y \leq b. \end{cases} \quad (1)$$

Волновую функцию в квантовой проволоке с симметричным двойным уступом можно записать в виде

$$\Psi(x, y) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_p (\delta_{p1} \exp(ik_p x) + r_p \exp(-ik_p x)) \cos\left(\frac{(2p-1)\pi y}{a}\right), \\ x \leq 0, -\frac{a}{2} \leq y \leq \frac{a}{2}; \\ \sqrt{\frac{2}{b}} \sum_q t_q \exp(i\lambda_q x) \cos\left(\frac{(2q-1)\pi y}{b}\right), x > 0, -\frac{b}{2} \leq y \leq \frac{b}{2}. \end{cases} \quad (2)$$

В равенствах (1) и (2) $\delta_{pp'}$ — символ Кронекера; $q, p, p' \in \mathbb{N}$, где \mathbb{N} — множество натуральных чисел, а p' пробегает тот же диапазон значений что и p ; r_p и t_q — неизвестные коэффициенты. Для волновых векторов электронов введены следующие обозначения:

$$k_p = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E_k + E_1^a - E_p^a)}, \quad (3)$$

$$\lambda_q = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E_k + E_1^a - E_q^b)}, \quad (4)$$

где \hbar — постоянная Планка; m^* — эффективная масса электронов в Γ -долине GaAs;

$$E_p^a = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} + \frac{p^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2}, \quad (5)$$

$$E_q^b = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} + \frac{q^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* b^2}. \quad (6)$$

В равенстве (2) фигурирует только косинус, поскольку интегралы перекрытия основной поперечной моды волновой функции ($p = 1$) с любой ее нечетной поперечной модой равны нулю или, что то же самое, соответствующие коэффициенты разложения волновой функции в виде набегающей на дефектную область волны де Бройля по ряду уходящих из этой области волн де Бройля равны нулю.

Коэффициенты r_p и t_q находят из условия непрерывности волновой функции и ее производной [12, 13] $\forall y \in [0, b]$ при $x = 0$ для уступа, и $\forall y \in [-b/2, b/2]$ при $x = 0$ для симметричного двойного уступа. При этом могут быть получены следующие соотношения:

$$\alpha_{pp'} = \delta_{pp'} k_p + \sum_q C_{pq} C_{p'q} \lambda_q; \quad (7)$$

$$\beta_p = \delta_{p1} k_p - \sum_q C_{pq} C_{1q} \lambda_q; \quad (8)$$

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{\alpha}^{-1} \boldsymbol{\beta}; \quad (9)$$

$$t_q = \sum_p C_{pq} (\delta_{p1} + r_p). \quad (10)$$

Равенство (9) представлено в векторно-матричной компактной форме, поскольку в отличие от равенств (7), (8) и (10) представление элементов r_p вектора \mathbf{r} через элементы β_p вектора $\boldsymbol{\beta}$ и элементы $\alpha_{pp'}$ матрицы $\boldsymbol{\alpha}$ является чрезвычайно громоздким.

Интегралы перекрытия поперечных мод волновых функций в случае уступа определяются равенством

$$C_{pq} = \begin{cases} \sqrt{\frac{a}{b}}, & qa = pb; \\ \frac{2}{\pi} \frac{(-1)^p \sin(q\pi a/b)}{p[(qa)^2/(pb)^2 - 1]} \sqrt{\frac{a}{b}}, & qa \neq pb. \end{cases} \quad (11)$$

В то же время, интегралы перекрытия поперечных мод волновых функций в случае симметричного двойного уступа задаются равенством

$$C'_{pq} = \begin{cases} \sqrt{\frac{a}{b}}, & (q-1/2)a = (p-1/2)b; \\ \frac{2}{\pi} \frac{(-1)^p \cos((q-1/2)\pi a/b)}{(p-1/2)[(qa-a/2)^2/(pb-b/2)^2 - 1]} \sqrt{\frac{a}{b}}, & (q-1/2)a \neq (p-1/2)b. \end{cases} \quad (12)$$

Вероятность прохождения электронами дефектной области ($x = 0$) рассчитывают известным спосо-

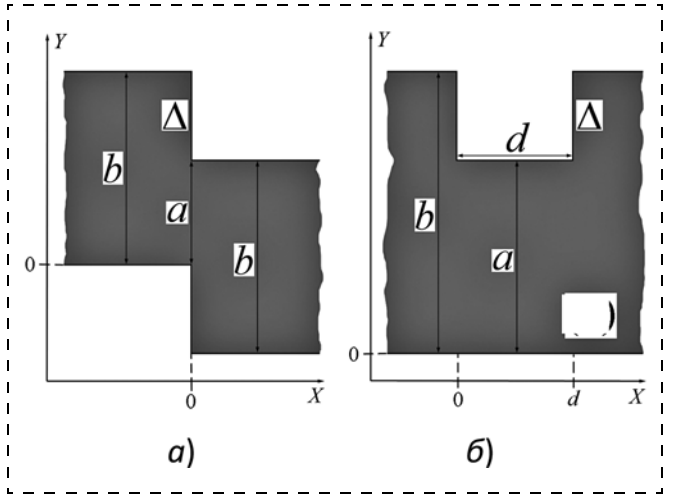


Рис. 2. Дефект в квантовой проволоке в виде ступеньки (а) и прямоугольного паза (б) при $a = 24$ нм, $b = 40$ нм, $\Delta = 16$ нм и $d = 2a = 48$ нм

бом через отношение токов [13]. В рассматриваемом нами случае это отношение будет иметь вид

$$T = \sum_{\text{Im}(\lambda_q) = 0} \frac{\lambda_q}{k_1} |t_q|^2 = 1 - \sum_{\text{Im}(k_p) = 0} \frac{k_p}{k_1} |r_p|^2. \quad (13)$$

Далее рассмотрим прохождение электронами области ступеньки (уступа с эквивалентным обратным уступом), образующейся между двумя смещенными друг относительно друга на Δ по оси OY проволоками с одинаковой высотой и шириной b (рис. 2, а). А также рассмотрим прохождение электронами области прямоугольного паза (последовательности в виде обратного уступа и уступа) глубиной Δ и шириной d , образующегося между двумя проволоками с одинаковой высотой b , но с различной шириной b и $a = b - \Delta$ (см. рис. 2, б).

Волновая функция в квантовой проволоке со ступенькой может быть представлена в виде

$$\Psi(x, y) =$$

$$\begin{cases} \sqrt{\frac{2}{b}} \sum_q (\delta_{q1} \exp(i\lambda_q x) + r_q \exp(-i\lambda_q x)) \sin\left(\frac{q\pi y}{b}\right), & x < 0, 0 \leq y \leq b; \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_p (A_p \exp(ik_p x) + B_p \exp(-ik_p x)) \sin\left(\frac{p\pi y}{a}\right), & x = 0, 0 \leq y \leq a; \\ \sqrt{\frac{2}{b}} \sum_q t_q \exp(i\lambda_q x) \sin\left(\frac{q\pi(y+\Delta)}{b}\right), & x > 0, -\Delta \leq y \leq b - \Delta. \end{cases} \quad (14)$$

Коэффициенты r_q , t_q , A_p и B_p находят из условия непрерывности волновой функции и ее производной [12, 13] $\forall y \in [-\Delta, b]$ при $x = 0$. Из этих условий вытекают следующие равенства:

$$\omega_p = 2k_p^{-1} C_{p1} \lambda_1, \quad (15)$$

$$\Omega_{pp'} = k_p^{-1} \sum_q C_{pq} C_{p'q} \lambda_q, \quad (16)$$

$$TP_{pp'} = \delta_{pp'} + \Omega_{pp'}; \quad (17)$$

$$TN_{pp'} = \delta_{pp'} - \Omega_{pp'}; \quad (18)$$

$$MP_{pp'} = \delta_{pp'} + (-1)^{p+p'} \Omega_{pp'}; \quad (19)$$

$$MN_{pp'} = \delta_{pp'} - (-1)^{p+p'} \Omega_{pp'}; \quad (20)$$

$$\mathbf{W} = \mathbf{M}\mathbf{P}^{-1} \cdot \mathbf{M}\mathbf{N}; \quad (21)$$

$$\mathbf{A} = (\mathbf{TP} - \mathbf{TN} \cdot \mathbf{W})^{-1} \cdot \boldsymbol{\omega}; \quad (22)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{A}; \quad (23)$$

$$r_q = -\delta_{q1} + \sum_p C_{pq} (A_p + B_p); \quad (24)$$

$$t_q = \sum_p (-1)^{p+q} C_{pq} (A_p + B_p). \quad (25)$$

Волновая функция в квантовой проволоке с прямоугольным пазом может быть записана в следующем виде:

$$\Psi(x, y) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{b}} \sum_q (\delta_{q1} \exp(i\lambda_q x) + r'_q \exp(-i\lambda_q x)) \sin\left(\frac{q\pi y}{b}\right), & x < 0, 0 \leq y \leq b; \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_p (A'_p \exp(ik_p x) + B'_p \exp(-ik_p x)) \sin\left(\frac{p\pi y}{a}\right), & 0 \leq x \leq d, 0 \leq y \leq a; \\ \sqrt{\frac{2}{b}} \sum_q t'_q \exp(i\lambda_q x) \sin\left(\frac{q\pi y}{b}\right), & x > d, 0 \leq y \leq b. \end{cases} \quad (26)$$

Здесь, как и ранее, неизвестные коэффициенты находят из условия непрерывности волновой функции и ее производной $\forall y \in [0, b]$ при $x = 0$ и $x = d$.

Помимо равенств, аналогичных равенствам (15)–(18), указанное условие позволяет также получить следующие соотношения:

$$TD_{pp'} = \delta_{pp'} \exp(ik_p d), \quad (27)$$

$$\mathbf{U} = \mathbf{TD} \cdot \mathbf{TP}^{-1} \cdot \mathbf{TN} \cdot \mathbf{TD}, \quad (28)$$

$$\mathbf{A}' = (\mathbf{TP} - \mathbf{TN} \cdot \mathbf{U})^{-1} \cdot \boldsymbol{\omega}, \quad (29)$$

$$\mathbf{B}' = \mathbf{U} \cdot \mathbf{A}', \quad (30)$$

$$r'_q = -\delta_{q1} + \sum_p C_{pq} (A'_p + B'_p), \quad (31)$$

$$t'_q = \sum_p C_{pq} (A'_p \exp(ik_p d) + B'_p \exp(-ik_p d)). \quad (32)$$

Вероятность прохождения электронами дефектных областей ступеньки и прямоугольного паза в квантовой проволоке задается следующей общей формулой:

$$T = \sum_{\text{Im}(\lambda_q) = 0} \frac{\lambda_q}{\lambda_1} |t_q|^2 = 1 - \sum_{\text{Im}(\lambda_q) = 0} \frac{\lambda_q}{\lambda_1} |r_q|^2, \quad (33)$$

в которой для проволоки с прямоугольным пазом подставляются штрихованные величины t_q и r_q .

Результаты расчетов и их обсуждение

Ниже на рис. 3–10 приведены результаты расчета зависимостей вероятности прохождения электронами дефектных областей GaAs квантовых проволок от кинетической энергии носителей заряда E_k . Также на этих зависимостях выделены некоторые характерные точки. Дополнительно в этой же серии рисунков представлены результаты расчета электронной плотности ($\rho = |\Psi|^2$) вблизи дефектных областей проволок для некоторых характерных значений кинетической энергии носителей заряда.

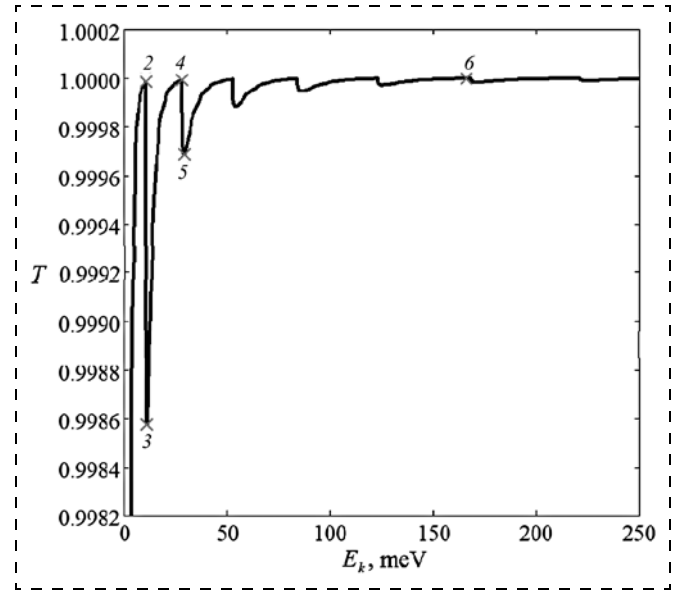


Рис. 3. Вероятность прохождения электронами уступа:
2 — $E_k = 10.5$ мэВ; 3 — $E_k = 11$ мэВ; 4 — $E_k = 28$ мэВ; 5 — $E_k = 29$ мэВ; 6 — $E_k = 166$ мэВ

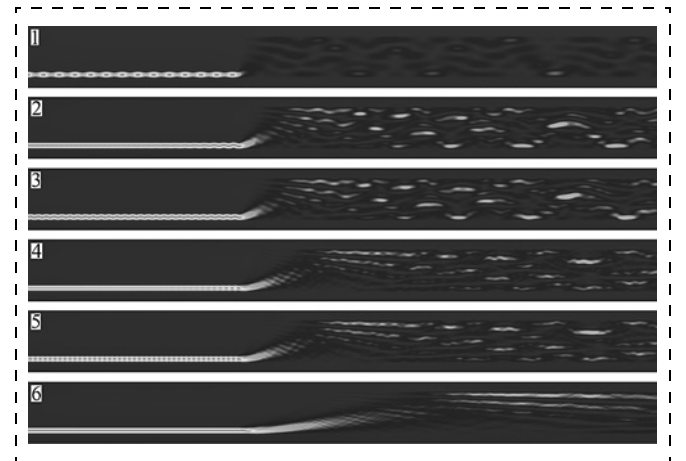


Рис. 4. Электронная плотность в окрестности уступа:
1 — $E_k = 1$ мэВ; 2 — $E_k = 10.5$ мэВ; 3 — $E_k = 11$ мэВ; 4 — $E_k = 28$ мэВ; 5 — $E_k = 29$ мэВ; 6 — $E_k = 166$ мэВ

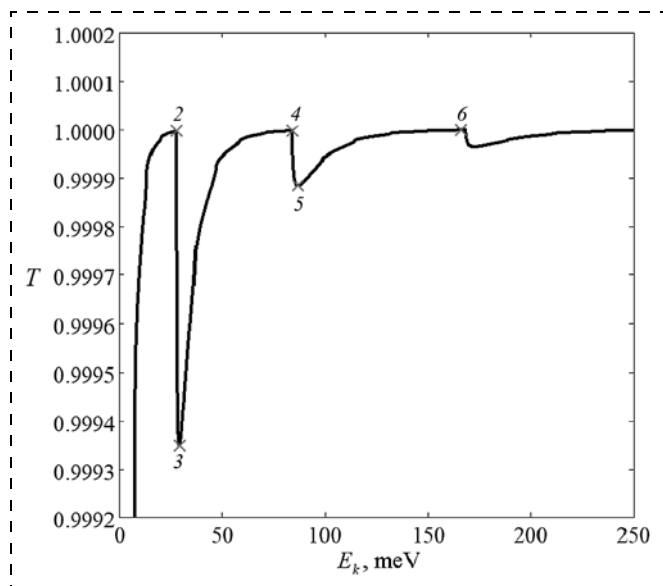


Рис. 5. Вероятность прохождения электронами двойного уступа:

2 — $E_k = 28$ мэВ; 3 — $E_k = 29,4$ мэВ; 4 — $E_k = 84$ мэВ; 5 — $E_k = 87$ мэВ; 6 — $E_k = 166$ мэВ

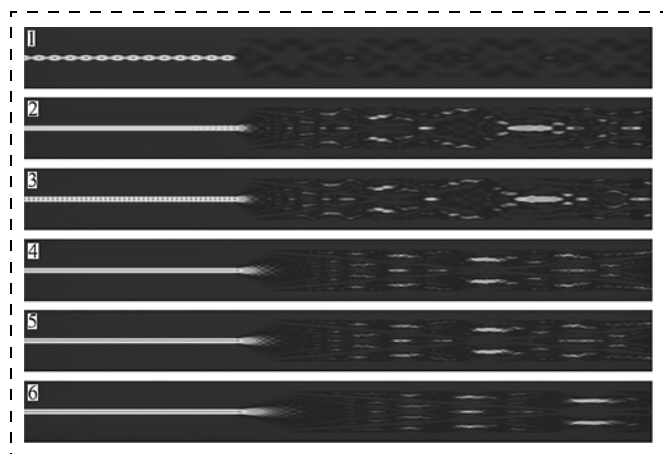


Рис. 6. Электронная плотность в окрестности двойного уступа:

1 — $E_k = 1$ мэВ; 2 — $E_k = 28$ мэВ; 3 — $E_k = 29,4$ мэВ; 4 — $E_k = 84$ мэВ; 5 — $E_k = 87$ мэВ; 6 — $E_k = 166$ мэВ

Как следует из рис. 3—6, выход электронов из квантовой проволоки в квантовую полосу, а в пределе — в квантовый слой, происходит с почти единичной вероятностью уже при минимальных значениях кинетической энергии электронов (в GaAs $\forall b \geq a = 40$ нм: $T > 0,9$ при $E_k \geq 1$ мэВ). Данный факт позволяет объяснить справедливость часто используемого во многих работах (см., например, [14, 15]) приближения идеального омического контакта на границе наноструктур с электронным газом различной размерности.

Наличие в полупроводниковых квантовых проволоках лишь ступенчатых дефектов не должно приводить к рассеянию носителей заряда на такого рода

шероховатостях поверхности проволок при рассмотрении процесса рассеяния частиц в рамках первого приближения квантовой теории возмущений [8, 9]. В то же время, как показали результаты нашего расчета, вероятность преодоления носителями заряда ступенчатого дефекта может быть существенно меньше единицы (см. рис. 7), и определяется, в первую очередь, степенью перекрытия волновых функций перед дефектом и за дефектом. Однако, несмотря на

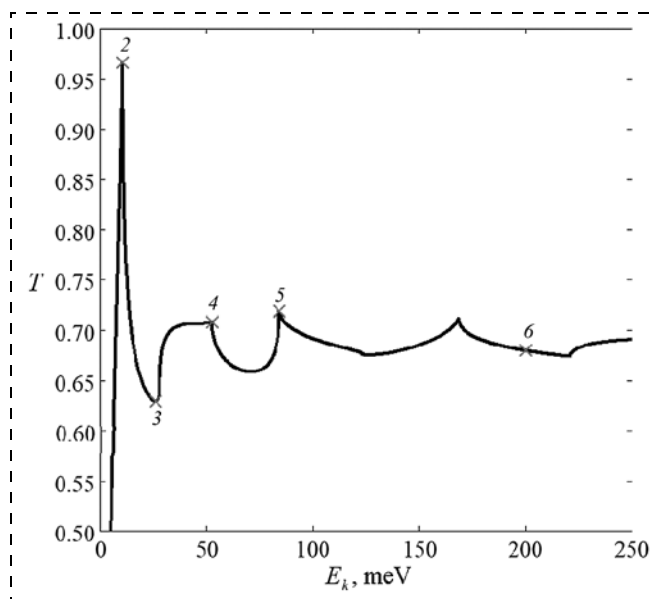


Рис. 7. Вероятность прохождения электронами ступеньки:

2 — $E_k = 10,5$ мэВ; 3 — $E_k = 26$ мэВ; 4 — $E_k = 52,6$ мэВ; 5 — $E_k = 84,2$ мэВ; 6 — $E_k = 200$ мэВ

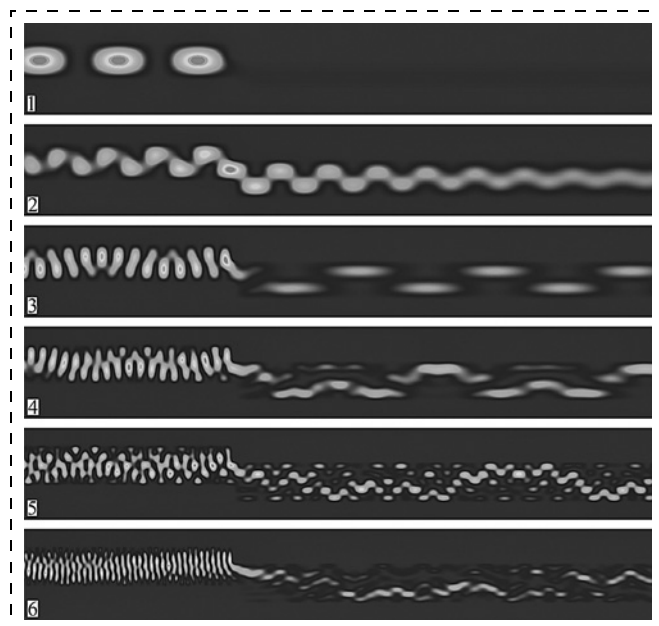


Рис. 8. Электронная плотность в окрестности ступеньки:

1 — $E_k = 1$ мэВ; 2 — $E_k = 10,5$ мэВ; 3 — $E_k = 26$ мэВ; 4 — $E_k = 52,6$ мэВ; 5 — $E_k = 84,2$ мэВ; 6 — $E_k = 200$ мэВ

неполное перекрытие волновых функций, всегда существует такой резонансный уровень кинетической энергии, при котором электроны будут двигаться без столкновения или почти без столкновения со ступенчатым дефектом (в зависимости от отношения a к b), как будто бы "выбирая" оптимальный путь его обхода (обтекания) (см. рис. 8). В итоге, зависимость вероятности преодоления электронами ступенчатого дефекта от их кинетической энергии имеет выраженный остро резонансный характер (см. рис. 7).

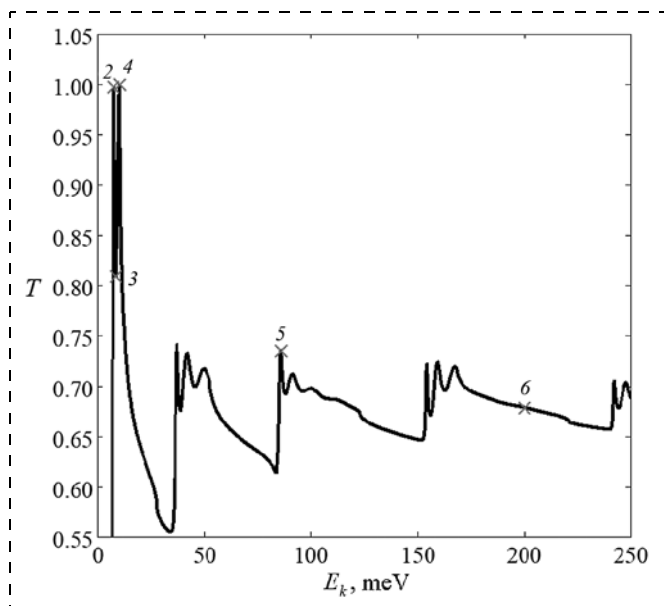


Рис. 9. Вероятность прохождения электронами прямоугольного паза:

2 — $E_k = 7,5$ мэВ; 3 — $E_k = 8,7$ мэВ; 4 — $E_k = 10,4$ мэВ; 5 — $E_k = 86$ мэВ; 6 — $E_k = 200$ мэВ

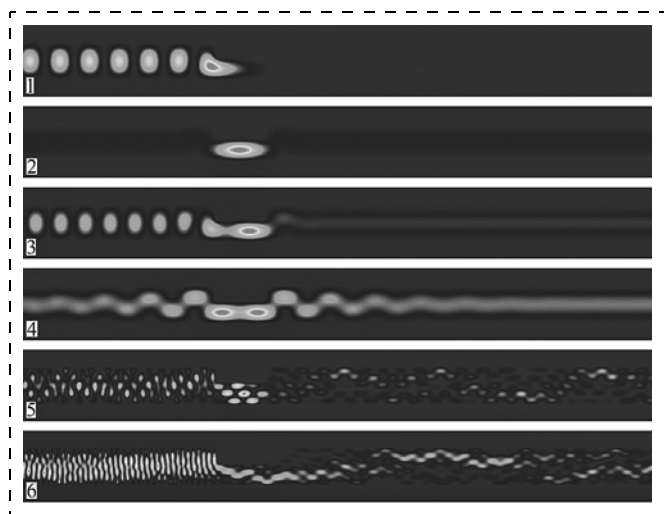


Рис. 10. Электронная плотность в окрестности прямоугольного паза:

1 — $E_k = 6$ мэВ; 2 — $E_k = 7,5$ мэВ; 3 — $E_k = 8,7$ мэВ; 4 — $E_k = 10,4$ мэВ; 5 — $E_k = 86$ мэВ; 6 — $E_k = 200$ мэВ

Преодоление электронами дефектного прямоугольного паза по своей сути можно сравнить или с квантовым туннелированием через одномерный прямоугольный потенциальный барьер, или с квантовым переходом над ним в зависимости от кинетической энергии частиц. Но при этом для полупроводниковой квантовой проволоки с пазом характерно отличие от одномерного прямоугольного потенциального барьера в виде возможности прохождения электронами образованного пазом потенциального барьера не только в основном квантовом состоянии (в нижней энергетической подзоне E_1^b), но и через возбужденные квантовые состояния (верхние энергетические подзоны E_2^b, E_3^b, \dots). В любом случае на зависимости вероятности преодоления электронами дефектного прямоугольного паза от их кинетической энергии имеется множество резонансов (рис. 9), отвечающих как продольным, так и поперечным модам волновой функции частиц в квантовой проволоке под пазом (рис. 10).

Заключение

Таким образом, в данной работе на примере GaAs квантовых проволок исследовано влияние геометрии одиночных дефектов их поверхности в виде уступов и прямоугольных пазов на особенности переноса электронов в такого рода полупроводниковых квантовых проволоках. Рассмотренная модель переноса предполагала строгое квантово-механическое описание распространения в исследуемых проволоках электронных волн де-Бройля, которые с определенной вероятностью отражаются от границ крупных неоднородностей заданной формы и размеров. Расчеты были выполнены при условии, что электроны проводимости находятся в Γ -долине GaAs в основном квантовом состоянии, а эффектом непараболичности и разогревом носителей заряда, вызывающим их переход в X и L -долины, можно пренебречь.

Список литературы

1. Joyce H. J., Docherty C. J., Gao Q., Tan H. H., Jagadish C., Lloyd-Hughes J., Herz L. M., Johnston M. B. Electronic properties of GaAs, InAs and InP nanowires studied by terahertz spectroscopy // *Nanotechnology*. 2013. Vol. 24. P. 1–7.
2. Zhang C., Choi W., Mohseni P. K., Li X. InAs Planar Nanowire Gate-All-Around MOSFETs on GaAs Substrates by Selective Lateral Epitaxy // *IEEE Electron Device Lett.* 2015. Vol. 36, N. 7. P. 663–665.
3. Абрамов И. И. Основы моделирования элементов микро- и наноэлектроники. Saarbrücken, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. 434 с.
4. Borzdov A. V., Borzdov V. M., Labunov V. A., V'yurkov V. V. Efficiency of terahertz harmonic generation in GaAs quantum wire structure: a Monte Carlo simulation // *Proc. SPIE*. 2019. Vol. 11022. P. 110220L-1–110220L-5.
5. Huang P., Luc Q. H., Sibaja-Hernandez A., Ko H. L., Wu J. Y., Tran N. A., Collaert N., Chang E. Y. The impact of width downscaling on the high-frequency characteristics of InGaAs nanowire FET // *Journal of the Electron Devices Society*. 2022. Vol. 10. P. 854–859.
6. Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89, N. 11. P. 5815–5875.

7. **Lundstrom M., Ren Z.** Essential physics of carrier transport in nanoscale MOSFETs // IEEE Trans. Electron Devices. 2002. Vol. 49, N. 1. P. 133–141.

8. **Borzdov A. V., Pozdnyakov D. V., Borzdov V. M., Orlikovsky A. A., Vyrkov V. V.** Effect of a transverse applied electric field on electron drift velocity in a GaAs quantum wire: a Monte Carlo simulation // Rus. Microelectronics. 2010. Vol. 39, N. 6. P. 411–417.

9. **Pozdnyakov D.** Influence of surface roughness scattering on electron low-field mobility in thin undoped GaAs-in-Al₂O₃ nanowires with rectangular cross-section // Phys. status solidi (b). 2010. Vol. 247, N. 1. P. 134–139.

10. **Nedjalkov M., Ellinghaus P., Weinbub J., Sadi T., Asenov A., Dimov I., Selberherr S.** Stochastic analysis of surface roughness models in quantum wires // Computer Physics Communications. 2018. Vol. 228. P. 30–37.

11. **Baskin L. M., Neittaanmaki P., Plamenevskii B. A., Alexey A. Pozharskii A. A.** On electron transport in 3D quantum waveguides of variable cross-sections // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. S19–S22.

12. **Bohm D.** Quantum theory. New York: Dover Publications, 1989. 646 p.

13. **Jensen K. L., Ganguly A. K.** Numerical simulation of field emission and tunneling: A comparison of the Wigner function and transmission coefficient approaches // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73, N. 9. P. 4409–4427.

14. **Rotkin S. V., Ruda H. E., Shik A.** Universal description of channel conductivity for nanotube and nanowire transistors // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83, N. 8. P. 1623–1625.

15. **Wagner C., Schuster J., Gessner T.** Empirical transport model of strained CNT transistors used for sensor applications // J. Comput. Electron. 2016. Vol. 15. P. 881–890.

D. V. Pozdnyakov, Ph. D., Leading Researcher, e-mail: pozdnyakov@tut.by,

A. V. Borzdov, Ph. D., Leading Researcher, e-mail: borzdovav@bsu.by,

V. M. Borzdov, Prof., Sc. D., Head of the Department of physical electronics and nanotechnologies, e-mail: borzdov@bsu.by,

Faculty of radiophysics and computer technologies, Belarusian State University, Minsk, 220030, Belarus

Corresponding author:

Vladimir M. Borzdov, Prof., Sc. D., Head of the Department of physical electronics and nanotechnologies, Faculty of radiophysics and computer technologies, Belarusian state university, Minsk, 220030, Belarus, e-mail: borzdov@bsu.by

Peculiarities of electron transport through the contact regions between semiconductor quantum wires with different cross sections

Received on May 10, 2023

Accepted on June 14, 2023

Abstract. In present work peculiarities of electron transport with transition from quantum wires with smaller cross sections to quantum wires with larger cross sections are studied. Electron transition probabilities through corresponding contact regions of such quantum wires are calculated as functions of charge carrier kinetic energy and quantum wire cross sections ratio. Peculiarities of electron pass through the defects in quantum wires in the form of rectangular grooves and steps are also studied. Electron transition probabilities through the defect regions are calculated as functions of electron kinetic energy and geometry and size of the defects. Probability density distributions of electron detection in different regions of simulated structures have been calculated.

Keywords: semiconductor quantum wire, size quantization effects, transmission coefficient, electron transport

For citation:

Pozdnyakov D. V., Borzdov V. M., Borzdov A. V. Peculiarities of Electron Transport through the Contact Regions between Semiconductor Quantum Wires with Different Cross Sections, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2023, vol. 25, no. 6, pp. 259–266.

DOI: 10.17587/nmst.25.259-266

References

1. **Joyce H. J., Docherty C. J., Gao Q., Tan H. H., Jagadish C., Lloyd-Hughes J., Herz L. M., Johnston M. B.** Electronic properties of GaAs, InAs and InP nanowires studied by terahertz spectroscopy, *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, pp. 1–7.

2. **Zhang C., Choi W., Mohseni P. K., Li X.** InAs Planar Nanowire Gate-All-Around MOSFETs on GaAs Substrates by Selective Lateral Epitaxy, *IEEE Electron Device Lett.*, 2015, vol. 36, no. 7, pp. 663–665.

3. **Abramov I. I.** *Osnovi modelirovaniya elementov mikro- i nano-electroniki* (Fundamentals of the simulation of micro- and nanoelectronics' elements). Saarbrücken, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. 434 c. (in Russian).

4. **Borzdov A. V., Borzdov V. M., Labunov V. A., Vyrkov V. V.** Efficiency of terahertz harmonic generation in GaAs quantum wire structure: a Monte Carlo simulation, *Proc. SPIE*, 2019, vol. 11022, pp. 110220L-1–110220L-5.

5. **Huang P., Luc Q. H., Sibaja-Hernandez A., Ko H. L., Wu J. Y., Tran N. A., Collaert N., Chang E. Y.** The impact of width downscaling on the high-frequency characteristics of InGaAs na-

nowire FETs, *Journal of the Electron Devices Society*, 2022, vol. 10, pp. 854–859.

6. Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, no. 11, pp. 5815–5875.

7. Lundstrom M., Ren Z. Essential physics of carrier transport in nanoscale MOSFETs, *IEEE Trans. Electron Devices*, 2002, vol. 49, no. 1, pp. 133–141.

8. Borzdov A. V., Pozdnyakov D. V., Borzdov V. M., Orlikovsky A. A., V'yrykov V. V. Effect of a transverse applied electric field on electron drift velocity in a GaAs quantum wire: a Monte Carlo simulation, *Rus. Microelectronics*, 2010, vol. 39, no. 6, pp. 411–417.

9. Pozdnyakov D. Influence of surface roughness scattering on electron low-field mobility in thin undoped GaAs-in-Al₂O₃ nanowires with rectangular cross-section, *Phys. status solidi (b)*, 2010, vol. 247, no. 1, pp. 134–139.

10. Nedjalkov M., Ellinghaus P., Weinbub J., Sadi T., Asenov A., Dimov I., Selberherr S. Stochastic analysis of surface roughness

models in quantum wires, *Computer Physics Communications*, 2018, vol. 228, pp. 30–37.

11. Baskin L. M., Neittaanmaki P., Plamenevskii B. A., Alexey A. Pozharskii A. A. On electron transport in 3D quantum waveguides of variable cross-sections, *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, pp. S19–S22.

12. Bohm D. Quantum theory, New York, Dover Publications, 1989, 646 p.

13. Jensen K. L., Ganguly A. K. Numerical simulation of field emission and tunneling: A comparison of the Wigner function and transmission coefficient approaches, *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 73, no. 9, pp. 4409–4427.

14. Rotkin S. V., Ruda H. E., Shik A. Universal description of channel conductivity for nanotube and nanowire transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83, no. 8, pp. 1623–1625.

15. Wagner C., Schuster J., Gessner T. Empirical transport model of strained CNT transistors used for sensor applications, *J. Comput. Electron.*, 2016, vol. 15, pp. 881–890.

УДК 538.915

DOI: 10.17587/nmst.25.266-274

О. Е. Глухова^{1,2}, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-mail: oeglukhova@yandex.ru,
М. М. Слепченков¹, канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент каф., e-mail: slepchenkovm@mail.ru,
Е. П. Кицюк³, канд. техн. наук, нач. научно-иссл. лаб., e-mail: kitsyuk.e@gmail.com,
Ю. П. Шаман^{3,4}, канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник, e-mail: yu.shaman@tcen.ru,
А. Ю. Герасименко^{2,5}, канд. физ.-мат. наук, доцент, зав. лаб., e-mail: gerasimenko@bms.zone

¹ Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, г. Саратов

² Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, г. Москва

³ Научно-производственный комплекс "Технологический центр", г. Москва

⁴ Институт нанотехнологий микроэлектроники, Российской академии наук, г. Москва

⁵ Национальный исследовательский университет "МИЭТ", г. Москва

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ВаО ГРАФЕН-НАНОТРУБНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ УСТРОЙСТВ С ПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИЕЙ

Поступила в редакцию 25.09.2023

Разработана технология функционализации наночастицами ВаО гибридных наноструктур (ГНС) из восстановленного оксида графена (ВОГ) и одностенных углеродных нанотрубок. Квантовыми методами численно установлены закономерности снижения работы выхода ГНС. Установлено увеличение эмиссионного тока функционализированных ГНС более чем в 40 раз по сравнению с обычными образцами. Подобные ГНС могут быть перспективны для устройств с плотностью тока не менее 2 А/см².

Ключевые слова: полевая эмиссионная электроника, углеродные нанотрубки, графен, наночастицы ВаО, лазерная сварка

Введение

Эффект полевой эмиссии электронов широко используют в различных приложениях. Наиболее распространенные из них — это рентгеновские трубки [1, 2]; дисплеи на основе полевой эмиссии [3, 4]; сканирующая туннельная микроскопия [5, 6]. Для повы-

шения эффективности работы устройств автоэмиссионной электроники необходимо добиться снижения рабочего напряжения с одновременным обеспечением необходимой плотности эмиссионного тока. Достижения снижения напряжения можно уменьшением работы выхода материала полевого катода. Признанными перспективными материалами полевых катодов

дов являются среди прочих углеродные нанотрубки (УНТ) и графен [7—11]. Они характеризуются высоким аспектным соотношением и высокой электропроводностью. При совместном применении графена и УНТ в составе гибридных наноструктур достигается эффект улучшения электрофизических свойств. При создании таких гибридных наноструктур чаще всего используют методы выращивания УНТ на чешуйках графена [12, 13] и, наоборот, — выращивания чешуек графена на УНТ [14, 15]. Такие подходы обусловлены низким контактным сопротивлением УНТ — графен. При этом плотность тока может достигать значения 1,3 мА/см² при пороговой напряженности 2,9 В/мкм [16].

Однако существует ряд проблем, ограничивающих их использование. Например, при синтезе массивов из УНТ не достигается зачастую однородность расположения трубок по высоте, что приводит к неравномерной эмиссии электронов. При использовании графена обнаруживается низкая плотность эмиссионного тока, которая обусловлена недостаточной структурированностью чешуек графена на подложке [17]. Гибридные графен-нанотрубные пленки требуют дополнительного структурирования для обеспечения эмиссии электронов с краев графеновых чешуек. Для повышения плотности эмиссионного тока, наряду со снижением порогового напряжения, к углеродным наноматериалам применяют функционализацию наночастицами соединений, обладающих низкой работой выхода [18—22]. Например, интеркалирование наночастицами LaB₆ позволяет достигнуть плотности тока эмиссии 10 мкА/см² [23], что обеспечивается уменьшением работы выхода. Аналогичный эффект достигается и при покрытии поверхности материалов наночастицами BaO и других соединений [24—27].

Одним из наиболее эффективных методов функционализации углеродных наноматериалов с графеновыми чешуйками и нанотрубками является обработка лазером [28—31]. Энергия импульсного лазерного излучения поглощается электронами и передается ядрам атомной сетки наноматериала, что стимулирует образование новых химических связей графен — УНТ и формирование электропроводящих разветвленных сетей [32]. Одновременно с этим происходит лазерное приваривание ГНС графен — УНТ к поверхности кремниевой подложки [33].

Цель данной работы — разработка новой технологии формирования ГНС на основе буферного слоя из чешуек ВОГ, лазером приваренных к подложке, и слоя ОУНТ, функционализированных наночастицами BaO. Лазерная сварка осуществляется в данной работе с помощью импульсного лазерного излучения. Разработка новой технологии направлена на снижение работы выхода электронов гибридных графен-нанотрубных структур. Одним из важных инструментов достижения указанного результата является применение квантового моделирования для выявления факторов, влияющих на работу выхода, включая топологические особенности наноструктур в сочетании с массовой долей наночастиц BaO.

Методы исследования

Квантовые численные исследования. Моделирование ГНС проводили на основе теории функционала плотности (ТФП) в рамках обобщенного градиента в формулировке Пердю, Бурке и Эрнзерхофа (ПБЭ), реализованного в программном пакете SIESTA (version 4.1.5) [34]. Для моделирования взаимодействия атомов бария, кислорода и углерода применяли псевдопотенциалы типа DZP (двойная дзета плюс поляризация) [35]. Интегрирование в обратном пространстве по 1-й зоне Бриллюэна выполнено методом Монхорст-Пака. Отсечка для кинетической энергии составляла 350 Ry, сходимость по значению силы не превышала 0,05 эВ/Å. Расчет работы выхода электронов выполняли с помощью метода макроскопического усреднения электростатического потенциала [36]. Работу выхода электрона E_{Φ} рассчитывали по формуле

$$E_{\Phi} = V_{\text{vac}} - E_{\text{Fermi}}, \quad (1)$$

где V_{vac} — энергия электрона в вакууме, непосредственно вблизи поверхности материала, из которого эмитировал электрон; E_{Fermi} — энергия Ферми. В качестве моделей углеродных гибридных наноструктур рассматривали графен, ковалентно связанный с ОУНТ (15,6) и (16,0). Графен-нанотрубные ГНС были функционализированы наночастицами BaO, топология которых определяется пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$. Атомная структура наночастицы состоит из четырех Ba-атомов и четырех O-атомов.

Формирование гибридных наноструктур и исследование их атомистического строения. Для формирования ГНС в виде тонких пленок на кремниевых подложках были подготовлены изначально жидкие дисперсионные среды (дисперсии), в которых в качестве ОУНТ применяли нанотрубки Tuball (OCSiAl Ltd.). Диаметр ОУНТ составлял 1...2,5 нм, средняя длина — ~5 мкм, удельная поверхность 420 м²/г. Синтез ВОГ проводился с использованием модифицированного метода Хаммерса [37]. Приготовление дисперсий для формирования слоев на подложке осуществляли путем диспергирования углеродных наноматериалов и частиц Ba(NO₃)₂ в водном растворе дезоксихолата натрия с массовой долей 0,02 %. Состав дисперсий был следующим: ВОГ — 0,1 мг/мл, дисперсия ОУНТ с концентрацией 0,1 мг/мл, ОУНТ (0,1 мг/мл) + Ba(NO₃)₂ (0,1 мг/мл). Смесь обрабатывали иммерсионным УФ-излучением в ультразвуковом аппарате Q700 Sonicator (Qsonica Ltd., Ньютаун, Коннектикут, США) в течение 10 мин при мощности 150 Вт/см². Затем дисперсию подвергали ультразвуковой обработке в Elmasonic S30H (Elma Ltd., Зинген, Германия) (мощность 80 Вт) в течение 60 мин. Разделение дисперсий проводили на центрифуге при 20 000 g в течение 30 мин при 15 °С. После центрифугирования отбирали 2/3 объема дисперсии из каждого образца. Далее тонкие пленки ГНС из дисперсий наносили на подложки методом *spray deposition*. В качестве подложек были выбраны подложки из сильно легированного кремния (n++ Si(100), 0,003 Ом·см) 5 × 5 мм, обладающие вы-

сокой степенью тепло- и электропроводности. Полученные образцы Si-подложек с нанесенными слоями углеродных наноматериалов подвергали лазерному воздействию (в импульсном режиме) с длиной волны в ИК диапазоне 1064 нм. Длительность импульса — 100 нс, частота — 30 кГц. Профиль лазерного луча имел гауссову форму, скорость перемещения луча составляла 240 мм/с.

Исследование атомистического строения пленок на кремниевых подложках проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Helios G4 (FEI Ltd., Хиллсборо, Орегон, США). Рентгеновскую спектроскопию (EDX) проводили с использованием комплекса Quantax X Flash 6 (Bruker, США) с модульной системой дифракции обратно рассеянных электронов в вакуумной камере электронного микроскопа.

Характеристики полевой эмиссии гибридных наноструктур. Исследование эмиссионных свойств ГНС — вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов исходных и функционализированных наноматериалов осуществлялось в вакуумной камере при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мбар с использованием системы позиционирования MCS-3D на основе линейных стадий SLC-17 (SmarAct GmbH, Ольденбург, Германия). Точность позиционирования составляла не менее 50 нм по осям X , Y и Z . Для измерения токовых характеристик на системе позиционирования был установлен анод с радиусом кривизны 350 мкм. Автоэмиссию измеряли с помощью высоковольтного источника-измерителя Keithley 2410C (Keithley Inc, Кливленд, Огайо, США).

Результаты

Прогностическое квантовое моделирование. Для построения суперъячеек атомной структуры ГНС с вертикально ориентированными нанотрубками были использованы лист графена с гексагональным отверстием и ОУНТ с индексами хиральности (15,6). Для

бесшовного соединения ОУНТ и дырчатого графена был применен ранее разработанный оригинальный метод для создания атомистических моделей много-разветвленных и произвольных форм бесшовных соединений углеродных наноструктур [38, 39]. На рис. 1 (см. вторую сторону обложки) показана одна из равновесных конфигураций суперъячейки ГНС с наночастицей оксида бария. Высота ОУНТ обозначена L_Z (рис. 1, а), N — ширина шейки (межтрубное минимальное расстояние) вдоль направления "кресло"; M — ширина шейки вдоль направления "зигзаг" (рис. 1, б). Размеры суперъячейки, представленной на рис. 1, а и б, составляют $30,172 \times 30,527$ Å. Число атомов — 561. График парциальной плотности электронных состояний (DOS) (рис. 1, в) указывает на сильное электронное взаимодействие между атомами углерода и бария (их пики на уровне Ферми совпадают). График приведен для случая наибольшего снижения работы выхода (энергия Ферми — 3,85 эВ).

На первом этапе была определена зависимость работы выхода чистой ГНС от размеров шейки ($M + N$) и от высоты ОУНТ (L_Z) (рис. 2). Установлено, что при увеличении размеров шейки работа выхода уменьшается (рис. 2, а, верхняя линия), а при увеличении длины нанотрубки работа выхода увеличивается (рис. 2, б, верхняя линия). При добавлении в суперъячейку ГНС наночастицы ВаО тенденции зависимости работы выхода от размеров шейки и длины ОУНТ сохранились (рис. 2, а, б, нижняя линия). При этом увеличение размеров шейки способствовало снижению абсолютных значений работы выхода на ~0,3 эВ. Также была рассмотрена ГНС с горизонтально ориентированными ОУНТ. Была построена суперъячейка, состоящая из графеновой чешуйки, содержащей 92 атома, и фрагмента трубки (16,0) с 128 атомами (рис. 3, а, см. вторую сторону обложки). Размер суперъячейки по оси X ($L_x = 8,636$ Å) таков, что после трансляции наночастицы ВаО практически не взаимодействуют друг с другом.

На рис. 3, б — фрагмент протяженной структуры, включающий 10 ячеек. Этот фрагмент отвечает наибольшей концентрации наночастиц ВаО для данной конфигурации ГНС. В месте стыка графена с нанотрубкой присутствуют атомы с sp^3 -гибридизацией электронных облаков и негексагональные элементы, что предопределяет наличие избыточной электронной плотности. Энергия формирования для ГНС с горизонтально и вертикально ориентированными ОУНТ является отрицательной и составляет несколько электрон-вольт по абсолютной величине. Энергия Ферми E_F составила — 4,11 эВ. На рис. 3, в представлен график DOS в интервале ± 1 эВ вблизи уровня Ферми. Хорошо видно, что на уровне Фер-

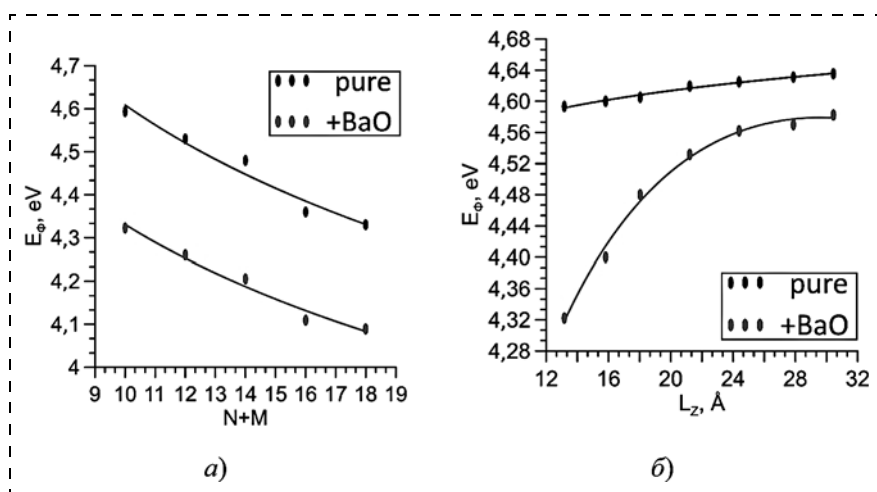


Рис. 2. Зависимость работы выхода ГНС без наночастиц ВаО и с ними от метрических параметров:

а — от размеров шейки ($M + N$) (в гексагонах) при $L_Z = 13,16$ Å; б — от высоты ОУНТ (L_Z) при $M + N = 10$

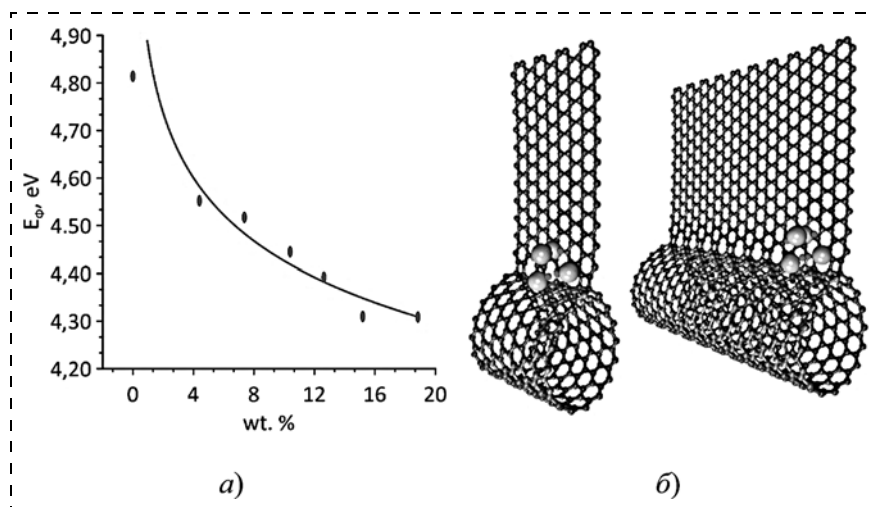


Рис. 4. ГНС с горизонтально ориентированными ОУНТ:

a — зависимость работы выхода от массовой доли наночастиц ВаО; *б* — расширенные суперъячейки

ми наибольший вклад вносят атомы кислорода, обеспечивая высокую интенсивность DOS, очень малый вклад дают атомы углерода, атомы бария практически не дают никакого вклада.

На начальном этапе массовая доля наночастиц оксида бария составляла 18,9 %, далее она уменьшалась путем увеличения размеров ячейки. На рис. 4, *a* показано снижение работы выхода с увеличением массовой доли ВаО, на рис. 4, *б* — расширенная суперъячейка. Максимальная суперъячейка содержала 1100 атомов углерода и одну элементарную ячейку оксида бария, что дает массовую долю 4,4 %. При росте массовой доли оксида бария работа выхода уменьшилась до 4,3 эВ.

Структура гибридных наноструктур до и после функционализации. Для выявления процесса модификации углеродных наноматериалов под действием лазерного излучения в первую очередь были исследованы структурные характеристики исходных пленок на основе углеродных наноматериалов и гибридных наноструктур, сформированных под действием лазерного излучения. Как видно из рис. 5, *a, б*, поверхность пленки ОУНТ после нанесения однородна, имеет равномерно распределенные возвышенности, предположительно сформированные ПАВ в результате испарения воды в процессе осаждения углеродных наноматериалов. На изображении с увеличением $\times 40\,000$ видны равномерно распределенные по поверхности ОУНТ (рис. 5, *б*), при этом четко выраженные эмитирующие центры отсутствуют. Далее, в результате импульсного лазерного воздействия с плотностью энергии $0,22\text{ Дж/см}^2$ был получен эффект частичной абляции ПАВ, покрывающего ОУНТ. Нанотрубки ориентировались под углом, стремящимся к 90° относительно подложки (рис. 5, *в, г*). При этом нижние концы ОУНТ приваривали к буферному слою из графеновых чешуек. Этот эффект был подробно описан в работах [32, 40]. Несмотря на то, что воздействие

проводилось в вакууме, на поверхностях нанотрубок присутствует некоторое количество аморфного углерода (рис. 5, *г*). Это свидетельствует об избыточной плотности энергии лазерного воздействия. Однако при воздействии с плотностью энергии ниже выбранной, эффект ориентирования ОУНТ под углом относительно подложки достигался частично. Большая часть поверхности пленки оставалась покрытой ПАВ, который не позволял нанотрубкам подняться над подложкой. Более высокие плотности энергии приводили к полной абляции нанотрубок. Для функционализации исходных ОУНТ были подготовлены и нанесены на подложки с ВОГ образцы дисперсий ОУНТ с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. СЭМ-изображения пленки после осаждения пред-

ставлены на рис. 5, *д, е*. Из полученных изображений видно, что на поверхности пленки присутствуют хаотично расположенные возвышенности, предположительно образованные ПАВ, как и в случае с образцом ОУНТ без $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, а также крупные частицы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с диаметрами вплоть до 200 нм.

На пленку ОУНТ с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ осуществлялось лазерное воздействие с плотностью энергии $0,22\text{ Дж/см}^2$. Как и в случае с образцом пленки без $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, данное значение было подобрано и являлось оптимальным для данного образца, чтобы достигнуть компромисса между получением эффекта и абляцией наноматериалов. Как видно из СЭМ-изображения, нанотрубки с одной стороны были приварены к буферному слою графена, а с другой стороны образовывали пучки из разветвленных сетей, ориентированные под углом относительно подложки (рис. 5, *ж, з, и*). С поверхности удалена большая часть ПАВ. Сформированные вертикально ориентированные агломераты из ОУНТ имели диаметры около 10 мкм и были равномерно распределены по поверхности образца (рис. 5, *и*). Такие агломераты могут выступать в качестве эффективных локальных центров эмиссии электронов. На рис. 5, *з* видно, что поверхности нанотрубок покрыты слоем мелких частиц. Как известно,

Химический состав ГНС с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ до и после лазерного воздействия

Элементы	Масса, %	
	До лазерного воздействия	После лазерного воздействия
C	47,4	36,7
N	1,7	—
O	6,8	4,0
Na	0,6	0,5
Si	38,2	55,5
Ba	5,3	3,3

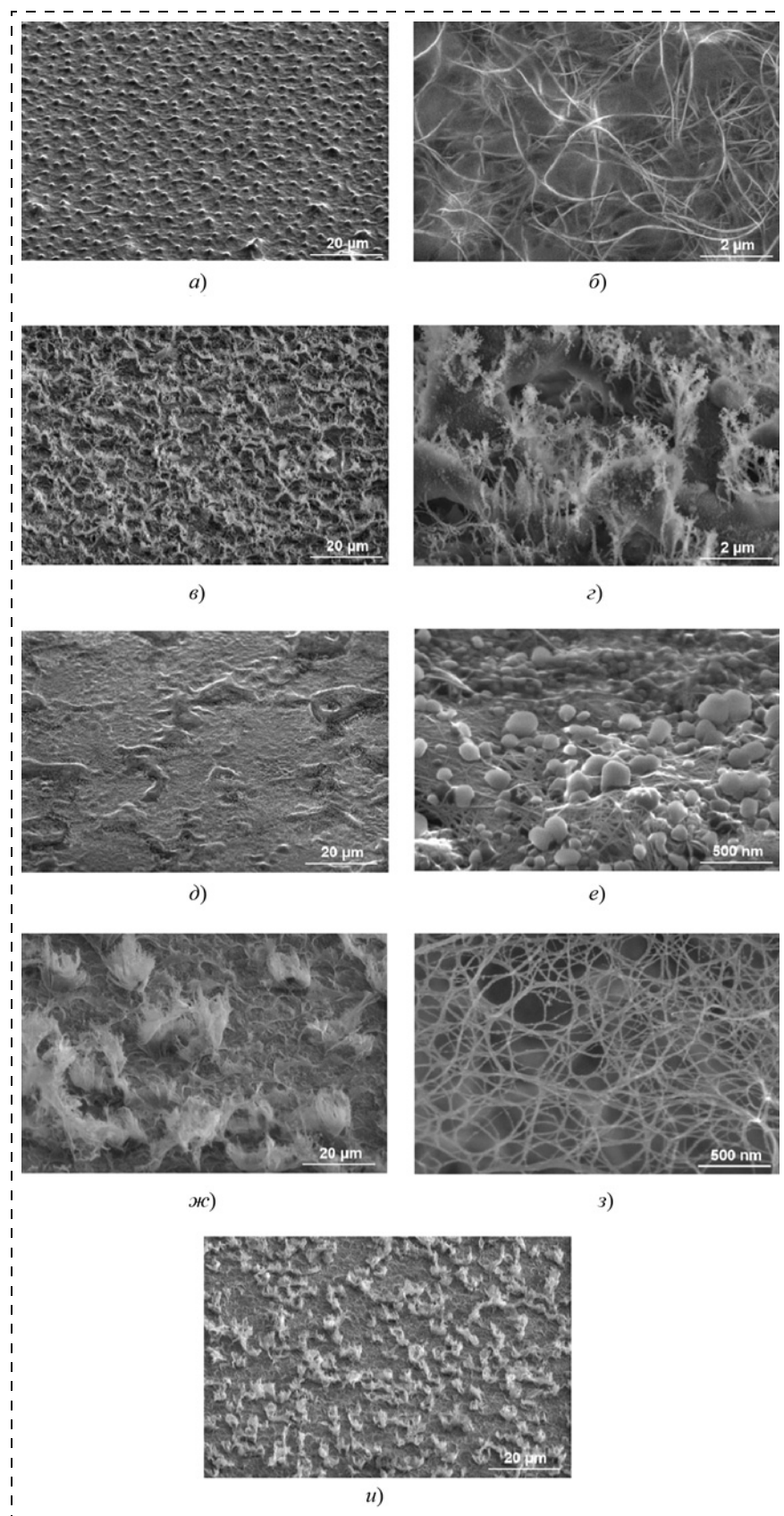


Рис. 5. SEM-изображения с различными увеличениями:

a и *б* — пленка ГНС; *в*, *г* — ГНС после лазерного воздействия с плотностью энергии 0,22 Дж/см²; *д*, *е* — ГНС с Ba(NO₃)₂; *ж*, *з*, *и* — ГНС с Ba(NO₃)₂ после лазерного воздействия с плотностью энергии 0,22 Дж/см²

Ba(NO₃)₂ разлагается на BaO при 500...700 °С [41]. Лазерное воздействие нагревает углеродные наноматериалы более, чем на 1800 °С. Наличие BaO было доказано методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Таким образом, помимо эффекта формирования разветвленных сетей из ОУНТ, были достигнуты эффект связывания частиц BaO с поверхностью и получение функционализированных ГНС. Массовые доли содержания веществ в гибридных наноструктурах представлены в таблице.

Как видно из таблицы, в определяемом химическом составе исследуемого образца до лазерного воздействия отношение Ba/C составляет 0,11. После воздействия лазерными импульсами отношение Ba/C уменьшилось до 0,09, что связано с частичной абляцией частиц. Содержание кислорода и углерода снизилось после лазерного воздействия. Отсутствие азота после лазерного воздействия свидетельствует о декомпозиции Ba(NO₃)₂ до BaO. Наличие натрия обусловлено его присутствием в составе ПАВ. Присутствие кремния объясняется захватом вещества с подложки при анализе. Карты ЭДРС показаны на рис. 6 (см. третью сторону обложки).

Эмиссионные характеристики гибридных наноструктур. Получены автоэмиссионные ВАХ исходных углеродных наноматериалов (рис. 7, *а*), наноматериалов после лазерного воздействия (рис. 7, *б*), исходного наноматериала с Ba(NO₃)₂ (рис. 7, *в*) и ГНС, функционализированной BaO после лазерного воздействия (рис. 7, *г*). Для исходного образца характерен эмиссионный ток 12 мкА. Это обусловлено отсутствием эмиссионных центров на поверхности образца после нанесения на подложку (см. рис. 7, *а*, *б*). В результате лазерного воздействия максимальный ток был увеличен и достиг 280 мкА. Абляция ПАВ способствует ориентированию ОУНТ перпендикулярно поверхности подложки с формированием эмиссионных центров, что обеспечивает увеличение эмиссионного тока в 23 раза (рис. 7, *в*, *г*). Добавление частиц Ba(NO₃)₂ в состав наносимой дисперсии позволило

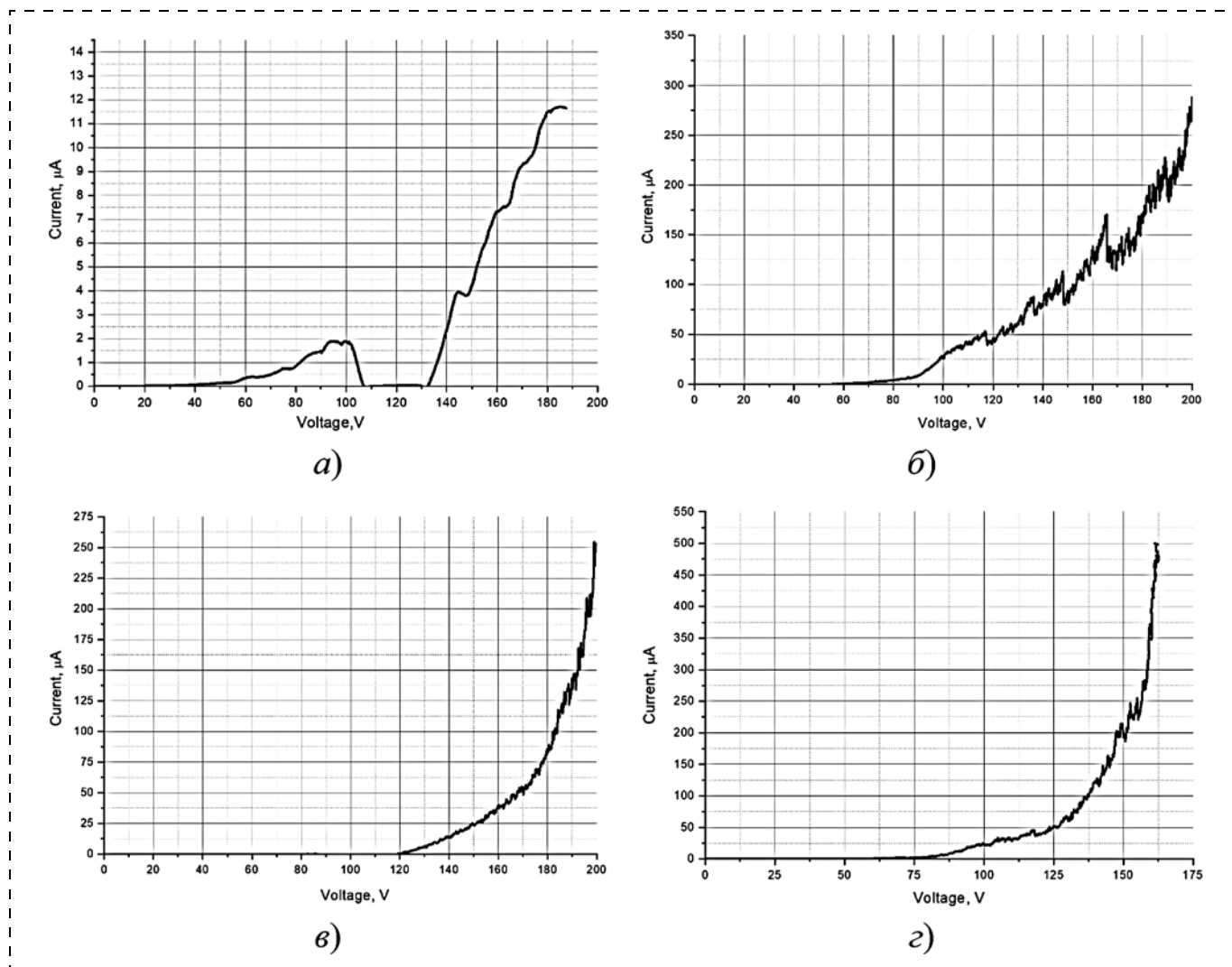


Рис. 7. Эмиссионные вольт-амперные характеристики:

a — исходной пленки на основе углеродных нанотрубок и графена; *б* — исходной пленки ГНС после лазерного воздействия с плотностью энергии 0,22 Дж/см²; *в*, *г* — ГНС с Ba(NO₃)₂

увеличить максимальный эмиссионный ток образца до 250 мкА, что соответствует увеличению в 21 раз по сравнению с исходным образцом без Ba(NO₃)₂. Как было показано при численном квантовом моделировании, наночастицы BaO имеют низкое значение работы выхода электронов и могут выступать в качестве эффективных источников электронов вместе с углеродными наноматериалами ОУНТ и графена, особенно в случае расположения наночастицы BaO в области стыка нанотрубок с листами графена. В этой области атомы с sp^3 -гибридизацией электронных облаков способствуют избыточной электронной плотности. Лазерное воздействие выполняли для обеспечения вертикального ориентирования нанотрубок, формирования сетей из ОУНТ и связывания наночастиц BaO с нанотрубками. Максимальный эмиссионный ток для ГНС с BaO после воздействия лазером составил более 500 мкА. Это соответствует увеличению тока в 2 раза по сравнению с исходным образцом

наноматериала с Ba(NO₃)₂ и увеличению в 42 раза по сравнению с исходным наноматериалом без Ba(NO₃)₂. Увеличенная теплопроводность гибридной наноструктуры с BaO за счет сваривания углеродных наноматериалов позволила эффективно отводить теплоту в процессе полевой эмиссии. В результате были достигнуты более высокие плотности эмиссионного тока по сравнению с исходными наноструктурами — не менее 2,0 А/см².

Заключение

Предложена технология формирования ГНС на основе буферного слоя из чешуек ВОГ, приваренных к подложке, и слоя ОУНТ, функционализированных BaO методом импульсной лазерной обработки. Квантовыми методами численно продемонстрировано, что работа выхода электронов в гибридной наноструктуре ГНС с BaO зависит от длины углеродных нанотрубок,

расстояния между трубками и массовой доли оксида бария. Увеличение массовой доли ВаО приводит к снижению работы выхода гибридной наноструктуры. Лазерная обработка пленок с плотностью энергии 0,22 Дж/см² обеспечила: 1) формирование гибридной наноструктуры с наночастицами ВаО; 2) приваривание нанотрубок к ВОГ; 3) образование агломератов из разветвленных сетей, ориентированных под углом к подложке. В итоге максимальный эмиссионный ток составил более 500 мкА, плотность эмиссионного тока не менее 2,0 А/см². Таким образом, разработанная технология может быть использована для изготовления функционализированных ГНС с превосходными полевыми эмиссионными свойствами для создания катодов электронных устройств, таких как рентгеновские трубки, автоэмиссионные дисплеи и вакуумные микроволновые устройства.

Работы по изучению эмиссионных характеристик функционализированных графен-нанотрубных структур выполнены в рамках выполнения гранта Российского научного фонда №. 21-19-00226. Исследования электропроводности массивов углеродных нанотрубок финансировались Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FNRМ-2021-0002).

Список литературы

1. Jeong J. W., Kim J. W., Kang J. T., Cho, S., Ahn S., Song Y. H. A vacuum-sealed compact x-ray tube based on focused carbon nanotube field-emission electrons // *Nanotechnology*. 2013. Vol. 24, N. 8. P. 085201.
2. Yue G. Z., Qiu Q., Gao B., Cheng Y., Zhang J., Shimoda H., Chang S., Lu J. P., Zhou O. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, N. 2. P. 355–357.
3. Du P., Huang X., Yu J. S. Facile synthesis of bifunctional Eu³⁺-activated NaBiF₄ red-emitting nanoparticles for simultaneous white light-emitting diodes and field emission displays // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 337. P. 91–100.
4. Riyajuddin S., Kumar S., Soni K., Gaur S. P., Badhwar D., Ghosh K. Study of field emission properties of pure graphene-CNT heterostructures connected via seamless interface // *Nanotechnology*. 2019. Vol. 30, N. 38, P. 385702.
5. Brodusch N., Demers H., Gellé A., Moores A., Gauvin R. Electron energy-loss spectroscopy (EELS) with a cold-field emission scanning electron microscope at low accelerating voltage in transmission mode // *Ultramicroscopy*. 2019. Vol. 203. P. 21–36.
6. Zheng Y., Cosgrove D. J., Ning G. High-resolution field emission scanning electron microscopy (FESEM) imaging of cellulose microfibril organization in plant primary cell walls // *Microsc. Microanal.* 2017. Vol. 23, N. 5. P. 1048–1054.
7. Шапошников С. С. Исследование автоэмиссионных свойств многоэмиттерных катодов из углеродных нанотрубок // *Нано- и микросистемная техника*. 2022. Т. 24, № 6. С. 279–282.
8. Dwivedi N., Dhand C., Carey J. D., Anderson E. C., Kumar R., Srivastava A. K., Malik H. K., Saifullah M. S. M., Kumar S., Lakshminarayanan R., Ramakrishna S., Bhatia C. S., Danner A. The rise of carbon materials for field emission // *J. Mater. Chem. C*. 2021. Vol. 9, N. 8. P. 2620–2659.
9. Giubileo F., Di Bartolomeo A., Iemmo L., Luongo G., Urban F. Field emission from carbon nanostructures // *Appl. Sci.* 2018. Vol. 8, N. 4. P. 526.
10. Gao Y., Okada S. Field induced electron emission from graphene nanostructures // *Nano Express*. 2022. Vol. 3, N. 3. P. 034001.

11. Ji Q., Wang B., Zheng Y., Zeng F., Lu B. Field emission performance of bulk graphene // *Diam. Relat. Mater.* 2022. Vol. 124. P. 108940.
12. Lee D. H., Lee J. A., Lee W. J., Kim S. O. Flexible field emission of nitrogen-doped carbon nanotubes/reduced graphene hybrid films // *Small*. 2011. Vol. 7, N. 1. P. 95–100.
13. Du W., Ahmed Z., Wang Q., Yu C., Feng Z., Li G., Zhang M., Zhou C., Senegor R., Yang C. Y. Structures, properties, and applications of CNT-graphene heterostructures // *2D Materials*. 2019. Vol. 6, N. 4. P. 042005.
14. Deng J. H., Zheng R. T., Yang Y. M., Zhao Y., Cheng G. A. Excellent field emission characteristics from few-layer graphene-carbon nanotube hybrids synthesized using radio frequency hydrogen plasma sputtering deposition // *Carbon*. 2012. Vol. 50, N. 12. P. 4732–4737.
15. Kaur G., Pulagara N. V., Kumar R., Lahiri I. Metal foam-carbon nanotube-reduced graphene oxide hierarchical structures for efficient field emission // *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 106. P. 107847.
16. Nguyen D. D., Tai N. H., Chen S. Y., Chueh Y. L. Controlled growth of carbon nanotube-graphene hybrid materials for flexible and transparent conductors and electron field emitters // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, N. 2. P. 632–638.
17. Neto A. C., Guinea F., Peres N. M., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81, N. 1. P. 109.
18. Yu W., Hu H., Zhang D., Huang H., Guo T. Improved field emission properties of CuO nanowire arrays by coating of graphene oxide layers // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2016. Vol. 34, N. 2. P. 02G102.
19. Sun L., Zhou X., Lin Z., Guo T., Zhang Y., Zeng Y. Effects of ZnO quantum dots decoration on the field emission behavior of graphene // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, N. 46. P. 31856–31862.
20. Rout C. S., Joshi P. D., Kashid R. V., Joag D. S., More M. A., Simbeck A. J., Washington M., Nayak S. K., Late D. J. Enhanced field emission properties of doped graphene nanosheets with layered SnS₂ // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105, N. 4. P. 043109.
21. Baghayeri M., Amiri A., Farhadi S. Development of non-enzymatic glucose sensor based on efficient loading Ag nanoparticles on functionalized carbon nanotubes // *Sens. Actuators B Chem.* 2016. Vol. 225. P. 354–362.
22. Karimi-Maleh H., Cellat K., Arkan K., Savk A., Karimi F., Sen F. Palladium-Nickel nanoparticles decorated on Functionalized-MWCNT for high precision non-enzymatic glucose sensing // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 250. P. 123042.
23. Rezaeifar F., Lin Q., Chen X., Mattox T. M., Garg A., Clough A., Poudel N., Blankemeier L., Sarkar D., Cronin S. B., Kapadia R. Independent tuning of work function and field enhancement factor in hybrid lanthanum hexaboride-graphene-silicon field emitters // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2017. Vol. 35, N. 6. P. 062202.
24. Jin F., Beaver A. High thermionic emission from barium strontium oxide functionalized carbon nanotubes thin film surface // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 110, N. 21. P. 213109.
25. Sreekanth M., Ghosh S., Biswas P., Kumar S., Srivastava P. Improved field emission from indium decorated multi-walled carbon nanotubes // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 383. P. 84–89.
26. Tang H., Liu R., Huang W., Zhu W., Qian W., Dong C. Field emission of multi-walled carbon nanotubes from Pt-assisted chemical vapor deposition // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, N. 3. P. 575.
27. Jin F., Liu Y., Day C. M. Barium strontium oxide coated carbon nanotubes as field emitters // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90, N. 14. P. 143114.
28. Mwafy E. A., Mostafa A. M. Multi walled carbon nanotube decorated cadmium oxide nanoparticles via pulsed laser ablation in liquid media // *Opt. Laser Technol.* 2019. Vol. 111. P. 249–254.
29. Nasraoui S., Al-Hamry A., Teixeira P. R., Ameur S., Paterno L. G., Ali M. B., Kanoun O. Electrochemical sensor for nitrite detection in water samples using flexible laser-induced graphene electrodes functionalized by CNT decorated by Au nanoparticles // *J. Electroanal. Chem.* 2021. Vol. 880. P. 114893.
30. Gerasimenko A. Y., Zhurbina N. N., Cherepanova N. G., Semak A. E., Zar V. V., Fedorova Y. O., Eganova E. M., Pavlov A. A., Telyshev D. V., Selishchev S. V., Glukhova O. E. Frame coating of single-walled carbon nanotubes in collagen on pet fibers for artificial joint ligaments // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. Vol. 21, N. 17. P. 6163.

31. Ichkitidze L. P., Gerasimenko A. Y., Podgaetsky V. M., Selishchev S. V., Dudin A. A., Pavlov A. A. Electrical conductivity of the nanocomposite layers for use in biomedical systems // Mater. Phys. Mech. 2018. Vol. 37, N. 2. P. 140–145.

32. Gerasimenko A. Y., Kuksin A. V., Shaman Y. P., Kitsyuk E. P., Fedorova Y. O., Sysa A. V., Pavlov A. A., Glukhova O. E. Electrically conductive networks from hybrids of carbon nanotubes and graphene created by laser radiation // Nanomaterials. 2021. Vol. 11, N. 8. P. 1875.

33. Gerasimenko A. Y., Kuksin A. V., Shaman Y. P., Kitsyuk E. P., Fedorova Y. O., Murashko D. T., Shamanaev A. A., Eganova E. M., Sysa A. V., Savelyev M. S., Telyshev D. V., Pavlov A. A., Glukhova O. E. Hybrid carbon nanotubes—graphene nanostructures: modeling, formation, characterization // Nanomaterials. 2022. Vol. 12, N. 16. P. 2812.

34. The SIESTA group [Электронный ресурс]. Режим доступа: departments.icmab.es/leem/siesta/ (дата обращения: 21.09.2023). Загл. с экрана. Яз. англ.

35. Simune Atomistics [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.simuneatomistics.com (дата обращения: 21.09.2023). Загл. с экрана. Яз. англ.

36. Baldereschi A., Baroni S., Resta R. Band offsets in lattice-matched heterojunctions: a model and first-principles calculations for GaAs/AlAs // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61, N. 6. P. 734.

37. Labunov V. A., Tabulina L. V., Komissarov I. V., Grapov D. V., Prudnikova E. L., Shaman Y. P., Basaev S. A., Pavlov A. A. Features of the reduction of graphene from graphene oxide // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91. P. 1088–1092.

38. Zhang G., Glukhova O. E. New automatic method for generating atomistic models of multi-branched and arbitrary-shaped seamless junctions of carbon nanostructures // Comput. Mater. Sci. 2020. Vol. 184. P. 109943.

39. Shunaev V. V., Glukhova O. E. Pillared graphene structures supported by vertically aligned carbon nanotubes as the potential recognition element for DNA biosensors // Materials. 2020. Vol. 13, N. 22. P. 5219.

40. Gerasimenko A. Y., Kitsyuk E. P., Kuksin A. V., Ryazanov R. M., Savitskiy A. I., Savelyev M. S., Pavlov A. A. Influence of laser structuring and barium nitrate treatment on morphology and electrophysical characteristics of vertically aligned carbon nanotube arrays // Diam. Relat. Mater. 2019. Vol. 96. P. 104–111.

41. Bardwell C. J., Bickley R. I., Poulston S., Twigg M. V. Thermal decomposition of bulk and supported barium nitrate // Thermochemica Acta. 2015. Vol. 613. P. 94–99.

O. E. Glukhova^{1,2}, Head of Chair, e-mail: oeglukhova@yandex.ru,
M. M. Slepchenkov¹, Associate Professor, e-mail: slepchenkovm@mail.ru,
E. P. Kitsyuk³, Head of Research Laboratory, e-mail: kitsyuk.e@gmail.com,
Yu. P. Shaman^{3,4}, Senior Researcher, e-mail: yu.shaman@tcen.ru,
A. Yu. Gerasimenko^{2,5}, Head of the Laboratory, e-mail: gerasimenko@bms.zone

¹ Institute of Physics, Saratov State University, Saratov, 410012, Russia

² Institute for Bionic Technologies and Engineering, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, 119991, Russia

³ Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", Moscow, 124498, Russia

⁴ Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia

⁵ Institute of Biomedical Systems, National Research University MIET, Moscow, 124498, Russia

Corresponding author:

Glukhova Olga E., Head of Chair, Institute of Physics, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation, e-mail: oeglukhova@yandex.ru

Functionalization of Graphene-Nanotube Nanostructures by BaO Nanoparticles for Devices with Field Electron Emission

Received on September 29, 2023

Accepted on October 09, 2023

A technology has been developed for the functionalization of hybrid nanostructures (HNS) from reduced graphene oxide (rGO) and single-walled carbon nanotubes with BaO nanoparticles. Quantum methods have been used to numerically establish patterns of reduction in the work function of the HNS. It is established that the emission current of functionalized HNSs increases by more than 40 times compared to non-functionalized samples. Such HNS can be promising for devices with a current density of at least 2 A/cm².

Keywords: field emission electronics, carbon nanotubes, graphene, BaO nanoparticles, laser welding

For citation:

Glukhova O. E., Slepchenkov M. M., Kitsyuk E. P., Shaman Y. P., Gerasimenko A. Yu. Functionalization of Graphene-Nanotube Nanostructures by BaO Nanoparticles for Devices with Field Electron Emission, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2023, vol. 25, no. 6, pp. 266–274.

DOI: 10.17587/nmst.25.266-274

References

1. Jeong J. W., Kim J. W., Kang J. T., Cho, S., Ahn S., Song Y. H. A vacuum-sealed compact x-ray tube based on focused carbon nanotube field-emission electrons, *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, no. 8, pp. 085201.
2. Yue G. Z., Qiu Q., Gao B., Cheng Y., Zhang J., Shimoda H., Chang S., Lu J. P., Zhou O. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81, no. 2, pp. 355–357.
3. Du P., Huang X., Yu J. S. Facile synthesis of bifunctional Eu³⁺-activated NaBiF₄ red-emitting nanoparticles for simultaneous white light-emitting diodes and field emission displays, *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 337, pp. 91–100.
4. Riyajuddin S., Kumar S., Soni K., Gaur S. P., Badhwar D., Ghosh K. Study of field emission properties of pure graphene-CNT heterostructures connected via seamless interface, *Nanotechnology*, 2019, vol. 30, no. 38, pp. 385702.
5. Brodusch N., Demers H., Gellé A., Moores A., Gauvin R. Electron energy-loss spectroscopy (EELS) with a cold-field emission scanning electron microscope at low accelerating voltage in transmission mode, *Ultramicroscopy*, 2019, vol. 203, pp. 21–36.
6. Zheng Y., Cosgrove D. J., Ning G. High-resolution field emission scanning electron microscopy (FESEM) imaging of cellulose microfibril organization in plant primary cell walls, *Microsc. Microanal.*, 2017, vol. 23, no. 5, pp. 1048–1054.
7. Shaposhnikov S. S. Issledovanie avtoemissionnykh svoystv mnogojemitternykh katodov iz uglerodnykh nanotrubok, *Nano- i mikro-sistemnaya tekhnika*, 2022, vol. 24, no. 6, pp. 279–282 (in Russian).
8. Dwivedi N., Dhand C., Carey J. D., Anderson E. C., Kumar R., Srivastava A. K., Malik H. K., Saifullah M. S. M., Kumar S., Lakshminarayanan R., Ramakrishna S., Bhatia C. S., Danner A. The rise of carbon materials for field emission, *J. Mater. Chem. C*, 2021, vol. 9, no. 8, pp. 2620–2659.
9. Giubileo F., Di Bartolomeo A., Iemmo L., Luongo G., Urban F. Field emission from carbon nanostructures, *Appl. Sci.*, 2018, vol. 8, no. 4, pp. 526.
10. Gao Y., Okada S. Field induced electron emission from graphene nanostructures, *Nano Express*, 2022, Vol. 3, no. 3, pp. 034001.
11. Ji Q., Wang B., Zheng Y., Zeng F., Lu B. Field emission performance of bulk graphene, *Diam. Relat. Mater.*, 2022, vol. 124, pp. 108940.
12. Lee D. H., Lee J. A., Lee W. J., Kim, S. O. Flexible field emission of nitrogen-doped carbon nanotubes/reduced graphene hybrid films, *Small*, 2011, vol. 7, no. 1, pp. 95–100.
13. Du W., Ahmed Z., Wang Q., Yu C., Feng Z., Li G., Zhang M., Zhou C., Senegor R., Yang C. Y. Structures, properties, and applications of CNT-graphene heterostructures, *2D Materials*, 2019, vol. 6, no. 4, pp. 042005.
14. Deng J. H., Zheng R. T., Yang Y. M., Zhao Y., Cheng G. A. Excellent field emission characteristics from few-layer graphene-carbon nanotube hybrids synthesized using radio frequency hydrogen plasma sputtering deposition, *Carbon*, 2012, vol. 50, no. 12, pp. 4732–4737.
15. Kaur G., Pulagara N. V., Kumar R., Lahiri I. Metal foam-carbon nanotube-reduced graphene oxide hierarchical structures for efficient field emission, *Diam. Relat. Mater.*, 2020, vol. 106, pp. 107847.
16. Nguyen D. D., Tai N. H., Chen S. Y., Chueh Y. L. Controlled growth of carbon nanotube-graphene hybrid materials for flexible and transparent conductors and electron field emitters, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 2, pp. 632–638.
17. Neto A. C., Guinea F., Peres N. M., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, vol. 81, no. 1, pp. 109.
18. Yu W., Hu H., Zhang D., Huang H., Guo T. Improved field emission properties of CuO nanowire arrays by coating of graphene oxide layers, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2016, vol. 34, no. 2, pp. 02G102.
19. Sun L., Zhou X., Lin Z., Guo T., Zhang Y., Zeng Y. Effects of ZnO quantum dots decoration on the field emission behavior of graphene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 46, pp. 31856–31862.
20. Rout C. S., Joshi P. D., Kashid R. V., Joag D. S., More M. A., Simbeck A. J., Washington M., Nayak S. K., Late D. J. Enhanced field emission properties of doped graphene nanosheets with layered SnS₂, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, no. 4, pp. 043109.
21. Baghayeri M., Amiri A., Farhadi S. Development of non-enzymatic glucose sensor based on efficient loading Ag nanoparticles on functionalized carbon nanotubes, *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, vol. 225, pp. 354–362.
22. Karimi-Maleh H., Cellat K., Arkan K., Savk A., Karimi F., Sen F. Palladium-Nickel nanoparticles decorated on Functionalized-MWCNT for high precision non-enzymatic glucose sensing, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, vol. 250, pp. 123042.
23. Rezaeifar F., Lin Q., Chen X., Mattox T. M., Garg A., Clough A., Poudel N., Blankemeier L., Sarkar D., Cronin S. B., Kapadia R. Independent tuning of work function and field enhancement factor in hybrid lanthanum hexaboride-graphene-silicon field emitters, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2017, vol. 35, no. 6, pp. 062202.
24. Jin F., Beaver A. High thermionic emission from barium strontium oxide functionalized carbon nanotubes thin film surface, *Appl. Phys. Lett.*, 2017, vol. 110, no. 21, pp. 213109.
25. Sreekanth M., Ghosh S., Biswas P., Kumar S., Srivastava P. Improved field emission from indium decorated multi-walled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, vol. 383, pp. 84–89.
26. Tang H., Liu R., Huang W., Zhu W., Qian W., Dong C. Field emission of multi-walled carbon nanotubes from Pt-assisted chemical vapor deposition, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 3, pp. 575.
27. Jin F., Liu Y., Day C. M. Barium strontium oxide coated carbon nanotubes as field emitters, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 90, no. 14, pp. 143114.
28. Mwafy E. A., Mostafa A. M. Multi walled carbon nanotube decorated cadmium oxide nanoparticles via pulsed laser ablation in liquid media, *Opt. Laser Technol.*, 2019, vol. 111, pp. 249–254.
29. Nasraoui S., Al-Hamry A., Teixeira P. R., Ameur S., Paterno L. G., Ali M. B., Kanoun O. Electrochemical sensor for nitrite detection in water samples using flexible laser-induced graphene electrodes functionalized by CNT decorated by Au nanoparticles, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 880, pp. 114893.
30. Gerasimenko A. Y., Zhurbina N. N., Cherepanova N. G., Semak A. E., Zar V. V., Fedorova Y. O., Eganova E. M., Pavlov A. A., Telyshev D. V., Selishchev S. V., Glukhova O. E. Frame coating of single-walled carbon nanotubes in collagen on pet fibers for artificial joint ligaments, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, vol. 21, no. 17, pp. 6163.
31. Ichkitidze L. P., Gerasimenko A. Y., Podgaetsky V. M., Selishchev S. V., Dudin A. A., Pavlov A. A. Electrical conductivity of the nanocomposite layers for use in biomedical systems, *Mater. Phys. Mech.*, 2018, vol. 37, no. 2, pp. 140–145.
32. Gerasimenko A. Y., Kuksin A. V., Shaman Y. P., Kitsyuk E. P., Fedorova Y. O., Sysa A. V., Pavlov A. A., Glukhova O. E. Electrically conductive networks from hybrids of carbon nanotubes and graphene created by laser radiation, *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, no. 8, pp. 1875.
33. Gerasimenko A. Y., Kuksin A. V., Shaman Y. P., Kitsyuk E. P., Fedorova Y. O., Murashko D. T., Shamanaev A. A., Eganova E. M., Sysa A. V., Savelyev M. S., Telyshev D. V., Pavlov A. A., Glukhova O. E. Hybrid carbon nanotubes-graphene nanostructures: modeling, formation, characterization, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 16, pp. 2812.
34. The SIESTA group. URL: departments.icmab.es/leem/siesta/ (date of access: 21.09.2023).
35. Simune Atomistics. URL: <https://www.simuneatomistics.com> (date of access: 21.09.2023).
36. Baldereschi A., Baroni S., Resta R. Band offsets in lattice-matched heterojunctions: a model and first-principles calculations for GaAs/AlAs, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, vol. 61, no. 6, pp. 734.
37. Labunov V. A., Tabulina L. V., Komissarov I. V., Grapov D. V., Prudnikova E. L., Shaman Y. P., Basaev S. A., Pavlov A. A. Features of the reduction of graphene from graphene oxide, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, vol. 91, pp. 1088–1092.
38. Zhang G., Glukhova O. E. New automatic method for generating atomistic models of multi-branched and arbitrary-shaped seamless junctions of carbon nanostructures, *Comput. Mater. Sci.*, 2020, vol. 184, pp. 109943.
39. Shunaev V. V., Glukhova O. E. Pillared graphene structures supported by vertically aligned carbon nanotubes as the potential recognition element for DNA biosensors, *Materials*, 2020, vol. 13, no. 22, pp. 5219.
40. Gerasimenko A. Y., Kitsyuk E. P., Kuksin A. V., Ryazanov R. M., Savitskiy A. I., Savelyev M. S., Pavlov A. A. Influence of laser structuring and barium nitrate treatment on morphology and electrophysical characteristics of vertically aligned carbon nanotube arrays, *Diam. Relat. Mater.*, 2019, vol. 96, pp. 104–111.
41. Bardwell C. J., Bickley R. I., Poulston S., Twigg M. V. Thermal decomposition of bulk and supported barium nitrate, *Thermochimica Acta*, 2015, vol. 613, pp. 94–99.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ MNST SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 621.315.5

DOI: 10.17587/nmst.25.275-279

А. С. Козин, студент, kozinlesha123@yandex.ru, **И. В. Сухов**, студент, suhoviwan2012@mail.ru, **К. А. Ильин**, студент, kirik327nikita99@yandex.ru, **И. А. Пронин**, д-р техн. наук, доцент, зав. каф., pronin_i90@mail.ru, **А. Н. Головяшкин**, канд. техн. наук, доцент, доцент каф., angpenza@gmail.com
ФГБОУ ВО "Пензенский государственный университет", г. Пенза

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛЕНОК ZnO:Al , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Поступила в редакцию 05.05.2023

Исследовано влияние концентрации примеси алюминия в тонких пленках оксида цинка, полученного золь-гель методом, на оптические и электрофизические параметры. Установлено, что рост концентрации примеси приводит к сокращению оптической ширины запрещенной зоны. Максимальное значение электропроводности в температурном диапазоне 20...400 °C проявляет образец с 1 ат. % алюминия.

Ключевые слова: оксид цинка, гибкая электроника, золь-гель метод, прозрачные проводящие покрытия

Введение

В настоящее время работы, направленные на разработку физико-технологических подходов получения изделий гибкой электроники, приобретают все большую актуальность. Термин "гибкая электроника" отражает конструктивно-функциональные особенности размещения элементов, комплектующих и систем коммутации, а также процессы сборки и упаковки, а именно установку элементов на гибкую пластиковую подложку, изготовленную из полиимидов, полиэфирэфиркетона или прозрачной проводящей полиэфирной пленки [1].

Пленки из прозрачных проводящих оксидов (ППО), таких как оксид индия—олова (ITO) и оксид цинка (ZnO), легированных примесями n -типа, широко применяют в плоскостельных дисплеях, органических светодиодах, датчиках изображения и солнечных элементах в качестве прозрачных электродов. В частности, пленки ZnO , легированные алюминием (ZnO:Al), считаются хорошей заменой пленкам ITO, особенно, ввиду их термической стабильности, высокого времени службы в водородной плазме и относительно недорогой стоимости [2, 3].

Применению пленок ZnO:Al на заднем контакте тонкопленочных кремниевых солнечных элементов

для увеличения отражения света уделяется особое внимание. Повышенное отражение достигается, главным образом, за счет предотвращения смешивания кремния с металлическим контактом; смешивание приводит к образованию тонкого слоя силицида, который уменьшает отражение света от металлической пленки [4]. ППО обычно применяют в тонкопленочных кремниевых солнечных элементах в качестве переднего контакта для увеличения тока короткого замыкания и эффективности преобразования, благодаря их хорошему эффекту рассеивания света. Пленки из оксида цинка с поверхностной текстурой, легированные алюминием (ZnO:Al), являются важным материалом ППО для применения в данной области [5].

В настоящей работе проведено исследование влияния концентрации алюминия в пленках оксида цинка, осажденных из золя, на структурные и электрофизические свойства.

Материалы и методы

Синтез. Синтез зольей оксида цинка проводили в соответствии с подходом, разработанным в работе [6]. На первом этапе 10 г дигидрата ацетата цинка $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смешивали с 20 мл 2-метоксиэтанола $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и 3,2 мл 2-аминоэтанола

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ в круглодонной колбе и перемешивали в течение 15 мин с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре (25 °С). На втором этапе раствор был разлит по трем колбам в равных пропорциях, в которые были добавлены навески нитрида алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для достижения соотношения Al/Zn в золях 1, 2 и 3 ат. %. На третьем этапе растворы созревали в течение 60 мин при температуре 60 °С. Далее полученный золь созревал в течение 24 ч при комнатной температуре. На следующем этапе золь наносили на ситалловые подложки методом погружения с последующей сушкой в течение 1 ч при 90 °С. Далее образцы были помещены в муфельную печь, разогретую до 550 °С, где они отжигались в течение 1 ч.

Методы исследования. Структура поверхности образцов и состав были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 SBH (TESCAN, Чехия) в режиме отраженных электронов, оборудованного приставкой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Поверхностное электрическое сопротивление образцов было измерено с помощью цифрового мегаомметра Е6-32. Электроды формировали токопроводящим клеем "Контактол" на серебряной основе и располагали на противоположных сторонах квадрата размером 5×5 мм.

Спектр оптического пропускания образцов был измерен на спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург) в диапазоне длин волн 200...1100 нм.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии всех синтезированных образцов, полученные методом растровой электронной микроскопии.

Видно, что все образцы представлены ветвями, среднее расстояние между которыми возрастает с

Результаты расчета параметров образцов

Образцы	Al/Zn , ат. %	ΔE_g , эВ	E_1 , эВ	E_2 , эВ
ZnO	0	3,23	0,073	0,36
ZnO:0,01Al	0,88	3,22	0,053	0,47
ZnO:0,02Al	1,74	3,21	0,037	0,41
ZnO:0,03Al	3.26	3,17	0,034	0,35

ростом концентрации примеси. Результат энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показывает (см. таблицу), что содержание алюминия в пленках близко по значению к его содержанию в исходном золе.

Рост расстояния между ветвями, по-видимому, может быть связан с отсутствием в образцах ZnO:0,02Al и ZnO:0,03Al ветвей малых размеров, что приводит к укрупнению сетки. В целом, эволюция подобных структур на основе оксида цинка рассмотрена ранее [7] и не является предметом обсуждения данной работы.

На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения всех полученных образцов, а также пленок чистого ZnO, в координатах Тауца. Построение прямой, продолжающей линейной участок графика до пересечения с осью абсцисс, дает оптическую ширину запрещенной зоны ΔE_g . Значения ΔE_g также представлены в таблице.

Проанализируем полученные результаты. Оптическая ширина запрещенной зоны образца чистого ZnO составляет 3,23 эВ, что близко к значению монокристаллических образцов. Введение алюминия в матрицу оксида цинка во всех исследованных концентрациях приводит к уменьшению значения ΔE_g , причем с ростом концентрации происходит монотонное ее снижение. Вероятно это связано с формированием донорных примесных уровней, перекрывающихся с зонной проводимостью полупроводника. Рост концентрации катионов алюминия приводит к

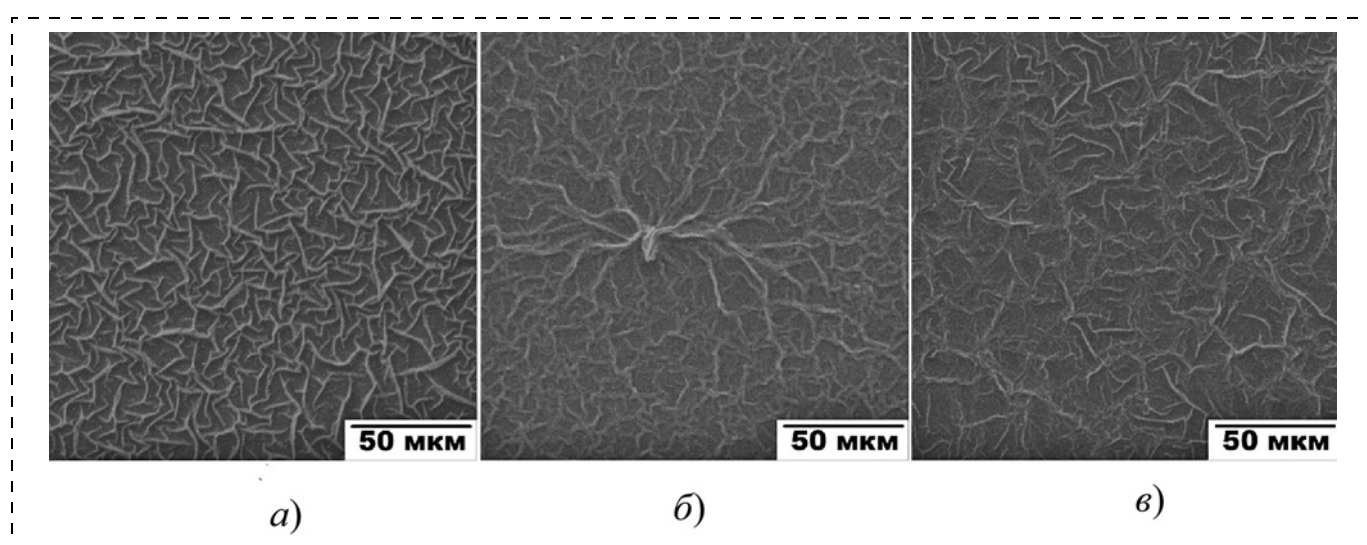


Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученные методом растровой электронной микроскопии:

a — 1 ат. % Al; *б* — 2 ат. % Al; *в* — 3 ат. % Al

уширению примесной подзоны и, соответственно, к сужению запрещенной зоны.

Второй механизм уменьшения ΔE_g может быть связан с формированием большого количества собственных точечных дефектов, образующих энергетические уровни в запрещенной зоне. Например, при образовании твердого раствора замещения в оксиде цинка происходит вытеснение катионов Zn^{2+} в междоузлия и формирование соответствующего дефекта Zn_i . Хорошо известно, что данный тип дефектов является мелким донором со значением энергии ионизации $\sim 30...50$ мэВ [8]. Рост концентрации соответствующих центров может привести к уменьшению ширины запрещенной зоны.

На рис. 3 представлена температурная зависимость поверхностной электропроводности образцов σ в диапазоне температур $20...400$ °С в координатах $\lg(\sigma) - 1/T$. На основе количественных данных, соответствующих участку возрастания электропроводности (в представленных координатах этот рост происходит справа налево), можно выделить два температурных интервала, соответствующих двум энергиям активации E_1 и E_2 (см. таблицу).

Первый низкотемпературный участок с энергией, находящейся в диапазоне $35...75$ мэВ, вероятно, связан с ионизацией собственных точечных электрически активных дефектов, а именно междоузельного цинка Zn_i . Данный тип дефектов присутствует также и в немодифицированных пленках ZnO. С ростом концентрации вытесняющей примеси алюминия, его количество будет возрастать, при этом наблюдается монотонное уменьшение энергии ионизации, что свидетельствует об уширении примесной зоны, сформированной этим типом дефектов.

Второй высокотемпературный участок роста электропроводности с энергией активации $\sim 0,35...0,45$ эВ, по разным данным, может быть связан как с ионизацией примесных уровней алюминия, расположенных в запрещенной зоне ZnO, так и с точечными дефектами, например вакансиями в подрешетке кислорода. В целом, с ростом концентрации примеси алюминия в пленках не наблюдается монотонного изменения энергии ионизации этого уровня, что может быть вызвано комбинацией различных примесей и дефектов, вносящих вклад в ее существование, а также сложными физико-химическими процессами, происходящими при нагреве образца.

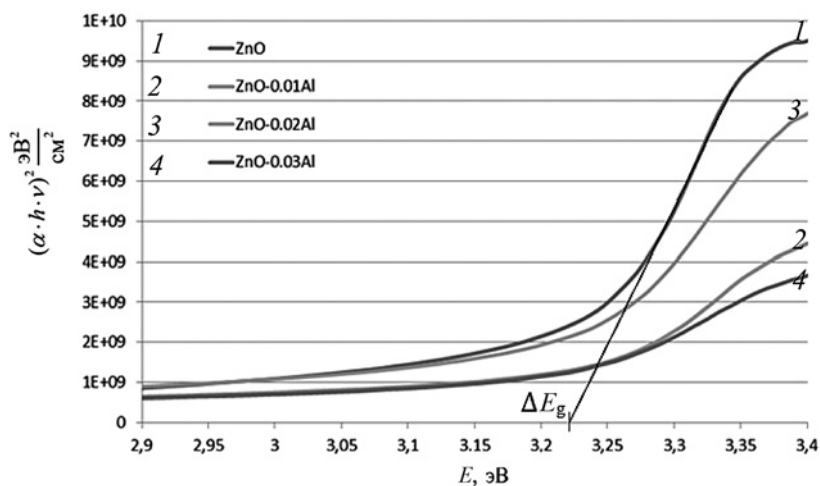


Рис. 2. Спектры поглощения образцов в координатах Тауца

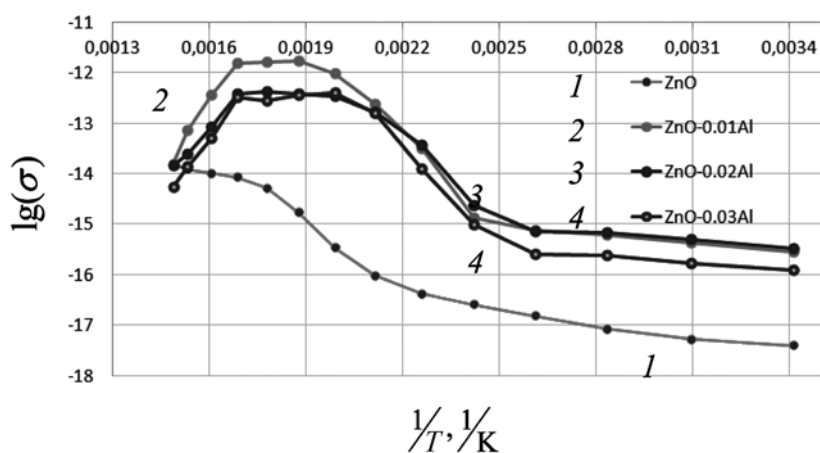


Рис. 3. Зависимость проводимости от температуры

В целом, анализ влияния введения примеси алюминия в концентрации $1...3$ ат. % показывает рост электропроводности на два порядка. Наивысшую электропроводность во всем исследуемом температурном диапазоне имеет образец ZnO-0,01Al, дальнейший рост концентрации легирующей примеси до 2 и 3 ат. % приводит к уменьшению электропроводности, что, вероятно, связано с увеличением степени аморфности материала, а также повышением его дефектности. Следует также отметить, что истощение низкоэнергетической примеси происходит при температуре ~ 130 °С для всех модифицированных пленок оксида цинка, а истощение высокоэнергетической примеси, происходит при ~ 250 °С для всех модифицированных пленок оксида цинка. В случае нелегированного образца истощение низкоэнергетического уровня происходит уже при более высокой температуре (~ 200 °С), истощение же высокоэнергетического уровня — при 400 °С.

Заключение

В настоящей работе исследовано влияние введения алюминия в концентрациях 1...3 ат. % в полупроводниковые наноструктурированные пленки оксида цинка, полученные золь-гель методом. По результатам растровой электронной микроскопии было установлено, что все образцы имеют ветвистую структуру, при этом имеется тенденция к укрупнению ветвей с ростом концентрации модификатора. Исследования оптических спектров пропускания показали, что образцы прозрачны в видимом диапазоне излучения. Расчет оптической ширины запрещенной зоны показал рост аморфизации материала, который связан с формированием примесных уровней, образованных катионами алюминия, перекрывающихся с зоной проводимости, а также с увеличением концентрации собственных точечных электрически активных дефектов.

Анализ результатов зависимости электропроводности от температуры показал полупроводниковый ее характер и наличие двух областей со следующими энергиями активации: первая область — низкотемпературный участок с малой энергией, находящейся в диапазоне 35...75 мэВ; вторая область — высокотемпературный участок с энергией в диапазоне 0,35...0,45 эВ. Низкую энергию активации мы связываем с донорными уровнями дефектов междоузельного цинка Zn_i . При этом с ростом концентрации алюминия значение энергии активации этого уровня сокращается, что связано с замещением атомов цинка алюминием и их вытеснением в междоузлие.

Анализ значения электропроводности исследуемых пленок в диапазоне 20...400 °С показывает мак-

симальное ее значение при концентрации легирующей примеси в 1 ат. %. Таким образом, этот состав является оптимальным с точки зрения получения прозрачных проводящих пленок.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00844, <https://rscf.ru/project/23-29-00844/>.

Список литературы

1. Gates B. D. Flexible electronics // Science. 2009. Vol. 323. № 5921. P. 1566—1567.
2. Berginski M., Hüpkes J., Reetz W. et al. Recent development on surface-textured ZnO: Al films prepared by sputtering for thin-film solar cell application // Thin solid films. 2008. Vol. 516. № 17. P. 5836—5841.
3. Wen R., Wang L., Wang X., et al. Influence of substrate temperature on mechanical, optical and electrical properties of ZnO: Al films // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 508. N. 2. P. 370—374.
4. Dagamseh A. M. K., Vet B., Tichelaar F. D. et al. ZnO: Al films prepared by rf magnetron sputtering applied as back reflectors in thin-film silicon solar cells // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. N. 21. P. 7844—7850.
5. Zhu H., Hüpkes J., Bunte E., & Huang S. M. Study of ZnO: Al films for silicon thin film solar cells // Applied surface science. 2012. Vol. 261. P. 268—275.
6. Pronin I. A., Averin I. A., Yakushova N. D., Dimitrov D. T., Krasteva L. K., Papazova K. I., Chanachev A. S., Bojinova A. S., Georgieva A. T., Moshnikov V. A. // Sensor Actuat. A-Phys. 2014. Vol. 206. P. 88—96. DOI: 10.1016/j.sna.2013.11.035
7. Pronin I. A., Averin I. A., Kaneva N. V., Bozhinova A. S., Papazova K. I., Dimitrov D. Ts., Moshnikov V. A. Photocatalytic oxidation of pharmaceuticals on thin nanostructured zinc oxide films // Kinetics and Catalysis. 2014. Vol. 55. N. 2. P. 167—171.
8. Selim F. A., Weber M. H., Solodovnikov D., Lynn K. G. Nature of native defects in ZnO // Physical review letters. 2007. Vol. 99 (8). 085502.

A. S. Kozin, Student, kozinlesha123@yandex.ru, I. V. Sukhov, Student, suhoviwan2012@mail.ru, K. A. Ilyin, Student, kirik327nikita99@yandex.ru, I. A. Pronin, D. Sc., Associate Professor, Head of the Department, pronin_i90@mail.ru, A. N. Golovyashkin, Ph. D., Associate Professor, Associate Professor of the Department, angpenza@gmail.com, Penza State University, Penza, 440026, Russian Federation

Corresponding author:

Pronin Igor A., D. Sc., Associate Professor, Head of the Department, Penza State University, Penza, 440026, Russian Federation, e-mail:pronin_i90@mail.ru

Investigation of Structural Electrophysical Parameters of ZnO al Films for Electronics

Received on May 05, 2023

Accepted on June 19, 2023

In this paper, the effect of the introduction of aluminum in concentrations 1—3 at was investigated. % in semiconductor nanostructured zinc oxide films obtained by sol-gel method. Based on the results of scanning electron microscopy, it was found that all samples have a branched structure, while there is a tendency for the branches to enlarge with an increase in the concentration of the modifier. Studies of optical transmission spectra have shown that the samples are transparent in the visible radiation range; the calculation of the optical band gap showed an increase in the amorphization of the material, which we associate with the formation of impurity levels formed by aluminum cations overlapping with the band conductivity, as well as an increase in the concentration of intrinsic point electrically active defects.

Analysis of the results of the dependence of electrical conductivity on temperature showed its semiconductor nature and the presence of two regions with the following activation energies: the first region is a low-temperature region with low energy in the range of 35–75 meV; the second region is a high-temperature region with energy in the range of 0.35–0.45 eV. We associate the low activation energy with donor levels of interstitial zinc Znⁱ defects. At the same time, with an increase in the concentration of aluminum, the value of the activation energy of this level decreases, which is associated with the substitution of zinc atoms with aluminum and their displacement into the internode.

The analysis of the electrical conductivity of the studied films in the range of 20...400 °C shows its maximum value at the concentration of the alloying impurity in 1 at. %. Thus, this composition is optimal from the point of view of obtaining transparent conductive films.

Keywords: zinc oxide, flexible electronics, sol-gel method, transparent conductive coatings

For citation:

Kozin A. S., Sukhov I. V., Ilyin K. A., Pronin I. A., Golovyashkin A. N. Investigation of Structural Electrophysical Parameters of ZnO Al Films for Electronics, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2023, vol. 25, no. 6, pp. 275–279.

DOI: 10.17587/nmst.25.275-279

References

1. Gates B. D. Flexible electronics, *Science*, 2009, vol. 323, no. 5921, pp. 1566–1567.
2. Berginski M., Hüpfes J., Reetz W. et al. Recent development on surface-textured ZnO: Al films prepared by sputtering for thin-film solar cell application, *Thin solid films*, 2008, vol. 516, no. 17, pp. 5836–5841.
3. Wen R., Wang L., Wang X. et al. Influence of substrate temperature on mechanical, optical and electrical properties of ZnO: Al films, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 508, no. 2, pp. 370–374.
4. Dagamsch A. M. K., Bet B., Tichelciar F. D. et al. ZnO: Al films prepared by rf magnetron sputtering applied as back reflectors

in thin-film silicon solar cells, *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, no. 21, pp. 7844–7850.

5. Zhu H. et al. Study of ZnO: Al films for silicon thin film solar cells, *Applied surface science*, 2012, vol. 261, pp. 268–275.

6. Pronin I. A., Averin I. A., Yakushova N. D., Dimitrov D. T., Krasteva L. K., Papazova K. I., Chanachev A. S., Bojinova A. S., Georgieva A. T., Moshnikov V. A. *Sensor Actuat. A-Phys.*, 2014, vol. 206, pp. 88–96. DOI: 10.1016/j.sna.2013.11.035

7. Pronin I. A., Averin I. A., Kaneva N. V., Bozhinova A. S., Papazova K. I., Dimitrov D. Ts., Moshnikov V. A. Photocatalytic oxidation of pharmaceuticals on thin nanostructured zinc oxide films, *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol. 55, no. 2, pp. 167–171.

8. Selim, F. A., Weber M. H., Solodovnikov D., & Lynn K. G. Nature of native defects in ZnO, *Physical review letters*, 2007, vol. 99 (8), 085502.

УДК [539.211:546.28]:62-405.8

DOI: 10.17587/nmst.25.279-287

О. В. Воловликова, канд. техн. наук, доц.,

Г. О. Силаков, соискатель, e-mail: mr.komrad-13@ya.ru,

П. И. Лазаренко, канд. техн. наук, доц., С. А. Гаврилов, д-р техн. наук, проф.

Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", 124498, Москва, Зеленоград, Российская Федерация

ВЛИЯНИЕ pH И ТЕМПЕРАТУРЫ ЭТАНОЛА НА ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НА СТРУКТУРАХ por-Si/Pd

Поступила в редакцию 08.06.2023

Представлены результаты исследования электроокисления этанола на структурах por-Si/Pd, сформированных металл-стимулированным травлением. Акцент сделан на влияние внешних факторов, таких как температура, pH раствора этанола и внешнее излучение в видимом и УФ диапазоне на каталитическую активность структуры. Представлен эмпирический механизм электроокисления этанола на структуре por-Si/Pd при дополнительном внешнем освещении.

Ключевые слова: пористый кремний, металл-стимулированное травление, электроокисление этанола, pH, внешнее излучение, плотность тока, механизм реакции

Введение

В последние годы повышенный интерес наблюдается к пористому кремнию por-Si , в связи с его широким применением, в частности, в сенсорики [1, 2], в альтернативной энергетике в качестве протонно-обменной мембраны для микротопливных ячеек [3–5], в бета-вольтаике [6], медицине [7] и других областях [8, 9]. Благодаря высокой удельной поверхности структур различного масштаба (от нано- до микро-) пористый кремний обладает высокой чувствительностью к парам этанола [10], а также имеет высокую каталитическую активность к электроокислению этанола (ЭОЭ) за счет высокой плотности центров активации локальных реакций электроокисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Этанол является привлекательным альтернативным топливом, поскольку он нетоксичен, является богатым источником водорода с большой отрицательной свободной энергией и кинетикой реакции, возобновляем, экологически безопасен [11].

Внедрение в полупроводниковую матрицу металлических наночастиц приводит к усилению каталитических свойств пористой структуры за счет синергетического эффекта обоих компонентов в суммарный ток [12]. Функционализация por-Si металлическими частицами может быть осуществлена с помощью физических или жидкостных химических методов осаждения металла в матрицу [13, 14]. Перспективным методом формирования пористого кремния, функционализированного частицами металлов, является металл-стимулированное химическое травление (metal Assisted Chemical Etching, MACE) с благородными металлами (Ag, Au, Pd). В этом случае наночастицы металла выступают в роли катода по отношению к кремниевой подложке [15], а также остаются на стенках и дне пор [16]. Данный метод позволяет формировать кремниевые структуры с широким спектром геометрических параметров (нити, мезо- и макропористый кремний) [17], а также одновременно обрабатывать большое число пластин.

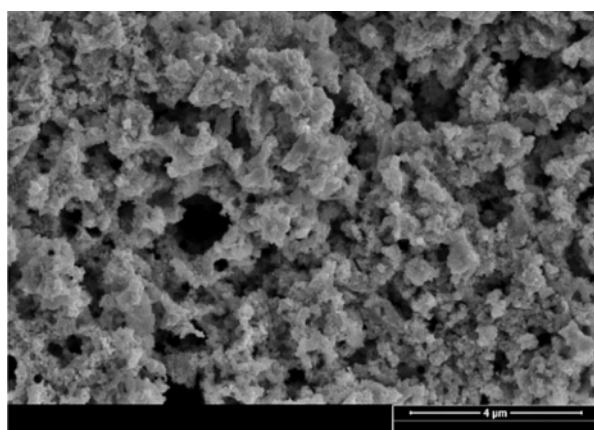
На эффективность процесса ЭОЭ оказывает влияние множество факторов, таких как состав [17, 18], морфология катализатора [19, 20], концентрация [21–23] и температура этанола [19, 24], освещенность поверхности в процессе электроокисления [25–27]. В работе [28] показано влияние видимого излучения на процесс электроокисления этанола структурой $\text{Pt/ZrO}_2/\text{n-Si}$, но не описан вклад длины волны видимого излучения, а также кремний в структуре является монокристаллическим, а не пористым.

В настоящее время в литературе отсутствуют данные о влиянии pH этанола, его температуры и длины волны внешнего излучения на процесс электроокисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с использованием пористого кремния в качестве катализатора, в связи с этим данные исследования имеют научную новизну. Целью настоящей работы является исследование влияния pH раствора-топлива, температуры процесса и внешнего освещения с различной λ на эффективность процесса ЭОЭ. Результаты позволят определить оптимальный режим электроокисления этанола с использованием por-Si/Pd в качестве катализатора.

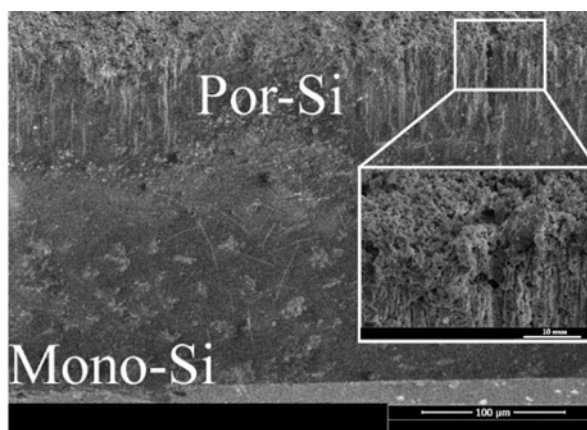
Методика эксперимента

В качестве подложки использовали кремний марки КДБ-0,01 с ориентацией поверхности (100). Предварительно обработанные в перекисно-аммиачном растворе и 40 %-ном растворе HF пластины кремния погружали в водный раствор 0,5 г/л PdCl_2 и 20 мл/л HCl на 30 мин при температуре 25 °C для нанесения сплошной пленки палладия. Пористый слой кремния формировали в растворе HF (40 %): H_2O_2 (30 %): H_2O (25/10/4 в объеме) в течение 60 мин при освещении галогеновой лампой (JCDR 50W).

Протекающие в системе por-Si/Pd /этанол токи фиксировали с помощью универсального вольтметра АКИП В7-78/1. В качестве раствора для электроокисления использовали 95 %-ный раствор этанола с pH



а)



б)

Рис. 1. РЭМ изображения пористого кремния:

а — поверхности; б — бокового склоа

в диапазоне 1,5...5. Этанол доводили до заданного значения pH добавлением H_2SO_4 . Исследования проводили при термостатировании при 25, 50 и 75 °C с использованием погружного термостата Lauda Alpha A6. Заряд Q_{EC} , прошедший через систему пор-Si/Pd/этанол рассчитывали как определенный интеграл соответствующей области хроноамперометрической кривой за 1000 с процесса. Длина волны излучения составляла 310, 450, 530 и 650 нм. Мощность диодов — 0,1 Вт. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью ПО "Origin 8".

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности и скола пористого кремния, сформированного в течение 60 мин.

Толщина пористого слоя составляет 100 мкм. Механизм формирования пористого кремния Pd-стимулированным травлением описан в предыдущей работе авторов [16].

Хроноамперометрические кривые образцов пор-Si/Pd, полученные при электроокислении этанола с различными pH и температурой раствора, приведены на рис. 2.

В диапазоне температур $T = 25...75$ °C и pH = 1,5...3 кривые $J(t)$ имеют идентичный вид, характерный для процесса электроокисления этанола. С уменьшением pH раствора с 3 до 1,5 наблюдается рост фиксированного значения тока J_{max} и J_{ss} . В диапазоне температур 25...75 °C, J_{max} растет с 380 до 850 мкА/см² для pH = 1,5, с 220 до 550 мкА/см² для pH = 2, с 110 до 370 мкА/см² для pH = 3. При pH = 4 и 5 процесс электроокисления этанола не наблюдается, в связи с чем для дальнейших исследований рассматриваться не будет.

Токовые зависимости можно разделить на три этапа (см. рис. 2, б). Этап I характеризуется наличием пикового значения плотности тока J_{max} , которое можно описать как скорость хемосорбции и, соответственно, как скорость дегидрирования этанола [29, 30]. Продолжительность этапа на образцах пор-Si/Pd не превышает 100 с. На этапе II происходит торможение хемосорбции и возрастает вклад окисления углеродных остатков в общую скорость процесса, в связи с чем, значение плотности тока монотонно убывает и достигает постоянного значения J_{ss} . Продолжительность этапа 700 с. Установившееся значение стационарного тока J_{ss} свидетельствует о прекращении дегидрирования этанола и окислении органических углеродных остатков. Этап III начинается с 800-й секунды после начала процесса электроокисления этанола при температурах 25 и 50 °C, с 900-й секунды при температуре 75 °C в связи с ростом концентрации дегидрированных молекул этанола и разрывами углерод-углеродных связей молекулы этанола. Такие разрывы становятся возможными вследствие термической активации и меньшего образования побочных продуктов (таких, как, CH_3CHO , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и CO) [31].

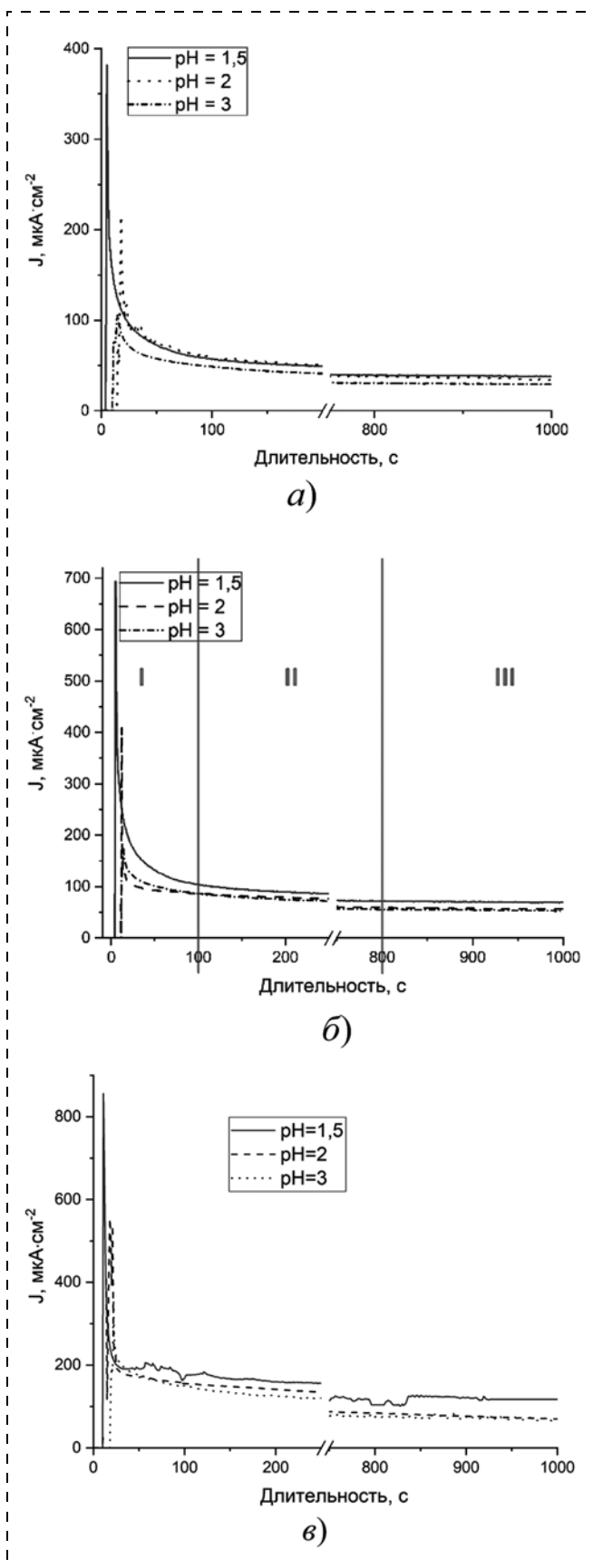


Рис. 2. Зависимости плотности токов при электроокислении этанола на структурах пор-Si/Pd при T , равной 25 (а), 50 (б) и 75 (в) °C

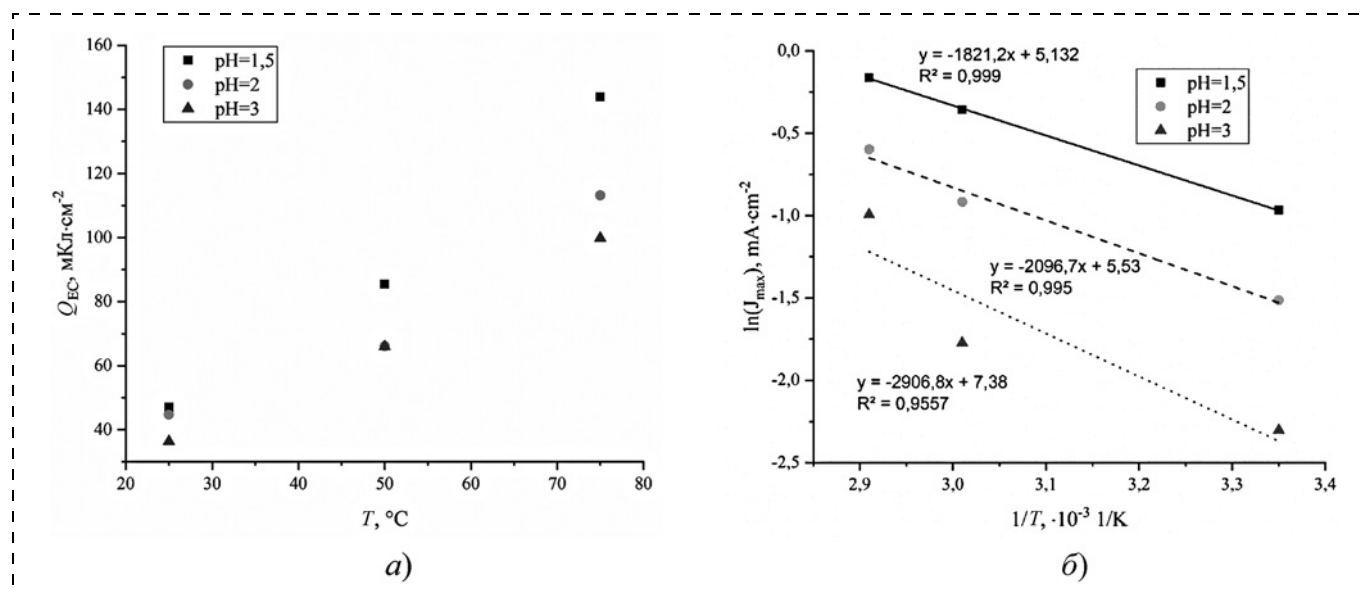


Рис. 3. Зависимость Q_{EC} от температуры раствора при pH = 1...3 (а), $\ln J_{max}$ от $1/T$ (б)

Заряд Q_{EC} , прошедший через систему за определенный период времени, является качественным показателем реакции электроокисления этанола, так как по его значению можно оценить концентрацию дегидрированных молекул C_2H_5OH , а также окисленных продуктов реакции. Значение Q_{EC} можно получить, вычислив определенный интеграл функции $J(t)$. Зависимости Q_{EC} от температуры этанола для pH = 1,5, 2 и 3 представлены на рис. 3, а.

Показано, что Q_{EC} зависит от температуры и pH раствора. Температурная зависимость обусловлена изменением константы скорости химической реакции дегидрирования этанола и окисления углеродных остатков. Влияние pH становится наиболее заметным при температурах раствора 50 и 75 °C. Так, при $T = 25$ °C и при $T = 50$ °C значение Q_{EC} при pH = 1,5 превышает Q_{EC} при pH = 3 в 1,29 раз, в то время как при $T = 75$ °C это отношение равно 1,44 раза. В работе [25] показано влияние pH раствора на адсорбцию этанола. Чем выше pH, тем ниже адсорбция C_2H_5OH , что снижает число активных центров, на которых происходит процесс электроокисления. Помимо этого, J_{max} растет при снижении pH раствора в связи с ростом его проводимости с 26,3 до 1330 мкСм/см. Влияние pH на каталитическую активность пористого кремния сложна, так как помимо указанных выше факторов на процесс электроокисления этанола влияют электростатические взаимодействия между поверхностью полупроводников, молекулами растворителя и заряженными радикалами, образующимися в процессе реакции [25].

Для понимания кинетики и механизма реакции окисления этанола при pH в диапазоне от 1,5 до 3 была рассчитана энергия активации, которую можно представить в виде:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT}, \quad (1)$$

где $k(T)$ — константа скорости реакции; A — предэкспоненциальный фактор; T — температура; R — газовая постоянная [24]; E_a — энергия активации.

Ток реакции J_{max} , полученный из хроноамперометрических кривых (см. рис. 2), является прямой мерой константы скорости реакции k и может быть использован для оценки энергии активации E_a . Линейные зависимости $\ln(J_{max})$ от $1/T$ представлены на рис. 3, б. Линейная зависимость $\ln(J_{max})(1/T)$ во всем диапазоне температур свидетельствует о том, что механизм процесса при этом pH остается одним и тем же независимо от температуры. E_a рассчитывается по наклону графика Аррениуса (наклон = $-E_a/R$). Зависимость энергии активации процесса электроокисления этанола от pH раствора представлена на рис. 4.

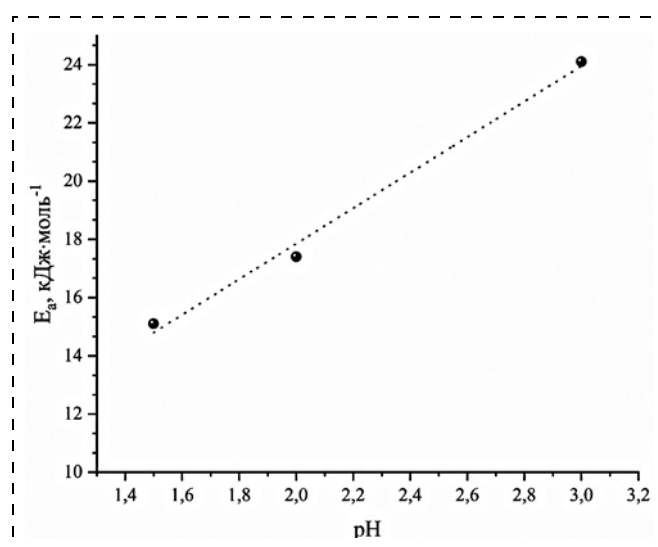


Рис. 4. Зависимость E_a от pH раствора

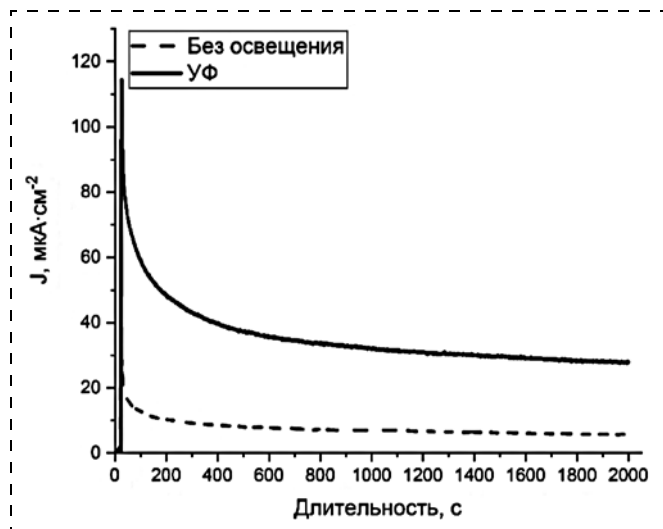


Рис. 5. $J(t)$ для образца в темноте и под УФ освещением

Значение E_a растет с 15,1 до 24,1 кДж·моль⁻¹ в зависимости от pH раствора этанола. Зависимость $E_a(\text{pH})$ в диапазоне pH от 1,5 до 3 может быть представлена уравнением $E_a = 6,1\text{pH} + 5,65$. Авторами работы [24] установлено, что значения токов при электроокислении этанола определяются адсорбцией этанола на поверхности катализатора и концентрацией ацетальдегидных продуктов, которые, в свою очередь, зависят от pH.

Каталитическая эффективность полупроводникового материала-катализатора может быть повышена за счет воздействия излучения в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазоне. На рис. 5 представлены хроноамперограммы процесса электроокисления этанола на структуре Por-Si/Pd под действием УФ излучения и в темноте. Раствор этанола имел pH = 2.

Значительный вклад в значение тока J_{max} , J_{ss} достигается воздействием длины волны $\lambda = 310$ нм (УФ излучение). В темноте заряд, проходящий через

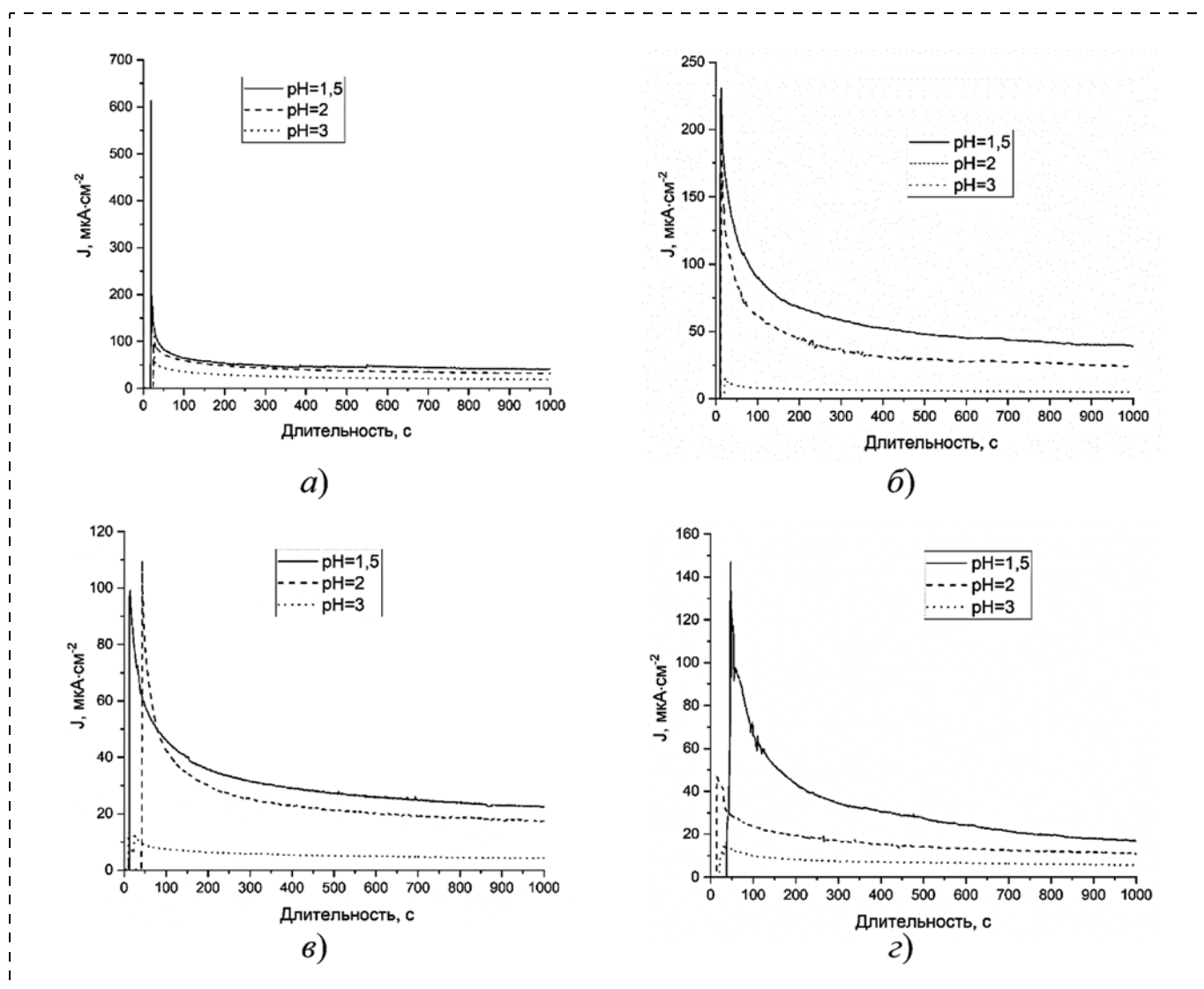


Рис. 6. Зависимости плотности тока в процессе электроокисления этанола на структуре Por-Si/Pd при освещении с $\lambda = 310$ (а), 450 (б), 530 (в) и 650 (г) нм при различном pH раствора-топлива

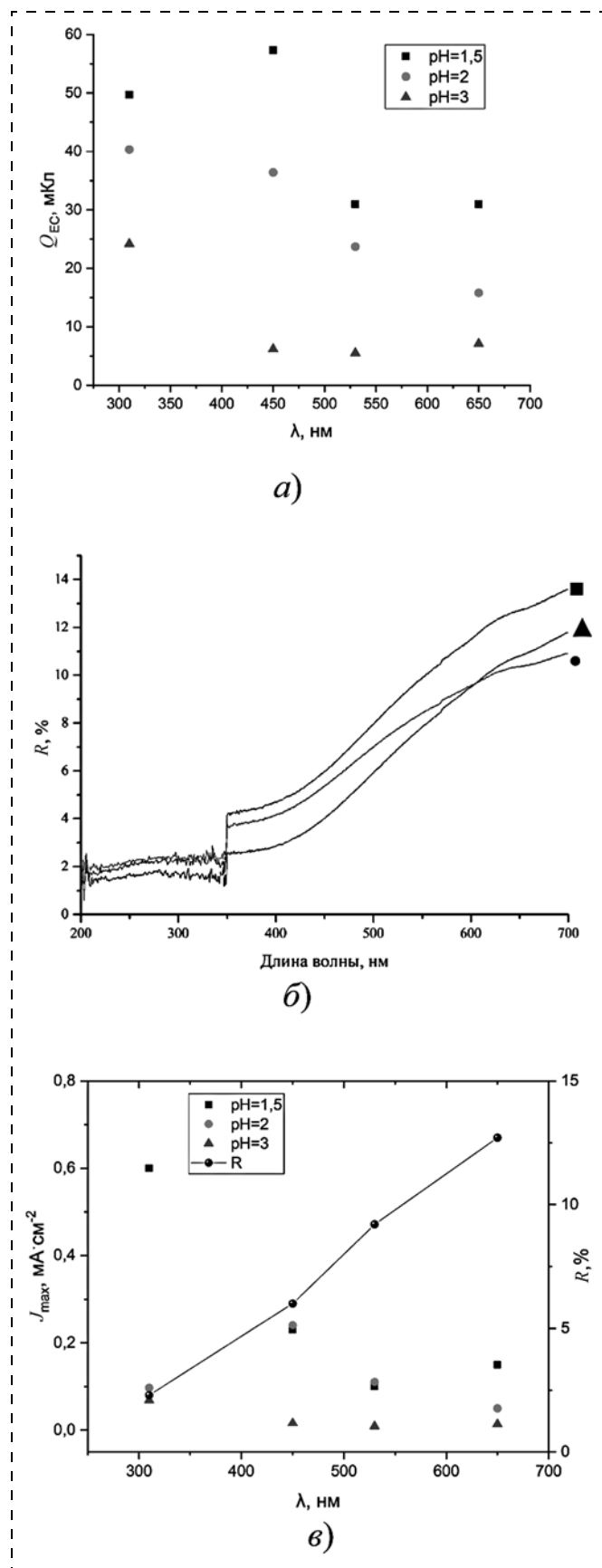


Рис. 7. Зависимость Q_{EC} от длины волны для различных pH (а), спектры отражения образца пористого кремния (б), влияние длины волны излучения на J_{max} и R (в)

систему Si/Por-Si/Pd/электролит за 2000 с, принимает значение 15 мКл, в то время как под УФ излучением — 70 мКл. Рост тока под воздействием УФ излучения свидетельствует о вкладе фотоэлектронов в значение тока, что позволяет отнести структуру por-Si/Pd к фоточувствительному материалу при электроокислении этанола.

На рис. 6 представлены зависимости $J(t)$, полученные при электроокислении этанола с pH = 1,5, 2 и 3 при комнатной температуре и при воздействии на поверхность образца излучения с длиной волны от 310 до 650 нм.

Структура por-Si/Pd активна при электроокислении этанола при воздействии излучения в видимом диапазоне, поскольку форма кривых $J(t)$ типична для данного процесса. На рис. 7, а представлены зависимости Q_{EC} от λ для различных pH раствора.

С ростом λ наблюдается уменьшение заряда Q_{EC} для всех значений pH. При длине волны 310 нм Q_{EC} принимает значения 49,7, 40 и 24 мКл для pH = 1,5, 2 и 3, соответственно, при длине волны 650 нм Q_{EC} равен 31,2, 15,79, 7,1 мКл для pH = 1,5, 2 и 3, соответственно. Для исследования оптических свойств образцов por-Si/Pd были получены их спектры отражения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (рис. 7, б). Минимальное отражение R от поверхности (1...2,5 %) наблюдается на длинах волн от 200 до 350 нм, максимальное отражение (10...14 %) — на длинах волн от 600 до 700 нм. Явное поглощение в видимой и УФ областях свидетельствует о потенциальной фотокаталитической активности пористого кремния. Зависимость активности пористого кремния от длины волны монохроматического излучения соответствует оптическому поглощению por-Si/Pd (рис. 7, в), что позволяет применять исследуемую структуру в качестве электрокатализаторов с использованием солнечного света. Схожие зависимости наблюдались в работе [26] на примере гетероструктуры g-C₃N₄/BiOI.

Значение оптического поглощения определяет скорость генерации электрон-дырочных пар в пористом кремнии при равной интенсивности излучения, поскольку $g_x = I_0 \alpha e^{-\alpha x}$, где g_x — скорость генерации носителей; I_0 — интенсивность внешнего излучения; α — коэффициент абсорбции; x — глубина, на которой происходит поглощение падающего излучения [32].

В связи с этим наибольшей каталитической активностью при электроокислении этанола будут обладать структуры por-Si/Pd при воздействии длины волны излучения 310 нм, а наименьшей активностью при длине волны 650 нм. Таким образом, на основании экспериментальных данных и известных теоретических представлений об электроокислении спиртов, механизм фотокаталитического окисления этанола можно представить в виде схемы, показанной на рис. 8 (см. третью сторону обложки).

Структура Pd/Por-Si/Si является анодом, Pt противоелектрод — катодом. Атомы кремния поглощают падающие фотоны, в связи с чем происходит генера-

ция электрон-дырочных пар в полупроводнике. Разделяясь, электроны и дырки мигрируют через кремний к границе раздела Si/этанол. На границе раздела молекула C_2H_5OH окисляется, электроны мигрируют к Pt катоду, где происходит восстановление ионов водорода. Другими продуктами реакции электроокисления этанола являются CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2O , ацетальдегид, что подтверждается результатами, опубликованными в ранних работах авторов [33].

Заключение

В работе были исследованы каталитические свойства пористого кремния, сформированного Pd-стимулированным травлением, для электроокисления этанола в диапазоне температур 25...75 °C и pH = 1,5...5, а также при воздействии длины волны в диапазоне от 310 до 650 нм. Увеличение температуры раствора этанола с 25 до 75 °C приводит к росту пикового значения хронамперограммы J_{max} с 380 до 850 мкА/см² для pH = 1,5, с 220 до 550 мкА/см² для pH = 2, с 110 до 370 мкА/см² для pH = 3, причем это влияние становится наиболее заметным при температурах раствора 50 и 75 °C. Так при $T = 25$ °C и при $T = 50$ °C значение заряда, проходящего через систему por-Si/Pd/Si/этанол, Q_{EC} при pH = 1,5 превышает Q_{EC} при pH = 3 в 1,29 раз, в то время как при $T = 75$ °C это отношение равно 1,44 раза. При pH = 4 и 5 процесс электроокисления этанола не наблюдается. Влияние температуры раствора на J_{max} и Q_{EC} обусловлено зависимостью константы скорости химической реакции от T. Влияние же pH раствора на J_{max} и Q_{EC} обусловлено снижением адсорбции этанола на поверхности пористого кремния с ростом pH, в связи с чем число активных центров, на которых происходит процесс электроокисления, снижается. Была получена линейная зависимость энергии активации процесса электроокисления от pH раствора.

Рост тока под воздействием УФ излучения свидетельствует о вкладе фотоэлектронов в значение тока, что позволяет отнести структуру por-Si/Pd к фоточувствительному материалу при электроокислении этанола. Структура por-Si/Pd активна при электроокислении этанола при воздействии излучения в видимом диапазоне. С ростом λ с 310 до 650 нм наблюдается уменьшение заряда Q_{EC} для всех значений pH. При длине волны 310 нм Q_{EC} принимает значение 49,7, 40 и 24 мКл для pH = 1,5, 2 и 3, соответственно. В то время как при длине волны 650 нм Q_{EC} равен 31,2, 15,79, 7,1 мКл для pH = 1,5, 2 и 3, соответственно. Зависимость активности пористого кремния от длины волны монохроматического излучения соответствует оптическому поглощению por-Si/Pd, что позволяет применять исследуемую структуру в качестве электрокатализаторов с использованием солнечного света.

Оптимальным режимом работы катализатора на основе пористого кремния толщиной 100 мкм является температура этанола 75 °C, pH = 1,5, длина волны падающего излучения 310 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-32-90193_Аспиранты) и в рамках государственного задания 2023—2025 гг. соглашение FSMR-2023-0003.

Список литературы

1. Al-Hardan N., Hamid M. A., Naser A. M. et al. High Sensitivity pH Sensor Based on Porous Silicon (PSi) Extended Gate Field-Effect Transistor // *Sensors*. 2016. Vol. 16. P. 1—12. Doi: 10.3390/s16060839.
2. Dzhaifarov T., Yuksel S., Lus C. Porous Silicon-Based Gas Sensors and Miniature Hydrogen Cells // *Jap. J. of App. Phys.* 2008. Vol. 47. P. 8204—8207. Doi: 10.1143/JJAP.47.8204.
3. Gör Bölen M., Karacali T. A novel proton-exchange porous silicon membrane production method for textmu DMFCs // *Turk. J. Chem.* 2020. Vol. 18. P. 1216—1226. Doi: 10.3906/kim-2002-32.
4. Gautier G., Kouasst S. Integration of porous silicon in micro-fuel cells: a review // *Int. J. of Energy Res.* 2015. Vol. 39. P. 1—26. Doi: 10.1002/er.3206.
5. Gold S., Chu K.-L., Lu C. et al. Acid loaded porous silicon as a proton exchange membrane for micro-fuel cells // *J. of Pow. Sours.* 2004. Vol. 135. P. 198—203.
6. Guo H., Ying H., Zhang Y. Betavoltaic microbatteries using porous silicon // *Engineering*. 2007. P. 867—870. Doi: 10.1109/MEMSYS.2007.4433006.
7. Abramova E., Khort A., Yakovbenko A. et al. Porous silicon for drug delivery systems // *J. of Phys. Conf. Ser.* 2018. Vol. 945. P. 1—4. Doi: 10.1088/1742-6596/945/1/012001.
8. Pyatilova O., Gavrilov S., Shilyaeva Yu. et al. Influence of the doping type and level on the morphology of porous Si formed by galvanic etching // *Semicond.* 2017. Vol. 51. P. 182—186. Doi: 10.1134/S1063782617020178.
9. Лазарук С. К., Долбик А. В., Лабунов В. А., Борисенко В. Е. Использование процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния в микросистемных устройствах // *Физика и техника полупроводников*. 2007. Т. 41, вып. 9. С. 1130—1134.
10. Силаков Г. О., Лазоркина Е. Н., Гаврилов С. А. и др. Исследование реакционной способности структуры por-Si/Pd по отношению к парам этанола // *Изв. вузов. Электроника*. 2023. Т. 28, № 1. С. 7—16. Doi: 10.24151/1561-5405-2023-28-1-7-16.
11. Aravamudhan S., Rahman A., Bhansali S. Porous silicon based orientation independent, self-priming micro direct ethanol fuel cell // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2005. Vol. 123—124. P. 497—504. Doi: 10.1016/j.sna.2005.03.069.
12. Volovlikova O., Shilyaeva Yu., Silakov G. et al. Tailoring porous/filament silicon using the two-step Au-assisted chemical etching of p-type silicon for forming an ethanol electro-oxidation layer // *Nanotechnology*. 2022. Vol. 33. P. 1—13. Doi: 10.1088/1361-6528/ac56f6.
13. Akan R., Frisk T., Lundberg F. et al. Metal-Assisted Chemical Etching and Electroless Deposition for Fabrication of Hard X-ray Pd/Si Zone Plates // *Micromash*. 2020. Vol. 11. P. 1—9. Doi: 10.3390/mi11030301.
14. Huang Z., Geyer N., Werner P. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 285—308. Doi: 10.1002/adma.201001784.
15. Volovlikova O., Gavrilov S., Silakov G. et al. Preparation of Hydrophobic Porous Silicon by Metal-Assisted Etching with Pd-Catalyst // *Rus. J. of Electrochem.* 2019. Vol. 55. P. 1186—1195. Doi: 10.1134/S1023193519120188.
16. Silakov G., Volovlikova O., Gavrilov S. et al. Influence of the Formation Temperature of the Morphology of por-Si Formed by Pd-Assisted Chemical Etching // *Semiconductors*. 2020. Vol. 54. P. 743—747. Doi: 10.1134/S1063782620080229.
17. Zhou W., Li W., Song S. et al. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 131. P. 217—223. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.040.
18. Lamy C., Rousseau S., Belgsir E. et al. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum—tin electro-

catalysts // *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49. P. 3901–3908. Doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.078.

19. **Lima F. H.** Ethanol Electro-oxidation on PtRu and PtRh Mixed-Monolayer Deposited on Au Nanoparticles // *J. Electroanal. Chem.* 2008. Vol. 617. P. 1–2. Doi: 10.1149/MA2009-02/10/1013.

20. **Han S.-B., Song Y.-J., Lee J.-M.** Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation // *Electrochem. Commun.* 2008. Vol. 10. P. 1044–1047. Doi: 10.1016/j.elecom.2008.04.034.

21. **Camara G., Iwasita T.** Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration // *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 578. P. 315–321. Doi: 10.1016/j.jelechem.2005.01.013.

22. **Chang S. Ch., Wing L., Leung H., Weaver M. J.** Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. P. 6013–6021. Doi: 10.1021/j100378a072.

23. **Lai S., Kleijn S., Öztürk F.** et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction // *Cat. Today*. 2010. Vol. 154. P. 92–104. Doi: 10.1016/j.cattod.2010.01.060.

24. **Silva L., Melo I., Meneses C.** et al. Effect of temperature on the ethanol electrooxidation at PtNi_{rich}@Pt_{rich}Ni/C catalyst in acidic and alkaline media // *J. of electroanalytic. Chem.* 2020. Vol. 857. P. 1–10. Doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113754.

25. **Norzita N., Siti J.** Effects of the Ph on ethanol photocatalytic oxidation using TiO₂ and zeolite 13x as catalyst // *J. Teknologi*. 2005. Vol. 43. P. 27–38.

26. **Hu J., Zhai C., Gao H.** Enhanced photo-assisted ethanol electro-oxidation activity by using broadband visible light absorption of a graphitic C₃N₄/BiOI carrier // *Energy & fuels*. 2019. Vol. 2. P. 1–11. Doi: 10.1039/c8se00507a.

27. **Gonçalves R. S., Mallmann J., Grabner E.** Effect of light on the electrooxidation of adsorbed allyl alcohol on platinum electrodes // *Electrochimica Acta*. 1995. Vol. 40. P. 1165–1170. Doi: 10.1016/0013-4686(94)00355-5.

28. **Cai Q., Hong W., Li J.** et al. A silicon photoanode for efficient ethanol oxidation under alkaline conditions // *RSC Adv.* 2007. Vol. 35. P. 1–6. Doi: 10.1039/C7RA02848B.

29. **Лал Х., Петрий О. А., Подловченко Б. И.** О роли адсорбции промежуточных продуктов реакции при электроокислении метанола в кислом растворе // *Электрохимия*. 1965. Т. 1. С. 316–320.

30. **Подловченко Б. И., Петухова Р. П.** К вопросу о механизме электроокисления метанола на платинированном электроде // *Электрохимия*. 1973. Т. 9. С. 273–277.

31. **Bach Delpuech A., Asset T., Chatenet M., Cremers C.** Influence of the Temperature for the Ethanol Oxidation Reaction (EOR) on Pt/C, Pt-Rh/C and Pt-Rh-SnO₂/C // *Fuel Cells*. 2015. Vol. 15. P. 352–360. Doi: 10.1002/fuce.201400144.

32. **Narayanan P.** Masters Thesis. Mumbai, University of Mumbai, 2007.

33. **Volovlikova O., Silakov G., Gavrilov S.** et al. Investigation of the Pd Nanoparticles-Assisted Chemical Etching of Silicon for Ethanol Solution Electrooxidation // *Micromash*. 2019. Vol. 10. P. 1–15. Doi: 10.3390/mi10120872.

O. V. Volovlikova, Ph. D., Associate Professor, **G. O. Silakov**, Applicant for an academic degree, e-mail: mr.komrad-13@ya.ru, **P. I. Lazarenko**, Ph. D., Associate Professor, **S. A. Gavrilov**, D. Sc., Professor, National Research University Moscow Institute of Electronic Technology, Moscow, Zelenograd, 124498, Russian Federation

Corresponding author:

Gennadi O. Silakov, Applicant for an academic degree, National Research University Moscow Institute of Electronic Technology, 124498, Moscow, Zelenograd, Russian Federation, e-mail: mr.komrad-13@ya.ru

Effects of pH and Temperature on Ethanol Photocatalytic Oxidation using Por-Si/Pd

Received on June 08, 2023

Accepted on July 10, 2023

The paper presents the results of a study of ethanol electrooxidation on por-Si/Pd structures formed by metal-stimulated etching. The emphasis on the influence of external factors, such as temperature, pH of ethanol solution and external radiation in the visible and UV ranges on the catalytic activity of the structure. The empirical mechanism of ethanol electrooxidation on the por-Si/Pd structure under additional external illumination is presented.

Keywords: porous silicon, metal-assisted chemical etching, ethanol electrooxidation, pH, light radiation, current density, reaction mechanism

For citation:

Volovlikova O. V., Silakov G. O., Lazarenko P. I., Gavrilov S. A. Effects of pH and Temperature on Ethanol Photocatalytic Oxidation using Por-Si/Pd, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2023, vol. 25, no. 6, pp. 279–287.

DOI: 10.17587/nmst.25.279-287

References

1. Al-Hardan N., Hamid M. A., Naser A. M. et al. High Sensitivity pH Sensor Based on Porous Silicon (PSi) Extended Gate Field-Effect Transistor, *Sensors*, 2016, vol. 16, pp. 1–12, doi: 10.3390/s16060839.
2. Dzhaferov T., Yuksel S., Lus C. Porous Silicon-Based Gas Sensors and Miniature Hydrogen Cells, *Jap. J. of app. phys.*, 2008, vol. 47, pp. 8204–8207, doi: 10.1143/JJAP.47.8204.
3. Gör Bölen M., Karacali T. A novel proton-exchange porous silicon membrane production method for \textmu DMFCs, *Turk. J. Chem.*, 2020, vol. 18, pp. 1216–1226, doi: 10.3906/kim-2002-32.
4. Gautier G., Kouasst S. Integration of porous silicon in microfuel cells: a review, *Int. J. of Energy Res.*, 2015, vol. 39, pp. 1–26, doi: 10.1002/er.3206.
5. Gold S., Chu K.-L., Lu C. et al. Acid loaded porous silicon as a proton exchange membrane for micro-fuel cells, *J. of Pow. Sours.*, 2004, vol. 135, pp. 198–203.
6. Guo H., Ying H., Zhang Y. Betavoltaic microbatteries using porous silicon, *Engineering*, 2007, pp. 867–870, doi: 10.1109/MEM-SYS.2007.4433006.
7. Abramova E., Khort A., Yakovbenko A. et al. Porous silicon for drug delivery systems, *J. of Phys. Conf. Ser.*, 2018, vol. 945, pp. 1–4, doi: 10.1088/1742-6596/945/1/012001.
8. Pyatilova O., Gavrilov S., Shilyaeva Yu. et al. Influence of the doping type and level on the morphology of porous Si formed by galvanic etching, *Semicond.*, 2017, vol. 51, pp. 182–186, doi: 10.1134/S1063782617020178.
9. Lazaruk S. K., Dolbik A. V., Labunov V. A., Borisenko V. E. Ispol'zovanie processov gorenija i vzryva nanostrukturirovannogo poristogo kremnija v mikrosistemnyh ustrojstvah, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, vol. 41, is. 9, 2007, pp. 1130–1134 (in Russian).
10. Silakov G. O., Lazorkina E. N., Gavrilov S. A. et al. Issledovanie reakcionnoj sposobnosti struktury por-Si/Pd po otnosheniju k param jetanola, *Izv. vuzov. Jelektronika*, 2023, vol. 28, no. 1, pp. 7–16, doi: 10.24151/1561-5405-2023-28-1-7-16.
11. Aravamudhan S., Rahman A., Bhansali S. Porous silicon based orientation independent, self-priming micro direct ethanol fuel cell, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2005, vol. 123–124, pp. 497–504, doi: 10.1016/j.sna.2005.03.069.
12. Volovlikova O., Shilyaeva Yu., Silakov G. et al. Tailoring porous/filament silicon using the two-step Au-assisted chemical etching of p-type silicon for forming an ethanol electro-oxidation layer, *Nanotechnology*, 2022, vol. 33, pp. 1–13, doi: 10.1088/1361-6528/ac56f6.
13. Akan R., Frisk T., Lundberg F. et al. Metal-Assisted Chemical Etching and Electroless Deposition for Fabrication of Hard X-ray Pd/Si Zone Plates, *Micromash.*, 2020, vol. 11, p. 1–9, doi: 10.3390/mi11030301.
14. Huang Z., Geyer N., Werner P. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review, *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, pp. 285–308, doi: 10.1002/adma.201001784.
15. Volovlikova O., Gavrilov S., Silakov G. et al. Preparation of Hydrophobic Porous Silicon by Metal-Assisted Etching with Pd-Catalyst, *Rus. J. of Electrochem.*, 2019, vol. 55, pp. 1186–1195, doi: 10.1134/S1023193519120188.
16. Silakov G., Volovlikova O., Gavrilov S., et al. Influence of the Formation Temperature of the Morphology of por-Si Formed by Pd-Assisted Chemical Etching, *Semiconductors*, 2020, vol. 54, pp. 743–747, doi: 10.1134/S1063782620080229.
17. Zhou W., Li W., Song S. et al. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*, 2004, vol. 131, pp. 217–223, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.040.
18. Lamy C., Rousseau S., Belgir E. et al. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts, *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, pp. 3901–3908, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.078.
19. Lima F. H. Ethanol Electro-oxidation on PtRu and PtRh Mixed-Monolayer Deposited on Au Nanoparticles, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 617, doi: 10.1149/MA2009-02/10/1013.
20. Han S.-B., Song Y.-J., Lee J.-M. Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation, *Electrochem. Commun.*, 2008, vol. 10, pp. 1044–1047, doi: 10.1016/j.elecom.2008.04.034.
21. Camara G., Iwasita T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 578, pp. 315–321, doi: 10.1016/j.jelechem.2005.01.013.
22. Chung S., Chang L., Wing H., Leung M., Weaver J. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces, *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, pp. 6013–6021, doi: 10.1021/j100378a072.
23. Lai S., Kleijn S., Öztürk F. et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction, *Cat. Today*, 2010, vol. 154, pp. 92–104, doi: 10.1016/j.cattod.2010.01.060.
24. Silva L., Melo I., Meneses C. et al. Effect of temperature on the ethanol electrooxidation at Pt/Ni-rich/Pt-rich-Ni/C catalyst in acidic and alkaline media, *J. of electroanalytic. Chem.*, 2020, vol. 857, pp. 1–10, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113754.
25. Norzita N., Siti J. Effects of the Ph on ethanol photocatalytic oxidation using TiO₂ and zeolite 13x as catalyst, *J. Teknologi*, 2005, vol. 43, pp. 27–38.
26. Hu J., Zhai C., Gao H. Enhanced photo-assisted ethanol electro-oxidation activity by using broadband visible light absorption of a graphitic C₃N₄/BiOI carrier, *Energy & fuels*, 2019, vol. 2, pp. 1–11, doi: 10.1039/c8se00507a.
27. Gonçalves R. S., Mallmann J., Grabner E. Effect of light on the electrooxidation of adsorbed allyl alcohol on platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, 1995, vol. 40, pp. 1165–1170, doi: 10.1016/0013-4686(94)00355-5.
28. Cai Q., Hong W., Li J. et al. A silicon photoanode for efficient ethanol oxidation under alkaline conditions, *RSC Adv.*, 2007, vol. 35, pp. 1–6, doi: 10.1039/C7RA02848B.
29. Lal H., Petrij O. A., Podlovchenko B. I. O roli adsorbicii promezhutochnykh produktov reakcii pri jelektrookislenii metanola v kislom rastvore, *Jeletrochimija*, 1965, vol. 1, pp. 316–320 (in Russian).
30. Podlovchenko B. I., Petuchova R. P. Mehanizm jelektrookislenija metanola na platinirovannom jelektrode, *Jeletrochimija*, 1973, vol. 9, pp. 273–277 (in Russian).
31. Boch Delpeuch A., Asset T., Chatenet M., Cremers C. Influence of the Temperature for the Ethanol Oxidation Reaction (EOR) on Pt/C, Pt-Rh/C and Pt-Rh-SnO₂/C, *Fuel Cells*, 2015, vol. 15, doi: 10.1002/fuce.201400144.
32. Narayanan P. Masters Thesis, Mumbai, University of Mumbai, 2007.
33. Volovlikova O., Silakov G., Gavrilov S. et al. Investigation of the Pd Nanoparticles-Assisted Chemical Etching of Silicon for Ethanol Solution Electrooxidation, *Micromash.*, 2019, vol. 10, pp. 1–15, doi: 10.3390/mi10120872.

К. К. Кондрашов, инженер, e-mail: kkkondrashov@etu.ru, **А. О. Гасников**, канд. техн. наук, доц., e-mail: cmid@list.ru, **С. Б. Калинин**, мл. науч. сотр., e-mail: sbkalinin@etu.ru,

В. В. Лучинин, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр.,

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

ИНФОРМАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ МИКРОСИСТЕМ. МИКРОКОНТРОЛЛЕР

Поступила в редакцию 17.05.2023

Рассмотрены методологические и практические аспекты проведения тестирования микроконтроллеров на устойчивость к энергоинформационному реинжинирингу. Предложена модель количественной оценки стойкости, основанная на построении диаграммы энергоинформационного следа операции с данными. В рамках модели введен критерий, позволяющий сравнивать стойкость различных устройств. Выработаны ключевые положения методики тестирования устройств по каналу энергопотребления. На примере тестирования одного из микроконтроллеров представлен порядок действий для определения устойчивости к извлечению данных внутренней памяти. По результатам проведенного анализа сформулированы выводы о возможности безопасной эксплуатации данного микроконтроллера в информационных системах.

Ключевые слова: информационная безопасность, энергоинформационный реинжиниринг, микроконтроллер, побочные каналы, тестирование, стойкость

Введение

Во многих областях техники микроконтроллеры обеспечивают процессы обработки информации конфиденциального характера, а также ее хранение. По этой причине возникает проблема защиты обрабатываемых данных от утечек в результате попыток стороннего вмешательства. Традиционные способы защиты внутренней памяти микроконтроллеров от считывания с помощью паролей, однократно программируемых битов, плавких перемычек и прочего не гарантируют достаточного уровня безопасности [1]. Появившиеся методы неинвазивного реинжиниринга дают возможность извлекать информацию из потоков обработки, регистрируя сигналы на побочных каналах устройства [2]. Это создает значительные угрозы безопасности использования микроконтроллеров в технике, выполняющей операции с информацией ограниченного доступа. Таким образом, акту-

альной является задача тестирования компонентов на устойчивость к неинвазивному реинжинирингу, которая рассматривается в рамках данной работы.

Наиболее распространенным механизмом извлечения данных во время обращения к ним является энергоинформационный реинжиниринг [3]. Это неинвазивный метод анализа микропроцессорных систем, в котором источником информации служит сигнал динамического энергопотребления, снимаемый с линии питания устройства. Извлечение информации по результатам измерений характеристик сигнала может осуществляться как напрямую, так и косвенно. К первому случаю относится непосредственное установление обрабатываемых значений по пиковым изменениям потребляемого тока, проявляющимся в виде импульсов на осциллограмме. Импульсы, для которых наблюдается зависимость между участвующими в операции значениями и измеряемыми вели-

чинами, называются характеристическими [4]. При косвенном выявлении байтов используют особенности исполняемого алгоритма, выражающиеся в математически определенных зависимостях промежуточных переменных. Наблюдаемые по характеристическим импульсам различия между переменными могут быть подтверждением предполагаемых исходных значений. Таким образом, микроконтроллеры подвержены риску утечки данных во время работы, поэтому для их безопасного применения в некоторых видах техники необходимо предварительно проводить тестирование на устойчивость к энергоинформационному реинжинирингу.

Предлагаемый подход

На устойчивость микроконтроллера к извлечению обрабатываемых данных с помощью энергоинформационного реинжиниринга влияет множество факторов. К ним относятся: напряжение питания, разрядность устройства, особенности архитектуры внутренних шин, наличие интерфейсов для подключения извне. Построение единой теоретической модели, учитывающей все многообразие различных по степени воздействия факторов, является весьма трудной задачей ввиду уникальных свойств каждого устройства. Для определения устойчивости предлагается использовать практический подход, сущность которого заключается в анализе устройства по каналу энергопотребления в целях поиска возможных корреляционных зависимостей между значениями операндов и измеряемыми характеристиками импульсов.

Методика тестирования может быть построена на тех же базовых принципах, что и классические атаки с извлечением защищаемой информации. Две важнейшие составляющие методики — контроль входных данных анализируемой операции и измерение характеристик сигнала в момент ее выполнения.

Для реализации контроля данных при тестировании незапрограммированных образцов предпочтительнее использовать способ, предполагающий создание тестовой микропрограммы с заданной структурой. Это позволяет управлять вводом числовых значений, формируя необходимые последовательности, благодаря чему обеспечивается гибкость и эффективность анализа.

Тестирование запрограммированных образцов, защищенных от записи, можно провести с помощью процедуры верификации содержимого внутренней памяти, в этом случае изменение данных операции сравнения происходит в управляющей команде программатора. Несмотря на то что последний способ менее информативен для определения устойчивости микроконтроллера ввиду ограниченности выбора операции, он не требует длительной подготовки и дает возможность тестировать устройства в составе схем без демонтажа.

Таким образом, источником информации при тестировании являются характеристики импульсов на сигнале динамического энергопотребления устрой-

ства, возникающих во время выполнения конкретной операции с данными. Для количественного определения устойчивости необходимо построить модель вычислений, учитывающую измеряемые величины. Предыдущие исследования показали, что корреляционную зависимость с обрабатываемыми данными зачастую имеют амплитуды характеристических импульсов. Соответственно, пиковое энергопотребление устройства в каждом такте анализируемой операции можно рассматривать как основу создаваемой модели.

В реальных устройствах элементарные инструкции выполняются за различное число тактов — от одного до двух десятков. Без детального знания конструкции и схемотехнических основ устройства невозможно установить, в какой именно момент происходит обработка вводимого значения. По этой причине при тестировании следует принимать в расчет все относящиеся к выбранной операции характеристические импульсы. Несмотря на распространенную зависимость амплитуд от входных данных, нецелесообразно ограничиваться анализом только этой характеристики при определении устойчивости. Пиковое потребление обусловлено нагрузочными токами при переключении логических состояний внутренних элементов, и проявление корреляции с изначальными состояниями некоторых элементов объяснимо. В то же время сразу после переключения продолжают переходные процессы, связанные с разрядкой различных паразитных емкостей, поэтому возникающее непосредственно вслед за резким скачком потребления противоположное колебание также может обладать корреляцией с логическими состояниями элементов. Соответственно, измерению подлежат и амплитуды, не соотносимые напрямую с энергопотреблением устройства.

При обработке информации могут возникать задержки переключений, вызывающие отклонения видимых периодов тактирования на сигнале. Измерение интервалов между импульсами позволяет исследовать эту особенность на потенциальную утечку данных. Таким образом, появляются дополнительные характеристики, которые следует проверять на корреляционную зависимость от входных данных операции.

Исходя из всего изложенного выше, можно заключить, что произвольно взятая операция в общем случае выполняется за несколько тактов, при которых на сигнале динамического энергопотребления возникают импульсы, имеющие, как минимум, три значимые характеристики. В совокупности получается набор измеряемых величин при каждом значении на входе операции. Это создает условия для формирования массива результатов измерений по всем перебираемым значениям, который служит основой дальнейших вычислений по принятой модели. Такой подход наиболее эффективен при наличии возможности управления вводом данных, поскольку для устройств с малой разрядностью не представляет большой сложности получить массив, содержащий все допустимые варианты входного операнда.

Построение любых зависимостей для поиска корреляции осуществляется методом использования элементов из наборов характеристик импульсов в рамках определенных числовых последовательностей. Некоторые частные выводы о конструктивных решениях, применяемых в устройстве, могут быть сделаны по итогам анализа весовых и позиционных зависимостей в соответствии с моделями Хэмминга [5].

Таким образом, методика тестирования предполагает один этап измерений с различными способами обработки результатов, что является ее веским преимуществом. Важным условием при снятии сигналов является предварительная оценка их числа, достаточного для достижения заданной точности характеристик после усреднения многократных измерений. В силу влияния множества источников погрешности окончательный результат будет иметь некоторое отклонение, которое уменьшается с ростом объема статистики, но не устраняется полностью вследствие смещения напряжения на канале осциллографа. Тем не менее это обстоятельство не оказывает воздействия на финальную точность вычисляемой разности характеристик, благодаря чему возможна подстройка смещения несущей сигнала для увеличения разрешения при тестировании. Для первичной оценки числа снимаемых сигналов используют статистические методы расчета неопределенности двух слабо отличающихся усредненных величин. В существующих работах, затрагивающих этот вопрос [6, 7], выведено следующее соотношение:

$$\Delta X > \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \quad (1)$$

где ΔX — неопределенность; σ — характеристика шума в измерениях (среднее квадратичное отклонение при нормальном распределении); N — число регистрируемых сигналов для усреднения.

Очевидно, что достаточный объем статистики приводит к уверенному разделению близких результатов и, как следствие, конечной разности между ними. Избыточность собранных сигналов не повышает точность измерений характеристик, лишь увеличивает длительность процесса. Данный этап тестирования является наиболее затратным по времени.

Таким образом, сформированный массив содержит наборы характеристик импульсов одной и той же операции при различных входных данных. Наблюдаемые расхождения в измеренных значениях свидетельствуют о наличии зависимости между этими величинами и данными, которые обрабатываются в микроконтроллере. Для задачи тестирования неважен точный вид обнаруженной зависимости, тем не менее, в любом случае необходимо установить степень ее выраженности. Это означает, что требуется ввести единый критерий стойкости, с помощью которого было бы удобно сопоставлять различные устройства друг с другом и делать вывод о возможности их безопасной эксплуатации в информационных системах.

В настоящей работе для решения рассматриваемой задачи предлагается следующий подход.

Каждая анализируемая величина по результатам измерений описывается упорядоченным набором значений, полученных при разных входных данных. Эти значения будут в какой-то мере отличаться при достаточно высокой точности их определения с усреднением по выборке. Именно степень отличия, в конечном счете, является причиной потенциальных утечек информации в процессе реинжиниринга. Соответственно, ее следует изначально охарактеризовать так, чтобы затем на этой основе построить модель расчета критерия стойкости. Вне зависимости от способа извлечения данных, при попытке атаки требуется измерение минимум одной величины для выбранного импульса, чтобы по полученному результату установить значение входного операнда. В общем случае можно полагать, что вероятность выявления любого конкретного значения имеет случайное равномерное распределение. То же самое справедливо для обнаружения факта отличающихся значений без их идентификации. Таким образом, в рамках модели допустимо считать вторичные величины, образующиеся в результате действий с массивом, условно независимыми. Прежде всего, это касается абсолютных разностей элементов в массивах измеряемых характеристик, поскольку вычисление дифференциальных показателей воспроизводит ситуацию реальной атаки. Для комплексного описания потенциальной утечки следует охватить все возможные комбинации попарно взятых значений, что будет достаточно полным представлением экспериментально-практической базы, лежащей в основе метода дифференциального анализа питания.

Поставленная задача выполнима в разумные сроки для устройств с низкой разрядностью. Остальные устройства могут быть протестированы методом частичного перебора значений на входе операции, в том числе с генерацией случайной последовательности. Сущность самого подхода при этом неизменна, попарно вычисляют разности полученных результатов для каждой анализируемой величины, затем на основе образующегося массива рассчитывают средние квадратичные разбросы всех характеристик. Абсолютный разброс необходимо соотнести с другой величиной, свойственной тому же исходному множеству чисел, в качестве которой целесообразно взять среднее значение характеристики для конкретной позиции импульса. В итоге получается относительный разброс, показывающий возможность успешного разделения экспериментально определяемых значений с учетом общей погрешности. Математически соответствующий показатель можно вывести из диапазона изменения характеристики:

$$Q = \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} = \frac{\Delta X}{2\bar{X}} = \frac{\sqrt{2 \sum_{i \neq j} (x_i - x_j)^2 / K(K-1)}}{2 \left(\sum_{k=1}^K x_k / K \right)}, \quad (2)$$

где Q — относительный разброс характеристики; x — измеренное значение характеристики при фиксированных входных данных операции; K — общее число перебираемых состояний на входе; i, j, k — индексы измерений.

Поскольку одна операция чаще всего занимает несколько тактов, а измерению подлежит набор характеристик, относительные разбросы Q необходимо вычислять для каждой из них. Это позволяет ввести понятие энергоинформационного следа операции как совокупности характеристик сигнала, способных быть источником сведений для извлечения данных во время ее выполнения. Сформулированное понятие можно наглядно представить в виде диаграммы, где относительный разброс является информативным показателем, который демонстрирует силу утечки и потенциал ее эксплуатации. Схематическое изображение подобной диаграммы приведено на рис. 1.

Диаграмма дает комплексное отображение энергоинформационного следа операции, благодаря чему становятся очевидны наиболее уязвимые к атакам характеристики. Из этого обстоятельства следует, что критерий стойкости может быть введен в формате безразмерной величины, противоположной наибольшему относительному разбросу Q с отсчетом от единицы:

$$C_R = 1 - \max\{Q_{m,l}\}, \quad (3)$$

где C_R — критерий стойкости; m — индекс характеристики; l — порядковый индекс импульса.

Выбранный способ расчета удобен на практике, так как критерий стойкости изменяется в диапазоне от 0 до 1 при любых возможных разбросах, а полученное значение легко перевести в проценты. В итоге образуется единая шкала, согласно которой наибольшие числа соответствуют высокому уровню защищенности устройств.

Микроконтроллеры со значением критерия стойкости ближе к 100 % предпочтительнее использовать в технике, выполняющей ответственные операции с конфиденциальной информацией, при прочих равных условиях.

Для определения устойчивости к энергоинформационному реинжинирингу требуется протестировать устройство по методике, суть которой подробно изложена в нашей публикации [4]. Методика включает в себя последовательность основных этапов, содержание которых представлено далее.

1. Подготовка к тестированию — изучение документации на микроконтроллер, выявление способов подключения к программатору, выбор наиболее удобного для конкретного случая способа с учетом интерфейсов, протоколов и других технических аспектов.

2. Подключение микроконтроллера к программатору и анализ сигнала на внешней линии питания при обработке служебных команд, исследование опера-

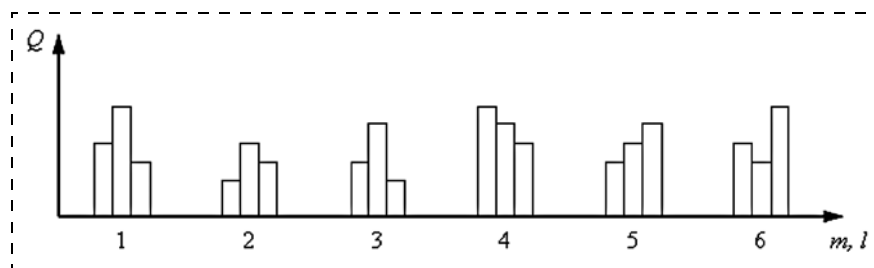


Рис. 1. Пример диаграммы энергоинформационного следа операции для трех параметров шести импульсов

ций обращения к внутренней памяти в целях установления размера передачи при считывании данных.

3. Создание микропрограммы для тестируемого образца, которая осуществляет запись и чтение ячеек памяти по заданному алгоритму, а также формирует синхри импульсы для срабатывания триггера и захвата сигналов.

4. Получение осциллограммы, выделение операции считывания данных из ячейки на сигнале, измерение и сбор характеристик импульсов при считывании контролируемой последовательности чисел, задаваемой в микропрограмме.

5. При необходимости — построение различных зависимостей характеристик от чисел и поиск корреляционных функций по моделям Хэмминга; формирование диаграммы энергоинформационного следа операции и расчет критерия стойкости.

6. Вынесение заключения об устойчивости микроконтроллера к энергоинформационному реинжинирингу и возможности применения в системах обработки конфиденциальной информации.

Разработанная методика универсальна и может быть распространена на другие устройства микропроцессорной техники, где выполняются какие-либо операции с данными ограниченного доступа. При отсутствии возможности изменения заложенной в память микропрограммы, вследствие установленной защиты от записи или необходимости испытаний прямо на плате прибора, есть вариант тестирования с помощью программатора. В этом случае анализируется сигнал во время верификации содержимого внутренней памяти, запуск процедуры и контролируемое изменение входных данных множества операций сравнения осуществляется с помощью управляющей программы на ПК.

Принцип определения устойчивости основан на возможности надежного выявления отличающихся состояний системы по измеряемым величинам, присутствующим сигналу динамического энергопотребления. Разделение незначительно различающихся битовых последовательностей по косвенным признакам получило название дифференциации. Это позволяет сформулировать понятие устойчивости в следующем виде: устойчивыми следует считать устройства, энергоинформационный реинжиниринг которых затруднен ввиду невозможности дифференциации логических состояний внутренних элементов по характеристикам

сигнала на внешней линии питания. Фактическим показателем является абсолютная разность результатов измерений, поэтому на ее основе построена модель расчета критерия стойкости.

Практическое использование

В целях демонстрации использования методики на специализированном программно-аппаратном комплексе, разработанном ранее для автоматизированного снятия сигналов и проведения измерений, было осуществлено тестирование микроконтроллера общего назначения из распространенной серии фирмы Renesas. Предоставленный образец имел 8-рядную архитектуру и режим чтения внутренней памяти по двойным словам, программирование выполнялось по интерфейсу UART с подключением линий тактового сигнала и передачи данных в обоих направлениях. Для тестирования была создана особая микропрограмма, в главном цикле которой происходит считывание байта из фиксированной ячейки памяти в системный регистр. Этот байт перезаписывается автоматически при включении питания, увеличиваясь на единицу, благодаря чему можно реализовать последовательный перебор всех значений. Для регистрации сигналов динамического энергопотребления было решено использовать свойство инерционности стабилизированного источника питания, сущность которого проявляется в том, что смещение напряже-

ния при резком скачке тока в нагрузке не может быть скомпенсировано мгновенно. Осциллограмма сигнала выбранной для анализа операции показана на рис. 2.

Как следует из документации, операция занимает восемь тактов, поэтому в ее границы на участке сигнала входит столько же характеристических импульсов. Для четырех более сильных импульсов измеряли три величины: минимальное и максимальное напряжение в процессе переключения внутренних элементов, а также задержку времени до переднего фронта следующего колебания относительно момента начала текущего, эта величина обычно близка к периоду тактирования. Всего было снято 51 200 сигналов, по 200 для каждого возможного значения в ячейке. Результаты многократных измерений в одном и том же состоянии микроконтроллера усреднялись автоматически, затем из полученных наборов характеристик был сформирован массив, по которому была построена диаграмма энергоинформационного следа операции (рис. 3).

Как видно из диаграммы, наиболее ярко выраженной зависимостью характеристик от считываемых байтов в целом обладают 2-й и 3-й импульсы. В свою очередь, наибольшие относительные разбросы обнаруживаются у величины, непосредственно связанной с пиковым энергопотреблением, которое соответствует минимальному напряжению при выбранном методе измерений. По максимальному зафиксированному относительному разбросу Q для 2-го импульса был

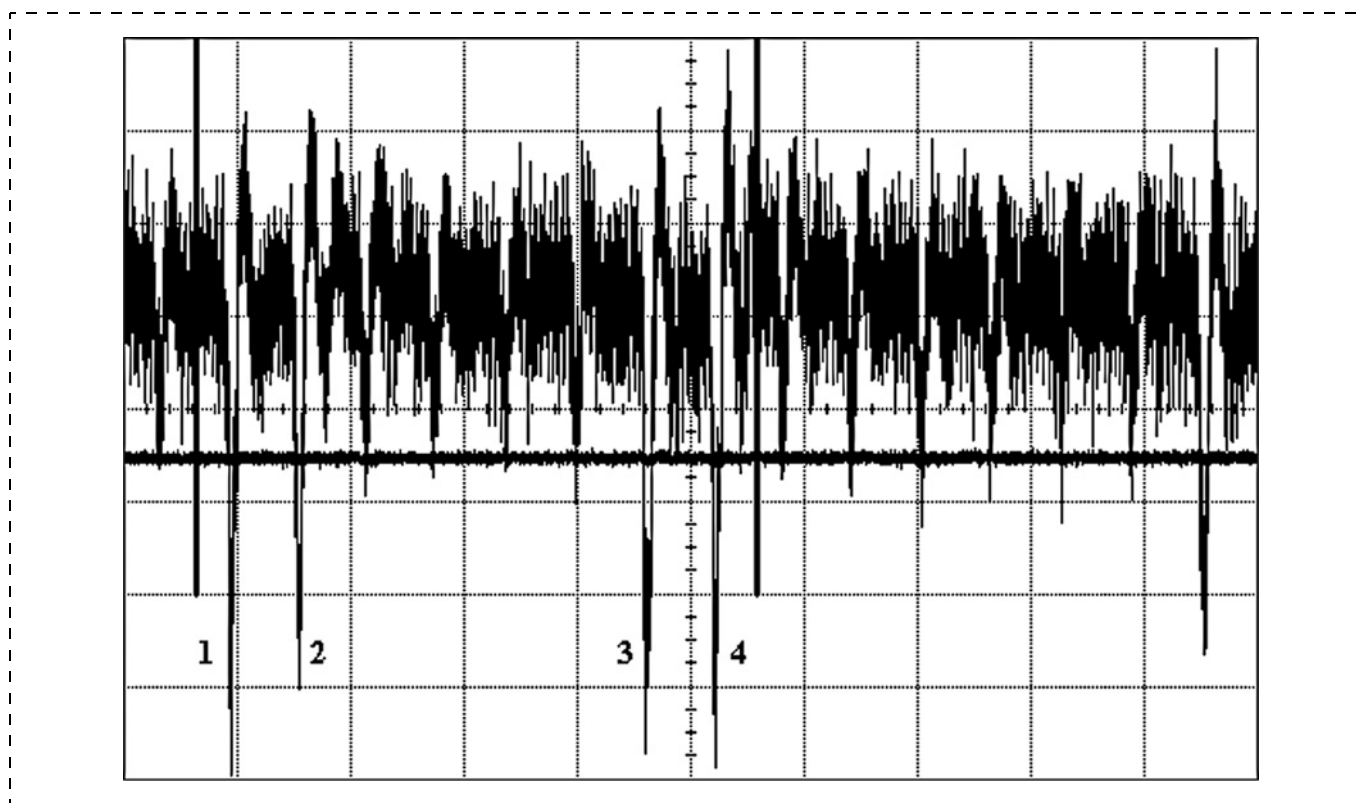


Рис. 2. Участок сигнала с отмеченными границами операции считывания данных, цифрами обозначены анализируемые характеристические импульсы

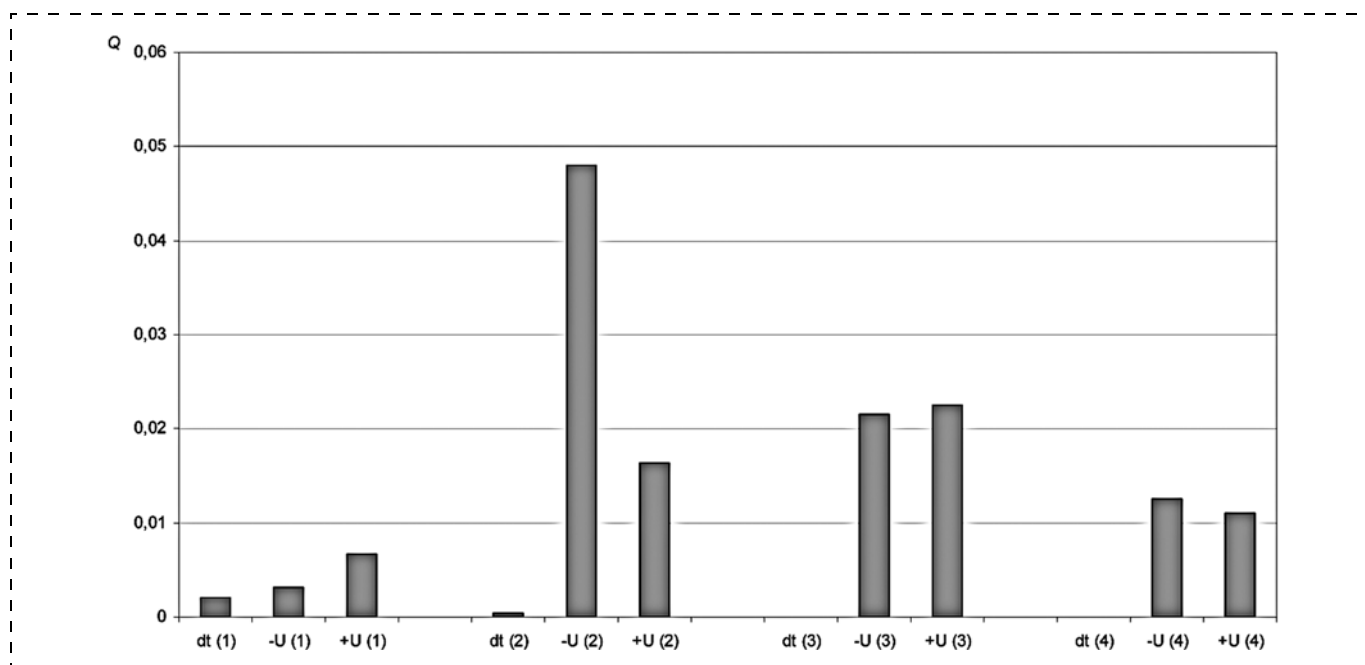


Рис. 3. Диаграмма энергоинформационного следа выбранной операции

рассчитан критерий стойкости. Полученное согласно определению значение составило 95 %, это неплохой результат для микроконтроллеров среднего класса, не имеющих специальной защиты от атак по внешней линии питания.

Заключение

В представленной работе была впервые предложена и реализована универсальная методика тестирования микроконтроллеров, с помощью которой можно определять их устойчивость к энергоинформационному реинжинирингу. Так как одной из сфер применения микроконтроллеров являются системы контроля доступа, особое внимание было уделено защищенности данных, хранящихся во внутренней памяти. Проведенное исследование позволило выявить общие механизмы эксплуатации утечек, благодаря чему был выделен ключевой фактор, по которому удобно оценивать стойкость. Этот фундаментальный по своей сути фактор состоит в возможности дифференциации логических состояний внутренних элементов по измеряемым характеристикам сигнала на внешней линии питания. Поскольку информативной составляющей сигнала являются импульсы скачкообразного потребления тока, период следования которых задается источником тактирования, для анализа доступны несколько имеющих практический смысл характеристик. Из них были выбраны три самые распространенные в классических атаках и объяснимые с учетом происходящих в устройстве процессов. Именно для этих величин ожидается проявление какой-либо корреляции со значениями, обрабатываемыми в потоке данных. Прежде всего, сюда относится пико-

вое энергопотребление, которое косвенно измеряется через отрицательное амплитудное напряжение импульсов. Другие характеристики также могут зависеть от логических положений элементов в частных случаях.

Как объединяющее эту совокупность, было сформулировано понятие энергоинформационного следа операции. Количественным показателем интенсивности утечки служит относительный разброс результатов измерений каждой анализируемой величины. Диаграмма, отображающая сразу несколько таких показателей для группы импульсов, позволяет наглядно представить потенциал использования выбранной операции для извлечения данных. Предлагаемый метод расчета критерия стойкости по максимальному относительному разбросу удобен с практической точки зрения, потому что выходное числовое значение лежит в заданном диапазоне, и образуется своего рода шкала для сопоставления устройств.

Проведенное тестирование образца из крупного семейства микроконтроллеров демонстрирует принципиальную реализуемость методики определения устойчивости. Найденное значение критерия равно 95 %, что свидетельствует о достаточно высокой защищенности от утечек. Таким образом, разработанная методика может быть рекомендована для тестирования микроконтроллеров и их внутренней памяти на устойчивость к энергоинформационному реинжинирингу.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01024-21-02 от 29.09.2021 (проект FSEE-2021-0014).

Список литературы

1. Ершов М. И., Кондрашов К. К., Гасников А. О. Защита микроконтроллеров от несанкционированного доступа // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2016. Вып. № 2. С. 3—5.
2. Кондрашов К. К., Ершов М. И., Гасников А. О. Современное состояние диагностики микропроцессорных систем по нетрадиционным побочным каналам // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2016. Вып. № 3. С. 3—9.
3. Лучинин В. В., Садовая И. М. Информационная безопасность смарт-микросистем и технологий. СПб: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2015. 157 с.
4. Кондрашов К. К., Гасников А. О., Лучинин В. В. Неразрушающая методика тестирования флеш-памяти микроконт-

роллера. Доступность и уязвимость по каналу энергопотребления // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2020. Вып. № 10. С. 28—33.

5. Standaert F.-X. Introduction to Side-Channel Attacks // Secure Integrated Circuits and Systems. NY: Springer US, 2010. P. 27—42.

6. Messerges T., Dabbish E., Sloan R. Examining smart-card security under the threat of power analysis attacks // IEEE Transactions on Computers. 2002. Vol. 51, № 5. P. 541—552.

7. Clavier C., Coron J.-S., Dabbous N. Differential Power Analysis in the Presence of Hardware Countermeasures // Cryptographic Hardware and Embedded Systems — CHES 2000. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. P. 252—263.

K. K. Kondrashov, Engineer, e-mail: kkkondrashov@etu.ru, **A. O. Gasnikov**, Ph. D., Associate Prof., e-mail: cmid@list.ru, **S. B. Kalinin**, Junior Researcher, e-mail: sbkalinin@etu.ru,

V. V. Luchinin, D. Sc., Prof., Chief Researcher,

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197022, Russian Federation

Corresponding author:

Stanislav B. Kalinin, Junior Researcher, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197022, Russian Federation, e-mail: sbkalinin@etu.ru,

Information Security of Microsystems. Microcontroller

Received on May 17, 2023

Accepted on June 20, 2023

Methodological and practical aspects of testing microcontrollers for resistance to power analysis reengineering are considered. A model of quantitative assessment of durability is proposed, based on the construction of a relative parameter variance diagram of an operation with data. Within the framework of the model, a criterion has been introduced that allows comparing the durability of various devices. The key provisions of the methodology for testing devices on the power consumption channel have been developed. Using the example of testing one of the microcontrollers, the procedure for determining the resistance to extracting internal memory data is presented. Based on the results of the analysis, conclusions are formulated about the possibility of safe operation with this microcontroller in information systems.

Keywords: information security, power analysis reengineering, microcontroller, side channels, testing, durability

For citation:

Kondrashov K. K., Gasnikov A. O., Kalinin S. B., Luchinin V. V. Information Security of Microsystems. Microcontroller, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2023, vol. 25, no. 6, pp. 288—294.

DOI: 10.17587/nmst.25.288-294

References

1. Ershov M. I., Kondrashov K. K., Gasnikov A. O. Zashhita mikrokontrollov ot nesankcionirovannogo dostupa, *Izvestija SPbGETU "LETI"*, 2016, no. 2, pp. 3—5 (in Russian).
2. Kondrashov K. K., Ershov M. I., Gasnikov A. O. Sovremennoe sostojanie diagnostiki mikroprocessornyh sistem po netradicionnym pobochnym kanalams, *Izvestija SPbGETU "LETI"*, 2016, no. 3, pp. 3—9 (in Russian).
3. Luchinin V. V., Sadovaja I. M. Informacionnaja bezopasnost' smart-mikrosistem i tehnologij. Saint Petersburg, Izd. SPbGETU "LETI", 2015, 157 p. (in Russian).

4. Kondrashov K. K., Gasnikov A. O., Luchinin V. V. Nerazrushajushhaja metodika testirovanija flesh-pamjati mikrokontrollera. Dostupnost' i ujazvимость po kanalu jenerGOPotreblenija, *Izvestija SPbGETU "LETI"*, 2020, no. 10, pp. 28—33 (in Russian).

5. Standaert F.-X. Introduction to Side-Channel Attacks. *Secure Integrated Circuits and Systems*, NY, Springer US, 2010, pp. 27—42.

6. Messerges T., Dabbish E., Sloan R. Examining smart-card security under the threat of power analysis attacks, *IEEE Transactions on Computers*, 2002, vol. 51, no. 5, pp. 541—552.

7. Clavier C., Coron J.-S., Dabbous N. Differential Power Analysis in the Presence of Hardware Countermeasures. *Cryptographic Hardware and Embedded Systems — CHES 2000*, Berlin, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000, pp. 252—263.

А. С. Соболев, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, зам. зав. лаб. МФТИ, sobolev.as@mipt.ru,

А. Ю. Павлов, канд. техн. наук, науч. сотрудник МФТИ, зав. лаб. ИСВЧПЭ РАН,

М. В. Майтама, науч. сотрудник, ИСВЧПЭ РАН, науч. сотрудник МГТУ им. Баумана,

И. А. Глинский, науч. сотрудник МФТИ,

Д. С. Пономарев, зам. директора, вед. науч. сотрудник, ИСВЧПЭ РАН,

e-mail: pomomarev_dmitr@mail.ru,

Р. А. Хабибуллин, канд. физ.-мат. наук, зав. лаб. МФТИ, вед. науч. сотрудник ИСВЧПЭ РАН

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (МФТИ), г. Москва

Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН), г. Москва

Федеральное государственное автономное научное учреждение Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В. Г. Мокерова

Российской академии наук (ИСВЧПЭ РАН), г. Москва

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)" (МГТУ им. Баумана), г. Москва

МЕТАПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНЫХ ДИОДОВ С ДВОЙНЫМ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ВОЛНОВОДОМ

Поступила в редакцию 23.06.2023

Предложены конструкции распределенных резонансно-туннельных диодов (РТД) с двойным металлическим волноводом, в верхнем электроде которого сформирован периодический рисунок (метաповерхность) на базе отверстий гексагональной решетки и цепочки щелевых (сплит-ринг) резонаторов. Данное решение позволит управлять фазовой скоростью в волноводе на базе распределенного РТД и увеличивать волновое сопротивление в целях уменьшения омических потерь в волноводе, а также создания в нем режима генерации. Для предложенных дизайнов метаповерхностей было проведено электромагнитное моделирование и рассчитаны входные импедансы резонаторов.

Ключевые слова: резонансно-туннельные диоды, активные линии передач, распределенные генераторы, диоды с двойным металлическим волноводом, метаповерхности

Введение

Значительное развитие методов генерации терагерцовых (ТГц) волн открыло широкие возможности для применения данного излучения во многих областях науки [1, 2]. Существенный прогресс наблюдается в генерации частот от 100 ГГц до 1 ТГц с использованием умножителей, диодов Ганна [3] и транзисторов с высокой подвижностью электронов [4]. Непрерывно улучшаются характеристики (рабочая температура и выходная мощность излучения) квантово-каскадных лазеров (ККЛ) с рабочими частотами от 1,5 до 5 ТГц [5, 6]. Кроме того, одним из перспективных источников СВЧ и ТГц излучения являются резонансно-туннельные диоды (РТД), которые позволяют работать при комнатной температуре и достигать частот генерации более 1 ТГц. Важно отметить, что на основе РТД были продемонстрированы не только ис-

точники, но и детекторы ТГц излучения [7–9], что позволяет использовать их в качестве элементной базы для интегральных схем на кристалле, таких как приемопередающие. Одним из недостатков использования РТД в качестве генератора является малая мощность излучения, которая обычно составляет сотни микроватт. Для увеличения выходной мощности излучения предлагается использовать двумерные массивы РТД с излучающей антенной, что позволит суммировать генерируемую мощность излучения большого числа диодов при условии их взаимной синхронизации. При этом возникают задачи, связанные с согласованием РТД в составе всего массива, а также согласование коллективной моды массива с излучающей антенной. Это приводит к необходимости построения принципиальной эквивалентной схемы РТД с учетом особенностей как двухбарьерной гетероструктуры, так и архитектуры изготовленного диода. Не-

смотря на то, что РТД обычно эксплуатируют при комнатной температуре, некоторые исследования были сосредоточены на оценке влияния криогенных температур на изменение частоты и выходной мощности. Недавно было показано, что выходная ТГц мощность может быть увеличена за счет уменьшения омических потерь, причем частота колебаний и форма ВАХ практически нечувствительны к температуре [10, 11].

РТД в виде распределенной микрополосковой линии образуют активную линию передачи, которая может генерировать или усиливать СВЧ-мощность. Для этого необходимо уменьшить СВЧ-потери в такой линии и создать достаточно большое соотношение между модулем погонной отрицательной дифференциальной проводимости распределенного РТД и волновым сопротивлением образованного им волновода. Перспективным решением для увеличения волнового сопротивления является внедрение в верхний электрод периодического рисунка, который превращает верхний электрод в высокоимпедансную поверхность или фотонный кристалл. В работе предложены топологии РТД с двойным металлическим волноводом (ДМВ), у которых поверхность верхнего электрода имеет периодический рисунок (метаповерхность) на базе гексагональной решетки отверстий и цепочки сплит-ринг резонаторов. Для снижения потерь в области контакта металл-полупроводник ранее был проведен цикл технологических работ и создан технологический процесс по созданию двухбарьерных гетероструктур GaAs/AlGaAs с двумя металлическими электродами, образующих двойной металлический волновод [12]. Для этих целей была адаптирована технология, использующаяся для изготовления ККЛ [13].

Технология изготовления РТД с двойным металлическим волноводом

Технология изготовления РТД с ДМВ похожа на технологию изготовления квантово-каскадных лазеров [13]. На первом этапе на подложке GaAs выращивается многослойная гетероструктура с квантовыми ямами (меза), состоящая из нескольких эпитаксиальных слоев. Самый верхний высоколегированный контактный слой покрывается слоем металла (золото). Полученный образец помещают на другую подложку, также покрытую золотом так, чтобы золотые поверхности контактировали друг с другом, после чего обе подложки сваривают вместе (рис. 1, а, см. четвертую сторону обложки).

На втором этапе подложку, на которой выращена гетероструктура, удаляют с помощью плазмохимического травления. При этом сама гетероструктура защищена стоп-слоем AlGaAs с повышенным содержанием Al, скорость травления которого много меньше, чем у GaAs (рис. 1, б, в, см. четвертую сторону обложки). Для формирования диода на мезаструктуру напыляют верхний электрод (рис. 1, г) и с помощью плазмохимического травления удаляют область гетероструктуры, не защищенную верхним электродом (рис. 1, д).

Активный волновод на базе распределенного РТД

Толщина слоя d полупроводниковой GaAs/AlGaAs гетероструктуры, заключенной между металлическими электродами, составляет всего 1,5 мкм [12]. Такой диэлектрический зазор с примерным значением ϵ , равным 12,5, при ширине верхнего электрода W в десятки микрон соответствует волновому сопротивлению Z_0 , равному менее 1 Ом, у образованной РТД микрополосковой линии. Столь малое значение Z_0 означает большие омические потери для СВЧ-тока, текущего по металлическим обкладкам микрополосковой линии, в которой $Z_0 \sim d/W$. Большая ширина микрополосковой линии нужна для генерации большой амплитуды переменного тока и увеличения погонной отрицательной дифференциальной проводимости g . Для достижения режима СВЧ-генерации необходимо обеспечить произведение gZ_0 больше некоего порогового значения. Большие значения g связаны с плотностью тока туннельных барьеров и могут быть достижимы с помощью оптимизации дизайнов квантовых ям у РТД мезаструктуры. Увеличение Z_0 может быть достигнуто путем периодического структурирования верхнего электрода активной микрополосковой линии.

Формирование метаповерхностей для управления волновым сопротивлением линии передачи на основе РТД

Поскольку в линии передачи $Z_0 = (L/C)^{0,5}$, где L и C — погонные индуктивность и емкость, то увеличение L за счет искусственно созданного магнетизма в верхнем электроде будет эквивалентно увеличению d и приведет к росту Z_0 . Использование прорезей в виде кольцевых резонаторов в проводящей пленке приводит к росту эффективной магнитной проницаемости μ , которая может принимать отрицательные значения [14], что связано с чисто мнимым волновым вектором и экспоненциально затухающей модой волновода.

Вторым решением является внедрение в верхний электрод периодической треугольной решетки четвертьволновых отверстий, которая превращает микрополосковую линию в фотонный кристалл. При этом, вследствие омических потерь в электродах, область частот, которая соответствует запрещенной зоне, превращается в диапазон с большим волновым сопротивлением.

На рис. 2, а и 3, а (см. четвертую сторону обложки) представлены модели активных резонаторов на базе микрополосковых линий большой ширины с периодическими структурами в верхнем электроде в виде фотонного кристалла и кольцевых резонаторов. Входной импеданс у резонатора на фотонном кристалле с размерами $1,2 \times 0,45$ мм повышается с 0,5 до 2,5 Ом, как показано на рис. 2, б. Резонансная частота 25 ГГц выбрана на основании оценок граничной частоты сосредоточенных РТД, проведенных в работе [12]. При моделировании периодических структур не проводи-

ли расчет Блоховского импеданса. В качестве индикатора роста волнового сопротивления рассматривали входной импеданс резонатора.

Более широкополосным решением является использование одномерной цепочки щелевых резонаторов (рис. 3, а). Они увеличивают входное сопротивление отрезка микрополоскового волновода до 6...10 Ом в широком диапазоне частот от 7 до 20 ГГц (рис. 3, б, см. четвертую сторону обложки).

Заключение

Разработаны волноводы для генераторов СВЧ и субмиллиметрового диапазона на базе распределенных резонансно-туннельных диодов с двумя металлическими электродами. С помощью численного моделирования продемонстрирована возможность увеличения волнового сопротивления микрополосковой линии передачи путем периодического структурирования верхнего электрода. Данное увеличение проявляется в виде роста входного импеданса отрезка волновода с режимом холостого хода на противоположном конце. Приведены результаты для двух типов структур: щелевых — цепочки резонаторов и двумерной треугольной решетки отверстий, формирующих фотонных кристалл.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-22-00767.

Список литературы

1. Yachmenev A. E., Pushkarev S. S., Reznik R. R., Khabibullin R. A., Ponomarev D. S. Arsenides-and related III-V materials-based multilayered structures for terahertz applications: Various designs and growth technology // Prog. Cryst. Growth. Charact. Mater. 2020. Vol. 66. 100485. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2020.100485
2. Yachmenev A. E., Khabibullin R. A., Ponomarev D. S. Recent advances in THz detectors based on semiconductor structures with quantum confinement: a review // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. Vol. 55. 193001. DOI: 10.1088/1361-6463/ac43dd

3. Eisele H. 480 GHz oscillator with an InP Gunn device // Electron. Lett. 2010. Vol. 46. P. 422—423. DOI: 10.1049/el.2010.3362
4. Лаврухин Д. В., Ячменев А. Э., Галиев Р. Р., Хабибуллин Р. А., Пonomarev Д. С., Федоров Ю. В., Мальцев П. П. МНЕМТ с предельной частотой усиления по мощности $f_{\max} = 0.63$ ТГц на основе наногетероструктуры In_{0.42}Al_{0.58}As/In_{0.42}Ga_{0.58}As/In_{0.42}Al_{0.58}As/GaAs // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48 (1). С. 73—76.
5. Ushakov D., Afonenko A., Khabibullin R., Ponomarev D., Aleshkin V., Morozov S., Dubinov A. HgCdTe-based quantum cascade lasers operating in the GaAs phonon Reststrahlen band predicted by the balance equation method, Opt. Exp., 2020. Vol. 28. P. 25371—25382. DOI: 10.1364/OE.398552
6. Ушаков Д. В., Афоненко А. А., Глинский И. А., Хабибуллин Р. А. Высокотемпературные квантово-каскадные лазеры терагерцового диапазона: оптимизация дизайнов и экспериментальные результаты // Российский Технологический Журнал, 2022. Т. 10 (3). С. 45.
7. Maekawa T., Kanaya H., Suzuki S., Asada M. Oscillation up to 1.92 THz in resonant tunneling diode by reduced conduction loss // Appl. Phys. Exp. 2016. Vol. 9, 024101. DOI: 10.7567/APEX.9.024101
8. Mizuta H., Tanoue T. The Physics and Applications of Resonant Tunneling Diodes, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
9. Kasagi K., Suzuki S., Asada M. Large-scale array of resonant-tunneling-diode terahertz oscillators for high output power at 1 THz // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 125. 151601. DOI: 10.1063/1.5051007
10. Asada M., Suzuki S., Fukuma T. Measurements of temperature characteristics and estimation of terahertz negative differential conductance in resonant-tunneling-diode oscillators // AIP Adv. 2017. N. 7. 115226.
11. Jacobs K. J. P., Stevens B. J., Baba R., Wada O., Mukai T., Hogg R. A. Valley current characterization of high current density resonant tunnelling diodes for terahertz-wave applications // AIP Adv. 2017. N. 7. 105316.
12. Sobolev A. S., Zaitsev-Zotov S. V., Maytama M. V., Klimov E. A., Pavlov A. Y., Ponomarev D. S., Khabibullin R. A. Microwave characterization of a double-barrier GaAs/AlAs resonant tunneling diodes for active microstrip transmission lines // Opt. Eng. 8 March 2021. Vol. 60 (8). 082018, <https://doi.org/10.1117/1.OE.60.8.082018>
13. Khabibullin R. A., Shchavruk N. V., Pavlov A. Y. et al. Fabrication of a terahertz quantum-cascade laser with a double metal waveguide based on multilayer GaAs/AlGaAs heterostructures // Semiconductors. 2016. Vol. 50. P. 1377—1382. <https://doi.org/10.1134/S1063782616100134>
14. Pendry J. B., Holden A. J., Robbins D. J., and Stewart W. J. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena // IEEE Trans. Microw. Theory Tech., Nov. 1999. Vol. 47, no. 11, pp. 2075—2084.

A. S. Sobolev, Senior Researcher, Kotelnikov IREE RAS, Vice Head of the Lab. at MIPT, e-mail: sobolev.as@mipt.ru,

A. Yu. Pavlov, Researcher MIPT, Head of the Lab. IUHFSE RAS,

M. V. Maytama, Researcher at IUHFSE RAS, Researcher at Bauman MSTU,

I. A. Glinsky, Researcher at MIPT,

D. S. Ponomarev, Deputy Director, Leading Scientific Researcher at IUHFSE RAS,

R. A. Khabibullin, Head of the Lab. at MIPT, Leading Scientific Researcher at IUHFSE RAS, Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences (Kotelnikov IRE RAS), Moscow

Moscow Institute of Physics and Technology (National University), Moscow

Institute of Ultra-High-Frequency Semiconductor Electronics of the Russian Academy of Sciences (IUHFSE RAS), Moscow

Institute of Ultra-High-Frequency Semiconductor Electronics of the Russian Academy of Sciences (IUHFSE RAS), Moscow

Bauman Moscow State Technical University (Bauman MSTU)

Metasurfaces for Resonant Tunneling Diodes with Double Metal Waveguides

Received on June 23, 2023

Accepted on July 24, 2023

The paper proposes designs of distributed resonant tunneling diodes (RTDs) with a double metal waveguide (DMW), in the top electrode of which a periodic pattern (metasurface) is formed based on holes in a hexagonal array and a chain of slotted (split-ring) resonators. This solution will make it possible to control the phase velocity of the propagating wave and increase the wave impedance in order to reduce ohmic losses in the waveguide, as well as to create a generation mode in it. For the proposed designs of metasurfaces, electromagnetic modeling was carried out and the input impedances of the resonators were calculated.

Keywords: microwave sources, photonic crystals, active waveguides, high impedance waveguide terahertz radiation, metasurfaces

For citation:

Sobolev A. S., Pavlov A. Yu., Maytama M. V., Glinsky I. A., Ponomarev D. S., Khabibullin R. A. Metasurfaces for Resonant Tunneling Diodes with Double Metal Waveguides, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2023, vol. 25, no. 6, pp. 295–298.

DOI: 10.17587/nmst.25.295-298

References

1. Yachmenev A. E., Pushkarev S. S., Reznik R. R., Khabibullin R. A., Ponomarev D. S. Arsenides-and related III-V materials-based multilayered structures for terahertz applications: Various designs and growth technology, *Prog. Cryst. Growth. Charact. Mater.*, 2020, vol. 66, 100485. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2020.100485
2. Yachmenev A. E., Khabibullin R. A., Ponomarev D. S. Recent advances in THz detectors based on semiconductor structures with quantum confinement: a review, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, vol. 55, 193001. DOI: 10.1088/1361-6463/ac43dd
3. Eisele H. 480 GHz oscillator with an InP Gunn device, *Electron. Lett.*, 2010, vol. 46, pp. 422–423. DOI: 10.1049/el.2010.3362
4. Lavruchin D. V., Yachmenev A. E., Galiev R. R., Khabibullin R. A., Ponomarev D. S., Fedorov Yu. V., Maltsev P. P. Semicond. MHEMT with a power-gain cut-off frequency of $f_{\max} = 0.63$ THz on the basis of a $\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{GaAs}$ nanoheterostructure, 2014, vol. 48 (1), pp. 69–72. DOI: 10.1134/S1063782614010187
5. Ushakov D., Afonenko A., Khabibullin R., Ponomarev D., Aleshkin V., Morozov S., Dubinov A. HgCdTe-based quantum cascade lasers operating in the GaAs phonon Reststrahlen band predicted by the balance equation method, *Opt. Exp.*, 2020, vol. 28, pp. 25371–25382. DOI: 10.1364/OE.398552
6. Ushakov D. V., Afonenko A. A., Glinsky I. A., Khabibullin R. A. High-temperature terahertz quantum-cascade lasers: design optimization and experimental results, *Russ. Technol. J.*, 2022, vol. 10 (3), 45. DOI: 10.32362/2500-316X-2022-10-3-45-55
7. Maekawa T., Kanaya H., Suzuki S., Asada M. Oscillation up to 1.92 THz in resonant tunneling diode by reduced conduction loss, *Appl. Phys. Exp.*, 2016, vol. 9, 024101. DOI: 10.7567/APEX.9.024101
8. Mizuta H., Tanoue T. The Physics and Applications of Resonant Tunneling Diodes, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
9. Kasagi K., Suzuki S., Asada M. Large-scale array of resonant-tunneling-diode terahertz oscillators for high output power at 1 THz, *J. Appl. Phys.*, 2019, vol. 125, 151601. DOI: 10.1063/1.5051007
10. Asada M., Suzuki S., Fukuma T. Measurements of temperature characteristics and estimation of terahertz negative differential conductance in resonant-tunneling-diode oscillators, *AIP Adv.*, 2017, N. 7, 115226.
11. Jacobs K. J. P., Stevens B. J., Baba R., Wada O., Mukai T., Hogg R. A. Valley current characterization of high current density resonant tunnelling diodes for terahertz-wave applications, *AIP Adv.*, 2017, N. 7, 105316.
12. Sobolev A. S., Zaitsev-Zotov S. V., Maytama M. V., Klimov E. A., Pavlov A. Y., Ponomarev D. S., Khabibullin R. A. Microwave characterization of a double-barrier GaAs/AlAs resonant tunneling diodes for active microstrip transmission lines, *Opt. Eng.*, 8 March 2021, vol. 60 (8), 082018. <https://doi.org/10.1117/1.OE.60.8.082018>
13. Khabibullin R. A., Shchavruk N. V., Pavlov A. Y. et al. Fabrication of a terahertz quantum-cascade laser with a double metal waveguide based on multilayer GaAs/AlGaAs heterostructures, *Semiconductors*, 2016, vol. 50, pp. 1377–1382. <https://doi.org/10.1134/S1063782616100134>
14. Pendry J. B., Holden A. J., Robbins D. J., Stewart W. J. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, Nov. 1999, vol. 47, no. 11, pp. 2075–2084.

М. Е. Белкин, д-р техн. наук, зав. науч.-технол. лаборатории, e-mail: Belkin@mirea.ru,
К. В. Шабельник, аспирант, 2 курс, e-mail: skvmf@mail.ru
МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, 119454

ВВЕДЕНИЕ В ФОТОННЫЕ НЕЙРОННЫЕ СЕТИ

Поступила в редакцию 05.07.2023

Кратко рассмотрены: развитие фотонных нейронных сетей искусственного интеллекта, принципы построения и этапы развития фотонных нейронных сетей. Описаны виды обучения нейронных сетей искусственного интеллекта, преимущества таких сетей, а также сфера их применения для создания более эффективных систем искусственного интеллекта на базе фотонного подхода.

Ключевые слова: фотонный подход, общий принцип построения, современные отрасли применения фотоники, обучение нейронных сетей, элементы фотонной нейронной сети

Введение

Системы искусственного интеллекта (ИИ) стали неотъемлемой частью современной жизни, они используются в различных областях, таких как медицина, финансы, бизнес, производство и т. д. Однако существующие ИИ-системы имеют свои ограничения, такие как высокое энергопотребление, низкая скорость работы и ограниченная точность [1–3]. Рассматриваемые фотонные нейронные сети (ФНС) представляют собой новый тип ИИ-систем, который может преодолеть эти ограничения, и в настоящее время они являются важной областью в развитии отрасли вычислительной техники в рамках оптических технологий [4, 5].

По определению, фотонные нейронные сети — это ИИ-системы, которые используют радиоволны и свет для передачи информации [6]. Они состоят из радиочастотных и оптических компонентов, таких как модуляторы, фотодетекторы и волоконно-оптические кабели, и обрабатывают информацию с помощью радиоволн и оптических сигналов, что позволяет им работать на более высоких скоростях и с более высокой точностью, чем традиционные ИИ-системы [7].

Разработка ФНС является активной областью исследований в области систем искусственного интеллекта. Одна из главных причин интереса к этой технологии заключается в ее потенциальной способности обрабатывать данные на порядки быстрее, чем традиционные электронные схемы [8]. Одним из под-

ходов к разработке ФНС является использование оптических волноводов для передачи информации между нейронами. Это позволяет достичь высокой скорости передачи данных и снизить энергопотребление системы [9]. Другой подход заключается в применении фотонных кристаллов для создания оптических резонаторов, которые могут быть использованы для обработки информации. Этот подход может быть особенно полезен для разработки компактных и энергоэффективных систем [10].

Несмотря на то, что ФНС все еще находятся в стадии исследований, они имеют большой потенциал для создания новых, более эффективных ИИ-систем.

История развития фотонных нейронных сетей систем искусственного интеллекта

Идея применения фотонов в качестве носителей информации для создания нейронных сетей возникла в начале 2000-х годов. Одним из первых проектов в этой области был проект "Фотонные нейронные сети" (Photonics Neural Networks, PNN), запущенный в 2002 г. в Швейцарии [11, 12]. Он был основан на использовании оптических волноводов для передачи информации между нейронами.

В следующие годы было проведено множество исследований в области ФНС, которые привели к разработке новых методов и технологий. В 2015 г. исследователи из Университета Массачусетса, США

представили новый подход к созданию фотонных нейронных сетей, основанный на использовании сверхпроводниковых кубитов. В 2017 г. команда исследователей из Университета Оксфорда (Великобритания) представила новый тип фотонной нейронной сети, применяющей оптические резонаторы для передачи информации [13, 14]. Эта технология позволяет создавать нейронные сети с большим числом нейронов и связей между ними.

Сегодня ФНС активно развивают и применяют в различных областях. Например, в 2019 г. компания IBM представила прототип ФНС, которую можно использовать для обработки изображений и анализа данных в реальном времени [15]. В этом же году исследователи из Университета Оксфорда представили новый тип ФНС, способной обрабатывать информацию с высокой скоростью и эффективностью.

Таким образом, развитие ФНС продолжается, и в ближайшие годы можно ожидать появления новых и инновационных решений в области систем искусственного интеллекта [16—18].

Принципы построения фотонных нейронных сетей систем искусственного интеллекта

Рассмотрим основные принципы построения ФНС систем искусственного интеллекта [19, 20, 21]:

1) использование оптических элементов вместо электронных: это позволяет ускорить обработку данных и снизить энергопотребление;

2) использование световых волн для передачи информации между нейронами: это дает возможность увеличить скорость передачи данных и снизить задержки;

3) использование фотонных кристаллов для создания оптических решеток: это позволяет управлять потоком света и создавать сложные оптические сигналы;

4) использование квантовых свойств света для обработки информации: это может помочь решать сложные задачи, которые не могут быть решены классическими методами;

5) использование многослойных структур для построения более сложных нейронных сетей: это позволяет создавать нейронные сети с большим числом параметров и более высокой точностью обработки;

6) использование оптических резонаторов для усиления световых сигналов: это дает возможность создавать более чувствительные нейронные сети и повышать их точность;

7) использование оптических волокон для передачи информации между узлами сети: это позволяет создавать распределенные нейронные сети с большим числом узлов;

8) использование технологий микро- и нанoeлектроники для производства оптических компонентов: это дает возможность создавать более компактные и эффективные ФНС.

Построение фотонных нейронных сетей включает в себя несколько этапов.

1. *Создание оптической компонентной базы.* Для построения ФНС необходимы оптические компоненты, такие как световоды, оптические резонаторы, модуляторы, детекторы и др. Они могут быть созданы с помощью различных технологий, таких как литография, электронно-лучевая литография и фотолитография. Одним из перспективных способов создания оптических элементов для ФНС является использование интегральной оптики. Это технология, которая позволяет выполнять оптические элементы на одной кристаллической подложке, что обеспечивает компактность, а также высокую точность и надежность работы. Другим способом создания оптических элементов является применение нанотехнологий. Наночастицы могут быть использованы для построения световодов и модуляторов, что позволяет создавать более компактные и эффективные ФНС [22—24].

2. *Интеграция элементов в нейронную сеть.* Важным аспектом при создании ФНС является ее интеграция с электронными системами управления и обработки данных. Для этого используют специальные интерфейсы и преобразователи сигналов. Оптические элементы соединяют между собой для создания нейронной сети. Каждый элемент представляет собой нейрон, который может передавать информацию другим нейронам. В ФНС входные данные передаются в виде световых импульсов, которые управляют активными оптическими элементами, такими как модуляторы и фотодетекторы. Результаты вычислений также представлены в виде световых импульсов, которые могут быть далее обработаны или переданы на выход [25, 26].

3. *Обучение нейронной сети.* Нейронная сеть обучается на основе данных, которые ей подаются на вход. В зависимости от задачи, которую нужно решить, это может быть обучение с учителем, без учителя или обучение с подкреплением, [27—29]. В обучении с учителем модель обучается на основе набора данных, в которых для каждого входного значения известен соответствующий выходной результат. В обучении без учителя модель обучается на основе неразмеченных данных, позволяя ей самостоятельно выявлять закономерности и структуры. В обучении с подкреплением модель обучается на основе опыта, получаемого через взаимодействие со средой, и получает вознаграждение за правильные решения. Для обучения ФНС можно использовать различные алгоритмы оптимизации, такие как градиентный спуск и стохастический градиентный спуск [30—32]. Они позволяют настраивать параметры модели для минимизации ошибки и повышения точности предсказаний. Важным этапом обучения ФНС является проверка ее эффективности на базе новых данных. Для этого используют тестовые наборы данных, которые не были использованы в процессе обучения. Это позволяет оценить точность и обобщающую способность модели.

Для иллюстрации рассмотрим пример нейронной сети (рис. 1), в которой вычисления выполняются с использованием фотонов. Такой подход сокращает энергозатраты на обучение и позволяет проводить

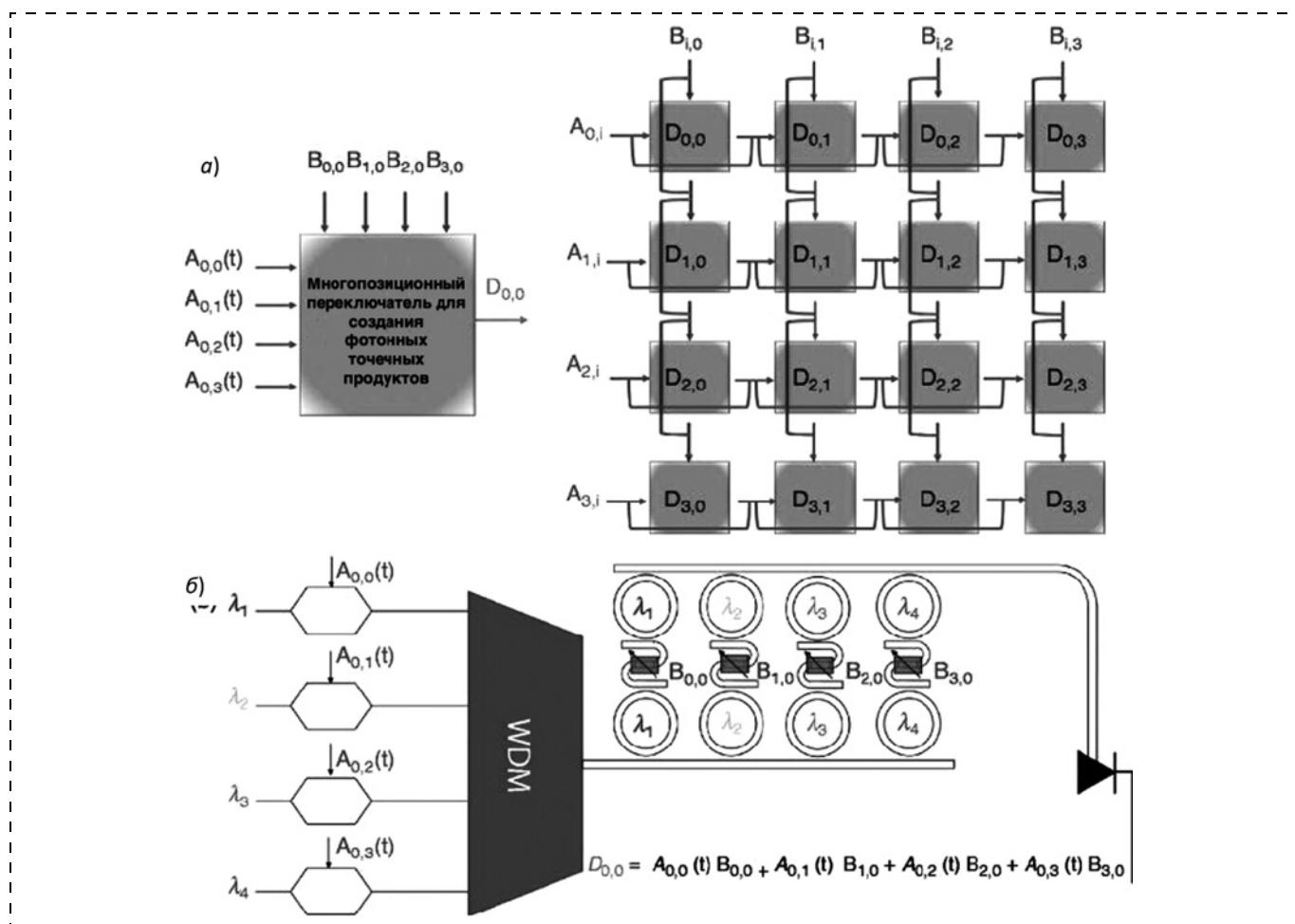


Рис. 1. Пример фотонной нейронной сети:

a — 16-элементное ядро фотонного тензора; *б* — схема вычислений

расчеты на близкой к световой скорости. Каждый чип содержит 16 световодов, которые связаны с генераторами света и ячейками памяти. Они изменяют свои оптические свойства при воздействии света. С помощью хорошо известного в оптической связи подхода — спектрального мультиплексирования (WDM) чипы настраивают таким образом, чтобы через них проходило оптическое излучение на разных длинах волн (λ_1 — λ_4). Это позволяет проводить математические операции, включая параллельное умножение матриц и обработку данных [33—35].

В целом, ФНС представляют собой инновационный подход к созданию систем искусственного интеллекта, который может привести к созданию более эффективных и быстрых решений в различных областях.

Преимущества фотонных нейронных сетей

Одним из главных преимуществ ФНС является их высокая скорость работы. Оптические и радиочастотные сигналы передаются на гигабитных скоростях, что позволяет ФНС обрабатывать информацию на порядки быстрее, чем традиционные ИИ-системы [36]. Кроме того, в ФНС можно реализовать более

высококачественные характеристики, так как цифровые оптические сигналы могут быть переданы практически без искажений, свойственных передаче электрических сигналов.

Еще одним преимуществом ФНС является их низкое энергопотребление [37]. Оптические и радиочастотные сигналы требуют гораздо меньше энергии, чем электрические сигналы, это позволяет работать на более длительных интервалах времени и использовать меньше энергии, что может быть важно для мобильных устройств и других устройств с ограниченной мощностью.

Также несомненными преимуществами ФНС являются более высокая точность, широкий диапазон частот, надежная работа, компактный размер [38—40]. Фотонные нейронные сети могут быть более точными, чем традиционные электронные системы, благодаря использованию квантовых свойств света и других оптических технологий. Оптические системы могут работать в более широкой полосе частот, что может быть полезно для обработки различных типов сверхширокополосных сигналов. Такие системы менее подвержены помехам и другим проблемам, которые могут возникнуть в электронных системах.

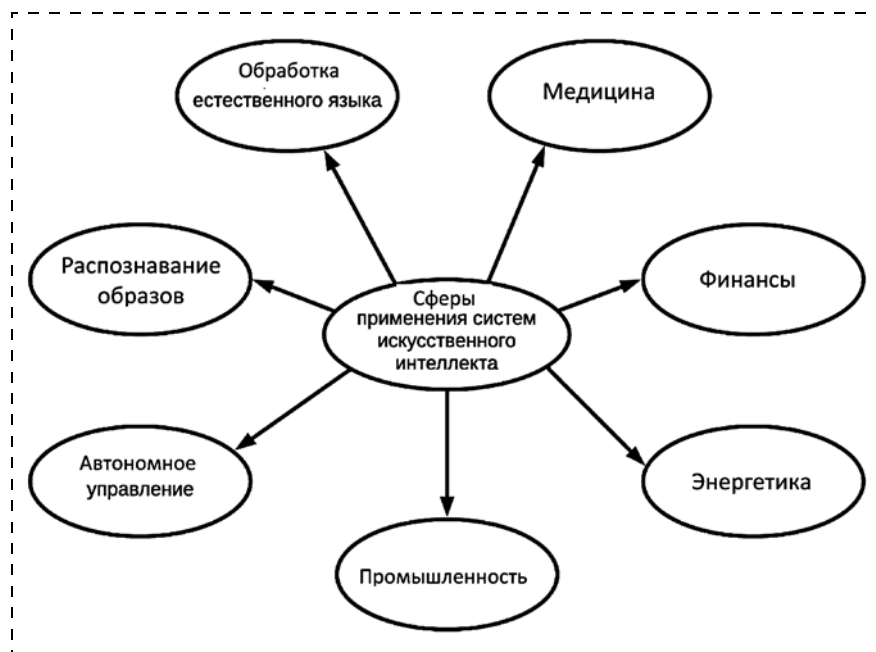


Рис. 2. Сферы применения систем искусственного интеллекта

Оптические компоненты могут быть очень компактными, что позволяет создавать устройства с существенно лучшими массогабаритными характеристиками [41].

Еще важно отметить, что ФНС способны обрабатывать несколько сигналов одновременно (см. рис. 1), это позволяет создавать сети сверхвысокой разветвленности [42, 43], ФНС также имеют высокую устойчивость к радиационным воздействиям, это может быть важно для применения в космической и ядерной технике.

Сферы применения фотонных нейронных сетей систем искусственного интеллекта

Фотонные нейронные сети могут быть использованы для создания более эффективных систем искусственного интеллекта. Они могут обрабатывать большие объемы данных и быстро анализировать информацию, что может быть полезно для различных приложений, таких как распознавание образов, обработка естественного языка и автономное управление. Кроме того, фотонные нейронные сети могут быть использованы для создания более эффективных систем машинного обучения, которые могут обучаться на больших объемах данных и быстро принимать решения в режиме реального времени. В целом, использование ФНС может значительно улучшить эффективность и производительность систем искусственного интеллекта [44–46].

Фотонные нейронные сети могут быть использованы в различных сферах применения систем искусственного интеллекта (рис. 2) [47, 48].

Рассмотрим более подробно применение ФНС в данных сферах.

Фотонные нейронные сети могут быть использованы:

1) для распознавания образов в режиме реального времени, что может быть полезно для автоматического управления роботами и автомобилями [49];

2) для анализа естественного языка и создания более эффективных систем перевода и обработки текста;

3) для создания более эффективных систем автономного управления, таких как беспилотные автомобили и дроны [50];

4) для анализа медицинских изображений и диагностики заболеваний [51];

5) для анализа финансовых данных и прогнозирования трендов на рынке;

6) для оптимизации производственных процессов и предотвращения аварийных ситуаций;

7) для оптимизации работы энергетических систем и прогнозирования потребления энергии.

В целом, ФНС могут найти применение в любой сфере, где требуется обработка больших объемов данных и быстрый анализ информации [52, 53].

Заключение

В данной работе кратко рассмотрены история развития, принципы построения, преимущества и сферы применения ФНС систем искусственного интеллекта.

Фотонные нейронные сети представляют собой новый тип ИИ-систем, который может преодолеть ограничения традиционных ИИ-систем. Они работают на более высоких скоростях, имеют большую точность и требуют меньше энергии. Фотоника может значительно повысить эффективность и точность радиоэлектронных систем. Она позволяет передавать сигналы на более высоких скоростях и с более высоким качеством, что приводит к более точным измерениям и мониторингу окружающей среды. Таким образом, ФНС могут быть применены в различных областях и имеют большой потенциал для улучшения нашей жизни.

В целом, развитие ФНС может привести к созданию более быстрых и эффективных систем искусственного интеллекта, которые могут использоваться в различных областях, таких как медицина, автомобильная промышленность, финансы и технологии. Однако разработка ФНС также сталкивается с некоторыми техническими и экономическими вызовами, такими как высокие затраты на производство и сложность интеграции существующих электронных систем. Тем не менее, развитие фотонных нейронных сетей продолжает привлекать внимание исследователей

и инженеров, и в ближайшие годы можно ожидать появления новых и инновационных решений в области систем искусственного интеллекта.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (грант в форме субсидии, шифр темы FSFZ-2022-005).

Список литературы

1. Bagherian H., Skirlo S., Shen Y., Meng H., Ceperic V., Soljacic M. On-chip optical convolutional neural networks, 2018, arXiv:1808.03303. Accessed: Dec. 7, 2019; сайт, URL: <https://arxiv.org/abs/1808.03303>, дата обращения: 10.04.2023.
2. Caulfield H. J., Kinser J., Rogers S. K. Optical neural networks // Proc. IEEE. Oct. 1989. Vol. 77, N. 10. P. 1573–1583.
3. Chakraborty I., Saha G., Roy K. Photonic in-memory computing primitive for spiking neural networks using phase-change materials // Phys. Rev. Appl., 2019. Vol. 11, N. 1. Art. no. 014063.
4. Галицын А., Егоров В., Егоров Е. Радиофотоника — передний край обороны страны // Современная электроника. 2021. № 8. С. 50–60.
5. Stoll H. M., Lee L.-S. A continuous-time optical neural network // Proc. IEEE Int. Conf. Neural Netw., Jul. 1988. P. 373–384.
6. Chakraborty I., Saha G., Sengupta A., Roy K. Toward fast neural computing using all-photonic phase change spiking neurons // Scient. Rep., vol. 8, no. 1, 2018, Art. no. 012980.
7. Zhang Q., Yu H., Barbiero M., Wang B., Gu M. Artificial neural networks enabled by nanophotonics, Light Sci. Appl., 2019. Vol. 8, N. 42. P. 1–14.
8. Белкин М. Е., Сигов А. С. Новое направление фотоники сверхвысокочастотная оптоэлектроника // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54, № 8. С. 901–914.
9. Кобцев С. М. Фотоника способна стать двигателем экономики // Фотоника. 2011. № 2 (26). С. 4–9.
10. Jutamulia S., Yu F. Overview of hybrid optical neural networks // Opt. Laser Technol., 1996. Vol. 28, N. 2. P. 59–72.
11. Shastri B. J., Tait A. N., Ferreira de Lima T., et al. Photonics for artificial intelligence and neuromorphic computing // Nat. Photonics, 2021. Vol. 15, N. 2. P. 102–114.
12. Tait A. N., Nahmias M. A., Tian Y., Shastri B. J., Prucnal P. R. Photonic neuromorphic signal processing and computing // Nanophotonic Information Physics. Berlin, Germany, Springer, 2014. P. 183–222.
13. Van der Sande G., Brunner D., Soriano M. C. Advances in photonic reservoir computing // Nanophotonics, 2017. Vol. 6, N. 3. P. 561–576.
14. Intel Delivers ‘Real-Time AI // Microsoft’s New Accelerated Deep Learning Platform: website (Aug. 2017), URL: <https://newsroom.intel.com/news/intel-delivers-real-time-ai-microsofts-accelerated-deep-learning-platform/>, accessed: 04.10.2023.
15. Omodei D., Hernandez D., Sastry G., et al. Ai and Computer. San Francisco, Opera, 2018. URL: <https://openai.com/blog/ai-and-compute/#fn1>, accessed: 04.10.2023.
16. Голов Н. А., Усачев В. А., Боев С. Ф., Савченко В. П., Шулунов А. Н., Зубарев Ю. Б. Эволюция радиофотоники и перспективы ее применения в радиолокации // РТИ Системы ВКО — 2017: Труды V Всероссийской научно-технической конференции, 2017.
17. Liu J., Wu Q., Sui X., et al. Research progress in optical neural networks: theory, applications and developments // Photonix. 2021. Vol. 2, N. 1. P. 5.
18. Misra J., Saha I. Artificial neural networks in hardware: A survey of two decades of progress // Neurocomputing, 2010. Vol. 74, N. 1–3. P. 239–255.
19. De Marinis L., Cococcioni M., Castoldi P., Andriolli N. // Photonic Neural Networks: A Survey // IEEE Access, 2019.
20. Gu M., Dong Y., Yu H., Luan H., Zhang Q. Perspective on 3D vertically-integrated photonic neural networks based on VCSEL arrays // Nanophotonics. 2023. Vol. 12 (5). P. 827–832.
21. Abu-Mostafa Y., Psaltis D. Optical neural computers // Sci. Amer., Mar. 1987, Vol. 256, N. 3. P. 88–95.
22. Belkin M. E., Sigov A. S. Some trend in super-high frequency optoelectronics // Journal of Communications Technology and Electronics. 2009. Vol. 54, N. 8. P. 855–868.
23. Casasent D. Optical processing inneural networks // IEEEExpert. Oct. 1992. Vol. 7, N. 5. P. 55–61.
24. Yao J. Photonic Integrated Circuits for Microwave Photonics // Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR), 2018.
25. Cohen E., Malka D., Shemer A., Shahmoon A., Zalevsky Z., London M. Neural networks within multi-core optic fibers // Sci. Rep., 2016. Vol. 6. Art. no. 029080.
26. Sze V., Chen Y.-H., Yang T.-J., Emer J. S. Efficient processing of deep neural networks: A tutorial and survey // Proc. IEEE, Dec. 2017. Vol. 105, N. 12. P. 2295–2329.
27. Passalis N., Mourgiaris-Alexandris G., Tsakyridis A., Pleros N., Tefas A. Training deep photonic convolutional neural networks with sinusoidal activations // IEEE Trans. Emerg. Topics Comput. Intell., to be published.
28. Lin X., Rivenson Y., Yardimci N. T., Veli M., Luo Y., Jarrahi M., Ozcan A. All-optical machine learning using diffractive deep neural networks // Science, to be published.
29. Lin X., Rivenson Y., Yardimci N. T. et al. All-optical machine learning using diffractive deep neural networks // Science. 2018. Vol. 361, N. 6406. P. 1004.
30. Hamerly R., Bernstein L., Sludds A., Soljacic M., Englund D. Large-scale optical neural networks based on photoelectric multiplication // Phys. Rev. X. Art. no. 021032. Vol. 9, N. 2. 2019.
31. Hughes T. W., Minkov M., Shi Y., Fan S. Training of photonic neural networks through in situ backpropagation and gradient measurement // Optica, Jul. 2018. Vol. 5, N. 7. P. 864–871.
32. Bangari V., Marquez B. A., Miller H. B., Tait A. N., Nahmias M. A., de Lima T. F., Peng H.-T., Prucnal P. R., Shastri B. J. Digital electronics and analog photonics for convolutional neural networks (DEAP- CNNs), 2019, arXiv:1907.01525. Accessed: Dec. 7, 2019; URL: <https://arxiv.org/abs/1907.01525>, accessed: 10.04.2023.
33. Shi B., Calabretta N., Bunandar D., Englund D., Stabile R. WDM weighted sum in an 8×8 SOA-based InP cross-connect for photonic deep neural networks // Proc. Photon. Switching Computer. (PSC). 2018. P. 1–3.
34. Ramos F., Kehayas E., Martinez J. M., Clavero R., Marti J., Stampoulidis L., Tsiokos D., Avramopoulos H., Zhang J., Holm-Nielsen P. V., Chi N., Jeppesen P., Yan N., Monroy I. T., Koonen A. M. J., Hill M. T., Liu Y., Dorren H. J. S., Van Caenegem R., Colle D., Pickavet M., Ripsati B. IST-LASAGNE: Towards all-optical label swapping employing optical logic gates and optical flip-flops // J. Lightw. Technol., Oct. 2005. Vol. 23, N. 10. P. 2993–3011.
35. Kim J.-Y., Kang J.-M., Kim T.-Y., Han S.-K. All-optical multiple logic gates with XOR, NOR, OR, and NAND functions using parallel SOA-MZI structures: Theory and experiment // J. Lightw. Technol., Sep. 2006. Vol. 24, N. 9. P. 3392–3399.
36. Shen Y., Bai Y. Statistical computing with integrated photonics system // Proc. 24th OptoElectron. Commun. Conf. (OECC) Int. Conf. Photon. Switching Comput. (PSC), Jul. 2019, 1 p.
37. Zuo Y., Li B., Zhao Y., Jiang Y., Chen Y.-C., Chen P., Jo G.-B., Liu J., Du S. All-optical neural network with nonlinear activation functions // Optica, Sep. 2019. Vol. 6, N. 9. P. 1132–1137.
38. Головастиков Н. В., Дорожкин П. С., Сойфер В. А. Интеллектуальные технические системы на основе фотоники // Онтология проектирования. 2021. Т. 11, № 4 (42). С. 422–436.
39. Кузяков Б. А. "Фотоника-2013" — новые технологии и новые возможности в мире лазеров и оптики // Интеграл. 2013. № 1–2. С. 29–33.
40. Сафронов К. Р., Бессонов В. О., Федянин А. А. Оптимизация многослойных фотонных структур с помощью искусственных нейронных сетей для получения заданного оптического отклика // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2021. Т. 114, № 5–6 (9). С. 360–364.
41. Кузяков Б. А. Перспективные разработки в сфере фотоники // Интеграл. 2008. № 6. С. 10–12.
42. Tait A. N., Nahmias M. A., Tian Y., Shastri B. J., Prucnal P. R. Photonic neuromorphic signal processing and computing // Nanophotonic Information Physics. Berlin, Germany: Springer, 2014. P. 183–222.

43. Zhang Q. M., Yu H. Y., Barbiero M., Wang B. K., Gu M. Artificial neural networks enabled by nanophotonics // *Light: Sci. Appl.*, 2019. Vol. 8. P. 14.
44. Певчих К. Э., Светиков В. В. Фотонные интегральные схемы: перспективы разработки и производства в России (развитие технологических платформ интегральной фотоники) // *Наноиндустрия*. 2021. Т. 14, № S7 (107). С. 499—500.
45. Сперанский В. С. Современные и перспективные технологии радиолокации // *Радиоэлектронные устройства и системы для инфокоммуникационных технологий — РЭУС-2019: Доклады Всероссийской конференции (с международным участием), Москва, 29—31 мая 2019 года. Москва: Московское НТО радиотехники, электроники и связи им. А. С. Попова, 2019. С. 78—80.*
46. Belkin M. E., Loparev A. V., Sigov A. S. et al. Tunable RF-band optoelectronic oscillator and optoelectronic computer-added design model for its simulation // *Microwave and Optical Technology Letters*. 2011. Vol. 53, N. 11. P. 2474—2477.
47. Hendrickson S. M., Foster A. C., Camacho R. M., Clader B. D. Integrated nonlinear photonics: Emerging applications and ongoing challenges [Invited] // *J. Opt. Soc. Amer. B, Opt. Phys.*, Dec. 2014. Vol. 31, N. 12. P. 3193—3203.
48. de Lima T. F., Peng H., Tait A. N., Nahmias M. A., Miller H. B., Shastri B. J., Prucnal P. R. Machine learning with neuromorphic photonics // *J. Lightwave. Technol.*, Mar. 1, 2019. Vol. 37, N. 5. P. 1515—1534.
49. Ashtiani F., Geers A. J., Aflatouni F. An on-chip photonic deep neural network for image classification // *Nature*, 2022. Vol. 606, N. 7914. P. 501—506.
50. Shi B., Calabretta N., Stabile R. Image classification with a 3-layer SOA-based photonic integrated neural network // *Proc. 24th OptoElectron. Commun. Conf. (OECC) Int. Conf. Photon. Switching Comput. (PSC)*, Jul. 2019. P. 1—3.
51. Europractice. Imec's Si-Photonics iSiPP50G. Accessed: Dec. 7, 2019; website, URL: <http://europractice-ic.com/mpw-prototyping/siphotonics/imec/>, accessed: 04/10/2023.
52. Павлов А. В. Методы обработки информации в фотонике. Т. 1. Изд. 3-е, доп. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2017. 84 с.
53. Сигейкин Г. И., Барачевский В. А., Прудников Н. В. Фотоника и нанофотоника: состояние и перспективы // *Нано- и микросистемная техника*. 2014. № 8 (169). С. 53—56.

M. E. Belkin, D. Sc., Head of Scientific-technol. Laboratory, e-mail: Belkin@mirea.ru,
K. V. Shabelnik, Postgraduate student, 2nd year, e-mail: skvmf@mail.ru
 MIREA — Russian Technological University, Moscow, 119454

Corresponding author:

Mikhail E. Belkin, D. Sc., Head of Scientific-technol. Laboratory MIREA — Russian Technological University, Moscow, 119454, e-mail: Belkin@mirea.ru

Introduction to Photonic Neural Networks

*Received on July 05, 2023
 Accepted on August 01, 2023*

Annotation. The article briefly discusses: the development of photonic neural networks of artificial intelligence, the principles of construction and stages of development of photonic neural networks. The types of training of artificial intelligence neural networks, the advantages of such networks, as well as the scope of their application for creating more efficient artificial intelligence systems based on the photonic approach are described.

Keywords: photonic approach, general principle of construction, modern branches of photonics application, training of neural networks, elements of a photonic neural network

For citation:

Belkin M. E., Shabelnik K. V. Introduction to Photonic Neural Networks, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2023, vol. 25, no. 6, pp. 299—305.

DOI: 10.17587/nmst.25.299-305

References

1. Bagherian H., Skirlo S., Shen Y., Meng H., Ceperic V., Soljacic M. On-chip optical convolutional neural networks, 2018, arXiv:1808.03303. Accessed: Dec. 7, 2019; website, URL: <https://arxiv.org/abs/1808.03303>, accessed: 04/10/2023.
2. Caulfield H. J., Kinser J., Rogers S. K. Optical neural networks, *Proc. IEEE*, Oct. 1989, vol. 77, no. 10, pp. 1573—1583.
3. Chakraborty I., Saha G., Roy K. Photonic in-memory computing primitive for spiking neural networks using phase-change materials, *Phys. Rev. Appl.*, 2019, vol. 11, no. 1, Art. no. 014063.
4. Galitsyn A., Egorov V., Egorov E. Radiophotonics is the leading edge of the country's defense, *Modern Electronics*, 2021, no. 8, pp. 50—60 (in Russian).
5. Stoll H. M., Lee L.-S. A continuous-time optical neural network, *Proc. IEEE Int. Conf. Neural Netw.*, Jul. 1988, pp. 373—384.
6. Chakraborty I., Saha G., Sengupta A., Roy K. Toward fast neural computing using all-photon phase change spiking neurons, *Scient. Rep.*, 2018, vol. 8, no. 1, Art. no. 012980.
7. Zhang Q., Yu H., Barbiero M., Wang B., Gu M. Artificial neural networks enabled by nanophotonics, *Light Sci. Appl.*, 2019, vol. 8, no. 42, pp. 1—14.
8. Belkin M. E., Sigov A. S. New direction of photonics ultra-high-frequency optoelectronics, *Radio engineering and electronics*, 2009, vol. 54, no. 8, pp. 901—914 (in Russian).
9. Kobtsev S. M. Photonics is able to become the engine of the economy, *Photonics*, 2011, no. 2 (26), pp. 4—9 (in Russian).
10. Jutamulia S., Yu F. Overview of hybrid optical neural networks, *Opt. Laser Technol.*, 1996, vol. 28, no. 2, pp. 59—72.
11. Shastri B. J., Tait A. N., Ferreira de Lima T., et al. Photonics for artificial intelligence and neuromorphic computing, *Nat. Photonics*, 2021, vol. 15, no. 2, pp. 102—114.

12. Tait A. N., Nahmias M. A., Tian Y., Shastri B. J., Prucnal P. R. Photonic neuromorphic signal processing and computing, *Nanophotonic Information Physics*. Berlin, Germany: Springer, 2014, pp. 183–222.
13. Van der Sande G., Brunner D., Soriano M. C. Advances in photonic reservoir computing, *Nanophotonics*, 2017, vol. 6, no. 3, pp. 561–576.
14. Intel Delivers ‘Real-Time AI’ in Microsoft’s New Accelerated Deep Learning Platform: website (Aug. 2017), URL: <https://newsroom.intel.com/news/intel-delivers-real-time-ai-microsofts-accelerated-deep-learning-platform/>, accessed: 04/10/2023.
15. Omodei D., Hernandez D., Sastry G., et al. Ai and Computer, San Francisco, Opera, 2018: website, URL: <https://openai.com/blog/ai-and-compute/#fn1>, accessed: 04/10/2023.
16. Golov N. A., Usachev V. A., Boev S. F., Savchenko V. P., Shulunov A. N., Zubarev Yu. B. Evolution of radiophotonics and prospects of its application in radar, *RTI Systems of East Kazakhstan Region — 2017: Proceedings of the V All-Russian scientific and technical conferences* (in Russian).
17. Liu J., Wu Q., Sui X., et al. Research progress in optical neural networks: theory, applications and developments, *PhotonIX*, vol. 2, no. 1, p. 5, 2021.
18. Misra J., Saha I. Artificial neural networks in hardware: A survey of two decades of progress, *Neurocomputing*, 2010, vol. 74, no. 1–3, pp. 239–255.
19. De Marinis L., Cococcioni M., Castoldi P., Andriolli N. Photonic Neural Networks: A Survey, *2019 IEEE Access*.
20. Gu M., Dong Y., Yu H., Luan H., Zhang Q. Perspective on 3D vertically-integrated photonic neural networks based on VCSEL arrays, *Nanophotonics*, 2023, vol. 12 (5), pp. 827–832.
21. Abu-Mostafa Y., Psaltis D. Optical neural computers, *Sci. Amer.*, Mar. 1987, vol. 256, No. 3, pp. 88–95.
22. Belkin M. E., Sigov A. S. Some trend in super-high frequency optoelectronics, *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2009, vol. 54, no. 8, pp. 855–868.
23. Casasent D. Optical processing in neural networks, *IEEE Expert*, Oct. 1992, vol. 7, no. 5, pp. 55–61.
24. Yao J. Photonic Integrated Circuits for Microwave Photonics, *2018 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR)*.
25. Cohen E., Malka D., Shemer A., Shahmoon A., Zalevsky Z., London M. Neural networks within multi-core optic fibers, *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, Art. no. 029080.
26. Sze V., Chen Y.-H., Yang T.-J., Emer J. S. Efficient processing of deep neural networks: A tutorial and survey, *Proc. IEEE*, Dec. 2017, vol. 105, no. 12, pp. 2295–2329.
27. Passalis N., Mourgiyas-Alexandris G., Tsakyridis A., Pleros N., Tefas A. Training deep photonic convolutional neural networks with sinusoidal activations, *IEEE Trans. Emerg. Topics Comput. Intell.*, to be published.
28. Lin X., Rivenson Y., Yardimci N. T., Veli M., Luo Y., Jarrahi M., Ozcan A. All-optical machine learning using diffractive deep neural networks, *Science*, to be published.
29. Lin X., Rivenson Y., Yardimci N. T., et al. All-optical machine learning using diffractive deep neural networks, *Science*, 2018, vol. 361, no. 6406, pp. 1004.
30. Hamerly R., Bernstein L., Sludds A., Soljačić M., Englund D. Large-scale optical neural networks based on photoelectric multiplication, *Phys. Rev. X*, 2019, vol. 9, no. 2, Art. no. 021032.
31. Hughes T. W., Minkov M., Shi Y., Fan S. Training of photonic neural networks through in situ backpropagation and gradient measurement, *Optica*, Jul. 2018, vol. 5, no. 7, pp. 864–871.
32. Bangari V., Marquez B. A., Miller H. B., Tait A. N., Nahmias M. A., de Lima T. F., Peng H.-T., Prucnal P. R., Shastri B. J. Digital electronics and analog photonics for convolutional neural networks (DEAP- CNNs), 2019, arXiv:1907.01525. Accessed: Dec. 7, 2019, URL: <https://arxiv.org/abs/1907.01525>, accessed: 04/10/2023.
33. Shi B., Calabretta N., Bunandar D., Englund D., Stabile R. WDM weighted sum in an 8×8 SOA-based InP cross-connect for photonic deep neural networks, *Proc. Photon. Switching Computer. (PSC)*, 2018, pp. 1–3.
34. Ramos F., Kehayas E., Martinez J. M., Clavero R., Marti J., Stampoulidis L., Tsiokos D., Avramopoulos H., Zhang J., Holm-Nielsen P. V., Chi N., Jeppesen P., Yan N., Monroy I. T., Koonen A. M. J., Hill M. T., Liu Y., Dorren H. J. S., Van Caenegem R., Colle D., Pickavet M., Ripsati B. IST-LASAGNE: Towards all-optical label swapping employing optical logic gates and optical flip-flops, *J. Lightw. Technol.*, Oct. 2005, vol. 23, no. 10, pp. 2993–3011.
35. Kim J.-Y., Kang J.-M., Kim T.-Y., Han S.-K. All-optical multiple logic gates with XOR, NOR, OR, and NAND functions using parallel SOA-MZI structures: Theory and experiment, *J. Lightw. Technol.*, Sep. 2006, vol. 24, no. 9, pp. 3392–3399.
36. Shen Y., Bai Y. Statistical computing with integrated photonics system, *Proc. 24th Optoelectron. Commun. Conf. (OECC) Int. Conf. Photon. Switching Comput. (PSC)*, Jul. 2019, p. 1.
37. Zuo Y., Li B., Zhao Y., Jiang Y., Chen Y.-C., Chen P., Jo G.-B., Liu J., Du S. All-optical neural network with nonlinear activation functions, *Optica*, Sep. 2019, vol. 6, no. 9, pp. 1132–1137.
38. Tadpoles N. V., Dorozhkin P. S., Soyfer V. A. Intelligent technical systems based on photonics, *Design ontology*, 2021, vol. 11, no. 4 (42), pp. 422–436 (in Russian).
39. Kuzyakov B. A. "Photonics-2013" — new technologies and new opportunities in the world of lasers and optics, *Integral*, 2013, no. 1–2, pp. 29–33 (in Russian).
40. Safronov K. R., Bessonov V. O., Fedyanin A. A. Optimization of multilayer photonic structures using artificial neural networks to obtain a given optical response, *Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2021, vol. 114, no. 5–6 (9), pp. 360–364 (in Russian).
41. Kuzyakov B. A. Promising developments in the field of photonics, *Integral*, 2008, no. 6, pp. 10–12 (in Russian).
42. Tait A. N., Nahmias M. A., Tian Y., Shastri B. J., Prucnal P. R. Photonic neuromorphic signal processing and computing, *Nanophotonic Information Physics*, Berlin, Germany, Springer, 2014, pp. 183–222.
43. Zhang Q. M., Yu H. Y., Barbiero M., Wang B. K., Gu M. Artificial neural networks enabled by nanophotonics, *Light: Sci. Appl.*, 2019, vol. 8, p. 14.
44. Pevchikh K. E., Svetikov V. V. Photonic integrated circuits: prospects of development and production in Russia (development of technological platforms of integrated photonics), *Nanoindustry*, 2021, vol. 14, no. S7 (107), pp. 499–500 (in Russian).
45. Speransky V. S. Modern and promising radar technologies, Radioelectronic devices and systems for infocommunication technologies — REUS-2019: Reports of the All-Russian Conference (with international participation), Moscow, May 29–31, 2019. — Moscow: NTO of Radio Engineering, Electronics and Communications named after A. S. Popov, 2019. pp. 78–80 (in Russian).
46. Belkin M. E., Loparev A. V., Sigov A. S. et al. Tunable RF-band optoelectronic oscillator and optoelectronic computer-added design model for its simulation, *Microwave and Optical Technology Letters*, 2011, vol. 53, no. 11, pp. 2474–2477.
47. Hendrickson S. M., Foster A. C., Camacho R. M., Clader B. D. Integrated nonlinear photonics: Emerging applications and ongoing challenges [Invited], *J. Opt. Soc. Amer. B, Opt. Phys.*, Dec. 2014, vol. 31, no. 12, pp. 3193–3203.
48. de Lima T. F., Peng H., A Tait. N., Nahmias M. A., Miller H. B., Shastri B. J., Prucnal P. R. Machine learning with neuromorphic photonics, *J. Lightwave. Technol.*, Mar. 1, 2019, vol. 37, no. 5, pp. 1515–1534.
49. Ashtiani F., Geers A. J., Aflatouni F. An on-chip photonic deep neural network for image classification, *Nature*, 2022, vol. 606, no. 7914, pp. 501–506.
50. Shi B., Calabretta N., Stabile R. Image classification with a 3-layer SOA-based photonic integrated neural network, *Proc. 24th Optoelectron. Commun. Conf. (OECC) Int. Conf. Photon. Switching Comput. (PSC)*, Jul. 2019, pp. 1–3.
51. Europractice. Imec’s Si-Photonics iSiPP50G. Accessed: Dec. 7, 2019: website, URL: <http://europractice-ic.com/mpw-prototyping/siphotonics/imec/>, accessed: 04/10/2023.
52. Pavlov A. V. Methods of information processing in photonics, vol. 1. 3rd edition, expanded. Saint Petersburg, Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, 2017. 84 p (in Russian).
53. Sigeikin G. I., Barachevsky V. A., Prudnikov N. V. Photonics and nanophotonics: state and prospects, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2014, no. 8 (169), pp. 53–56 (in Russian).

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ "НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА" В 2023 г.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Андреева Н. В., Петухов А. Е., Рындин Е. А., Лучинин В. В., Айвазян В. М. Сканирующая туннельная микроскопия как метод анализа корреляции локальных резистивных и сегнетоэлектрических свойств в мемристивных композициях № 2
- Глухова О. Е., Слепченко М. М., Кицюк Е. П., Шаман Ю. П., Герасименко А. Ю. Функционализация наночастицами BaO графен-нанотрубных наноструктур для устройств с полевой электронной эмиссией. № 6
- Мальцев П. П., Ганжа А. А., Павлов В. Ю., Михалев А. О., Козлитин А. И., Сарайкин В. В. Исследование полимерных нитей с nanoостровковой топологией наногетероструктур алюминия № 5
- Поздняков Д. В., Борздов А. В., Борздов В. М. Особенности переноса электронов через области контакта между полупроводниковыми квантовыми проволоками с различным поперечным сечением. № 6
- Соболева О. И., Польшвинова М. Р., Ильин О. И., Ильина М. В. Влияние времени активации на пьезоэлектрические свойства легированных азотом углеродных нанотрубок. № 3

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

- Горюнов И. В., Иовдальский В. А., Федоров Н. А. Совершенствование конструкции генераторного модуля СВЧ-диапазона. № 3
- Койгеров А. С. Теоретические особенности применения модифицированной модели связанных мод и ее формализации на основе Р-матриц при расчете частотных характеристик фильтров на ПАВ. № 4
- Лысенко И. Е., Денисенко М. А., Исаева А. С., Козлов А. В. Разработка и моделирование двухмассового двухосевого инерциального МЭМС-сенсора. № 1
- Масальский Н. В. Низковольтные логические вентили на базе вертикальных GAA нанотранзисторов. № 5
- Руденко М. К., Мяконьких А. В., Лукичев В. Ф. Математическое моделирование аспектной зависимости глубокого криогенного травления кремния для различных вариантов топологии маски № 1

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

- Васильев Д. В., Костюк Д. В., Казаков Ю. В., Касаткин С. И., Амеличев В. В., Орлов Е. П., Макарова Е. Е. Исследование синтетических антиферромагнитных наноструктур на основе CoFeB/Ru/CoFe № 3
- Воловлюкова О. В., Силаков Г. О., Лазаренко П. И., Гаврилов С. А. Влияние pH и температуры этанола на его фотокаталитическое окисление на структурах por-Si/Pd № 6
- Грабов А. Б., Жукова С. А., Суханов В. И. Разработка методов статистического контроля процесса в технологии анизотропных магниторезистивных датчиков. № 4
- Дубов Е. А., Пронин И. А., Комолов А. С., Якушова Н. Д. Исследование эволюции поверхностных свойств порошков ZnO под действием механоактивации № 1
- Ефимов А. С., Темнов А. М., Зайцев А. А., Королькова Д. Д., Пашков А. Н., Есипова Т. М., Шарпов Н. А., Дудинов К. В., Курочка А. С., Белов Р. Г. Система Au—Sn для монтажа кристаллов на пластине в микроэлектронике СВЧ методом взаимной переходной диффузии № 4
- Жукова С. А., Обижаев Д. Ю., Суздальцев С. Ю. Проблемы технологии герметизации на уровне пластин при изготовлении чувствительного элемента для микромеханического акселерометра. № 5
- Козин А. С., Сухов И. В., Ильин К. А., Пронин И. А., Головяшкин А. Н. Исследование структурных и электрофизических параметров пленок ZnO:Al, полученных золь-гель методом № 6
- Оракова М. М., Нагаплежева Р. Р., Цеева Ф. М., Караф Д. А., Бозиев Э. Х. Исследование угла скольжения капли воды с поверхности КЭМ (111) № 1
- Панов М. Ф., Лучинин В. В. Оперативный контроль подложек и эпитаксиальных слоев карбида кремния и алмаза методами ИК спектроскопии № 3
- Печерская Е. А., Зинченко Т. О., Голубков П. Е., Карпанин О. В., Гуринов С. А., Новичков М. Д. Анализ влияния технологических параметров на свойства прозрачных проводящих оксидов. № 4
- Рембеза Е. С., Свистова Т. В., Кошелева Н. Н., Пермяков Д. С., Гречкина М. В., Меньшикова Т. Г., Ромасев С. А. Синтез и электрофизические свойства пленок оксида меди для датчиков газов. № 2

- Соловьев В. А., Пронин И. А., Мишкин В. П., Карманов А. А., Якушова Н. Д., Нищев К. Н.** Морфологический контроль тонких диэлектрических пленок, полученных магнетронным ВЧ-распылением и термическим испарением в вакууме № 4
- Сухов И. В., Козин А. С., Пронин И. А., Головяшкин А. Н., Комолов А. С., Карманов А. А., Якушова Н. Д.** Исследование влияния комбинированного фото- и термического отжига на структуру и свойства пленок оксида цинка для гибкой электроники № 5

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

- Адамович Д. С., Айвазян В. М., Хмельницкий И. К., Лучинин В. В., Парфенович С. Е., Орехов Ю. Д., Карелин А. М., Холодкова Е. Е.** Управление манипулятором с помощью сенсорной перчатки на основе ионных электроактивных полимеров . . № 4
- Алешин А. Н., Харитонова К. Ю., Зенченко Н. В., Рубан О. А.** Механизмы образования токопроводящих каналов в биполярных мемристорах различных конструкций. № 5
- Вострецова Л. Н., Рибенек В. А., Вострецов Д. Я.** Эффект переключения резистивных состояний в светодиодных структурах на основе InGaN/GaN . . № 1
- Галкин А. А., Кочурина Е. С., Тимошенков С. П., Еркин П. В., Тимошенков А. С., Михеев А. В., Родин А. М.** Калибровка инерциального измерительного модуля на основе МЭМС. № 5
- Драгунов В. П., Остертак Д. И., Синицкий Р. Е., Драгунова Е. В.** Делитель напряжения на переключаемых конденсаторах для МЭМ генераторов . . № 2
- Ефименко Е. В., Фанченко С. С.** О сбоеустойчивости интегральных схем программируемой логики при радиационном облучении № 2
- Кондрашов К. К., Гасников А. О., Калинин С. Б., Лучинин В. В.** Информационная безопасность микросистем. Микроконтроллер № 6
- Печерская Е. А., Гурин С. А., Новичков М. Д.** Временная стабильность составных тонкопленочных резистивных структур № 2
- Просянюк В. В., Суворов И. С., Паршиков Б. Ю., Прудников Н. В.** Тенденции развития и технический уровень резервных источников тока на основе энергетических конденсированных систем. . № 1

- Семенистая Т. В., Бережная В. Е.** Разработка системы обнаружения метана бытовым газосигнализатором № 1
- Соболев А. С., Павлов А. Ю., Майтама М. В., Глинский И. А., Пономарев Д. С., Хабибуллин Р. А.** Меттаповерхности для резонансно-туннельных диодов с двойным металлическим волноводом. № 6
- Тестов О. А., Айвазян В. М., Хмельницкий И. К., Лучинин В. В., Гареев К. Г., Карелин А. М., Парфенович С. Е., Тестов Д. О., Холодкова Е. Е.** Микроиглы — гетерогенные интеллектуальные микросистемы для трансдермального мониторинга и коррекции состояния организма. № 3
- Ткаченко А. В., Лысенко И. Е., Козлов А. В.** Исследование электромагнитных параметров радиочастотного микромеханического переключателя, предназначенного для работы в приемопередающих системах 5G № 2
- Чаплыгин Ю. А., Лосев В. В., Хлыбов А. И., Родионов Д. В., Котляров Е. Ю., Гуминов Н. В.** Методика экстракции входной емкости затвора GaN полевого транзистора в гигагерцовом диапазоне № 5

СИСТЕМЫ НА КРИСТАЛЛЕ

- Гамкредидзе С. А., Гнатюк Д. Л., Зуев А. В., Мальцев П. П., Матвеев О. С., Михалев А. О.** Система на кристалле для диапазона частот 57—66 ГГц на наногетероструктурах нитрида галлия . . № 3

БИОЭЛЕКТРОНИКА

- Абрамов И. И.** Возможна ли искусственная реализация сознания? № 1
- Белкин М. Е., Шабельник К. В.** Введение в фотонные нейронные сети № 6

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ. РАДИОФОТОНИКА

- Белкин М. Е.** Радиофотонный подход в разработке нового поколения СВЧ радиоэлектронных устройств и систем № 4
- Белкин М. Е., Васильев М. Г., Сигов А. С.** Концепция построения Московской сотовой телекоммуникационной сети поколения B5G № 5

ОПУБЛИКОВАННЫЕ СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ ИЗ ЖУРНАЛА НМСТ

Отобранные статьи из журнала "Нано- и микросистемная техника" (НМСТ) с 2021 г. выходят на английском языке ежегодно в виде тематического выпуска к журналу "Российские нанотехнологии"/"Nanobiotechnology Reports" издательства Pleiades Publishing компании Springer Nature.

В портфеле группы издательств Pleiades Publishing насчитывается свыше 180 журналов на английском языке практически по всем направлениям современной науки: физика, математика, химия, биология, энергетика, техника, экономика и т.д.

Свыше 50 лет издательство Pleiades и его дочерние компании "наводят мосты" между учеными с территорий стран Восточной Европы и других стран.

Pleiades — американская компания, публикующая ежегодно свыше 20 000 статей в более чем 180-ти англоязычных журналах, зарегистрированных в США и проиндексированных в международных базах данных — Web of Science и Scopus.

Компания Springer Nature является официальным дистрибьютором журналов издательства на английском языке. Полнотекстовые версии статей наших англоязычных журналов размещены на портале SpringerLink.

Тематические выпуски, том 17 (статьи из НМСТ) номер 1:

https://www.pleiades.online/contents/nanotechs/nanotechs1_22v17cont.htm

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, ул. Матросская Тишина, д. 23, стр. 2, оф. 45. Телефон редакции журнала 8(499) 270-1652. E-mail: nmst@novtex.ru
Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.
Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Технический редактор Т. А. Шацкая.

Сдано в набор 14.10.2023. Подписано в печать 23.11.2023. Формат 60×88 1/8. Заказ МС623. Цена договорная
Оригинал-макет ООО «Авансес солюшнз». Отпечатано в ООО «Авансес солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru

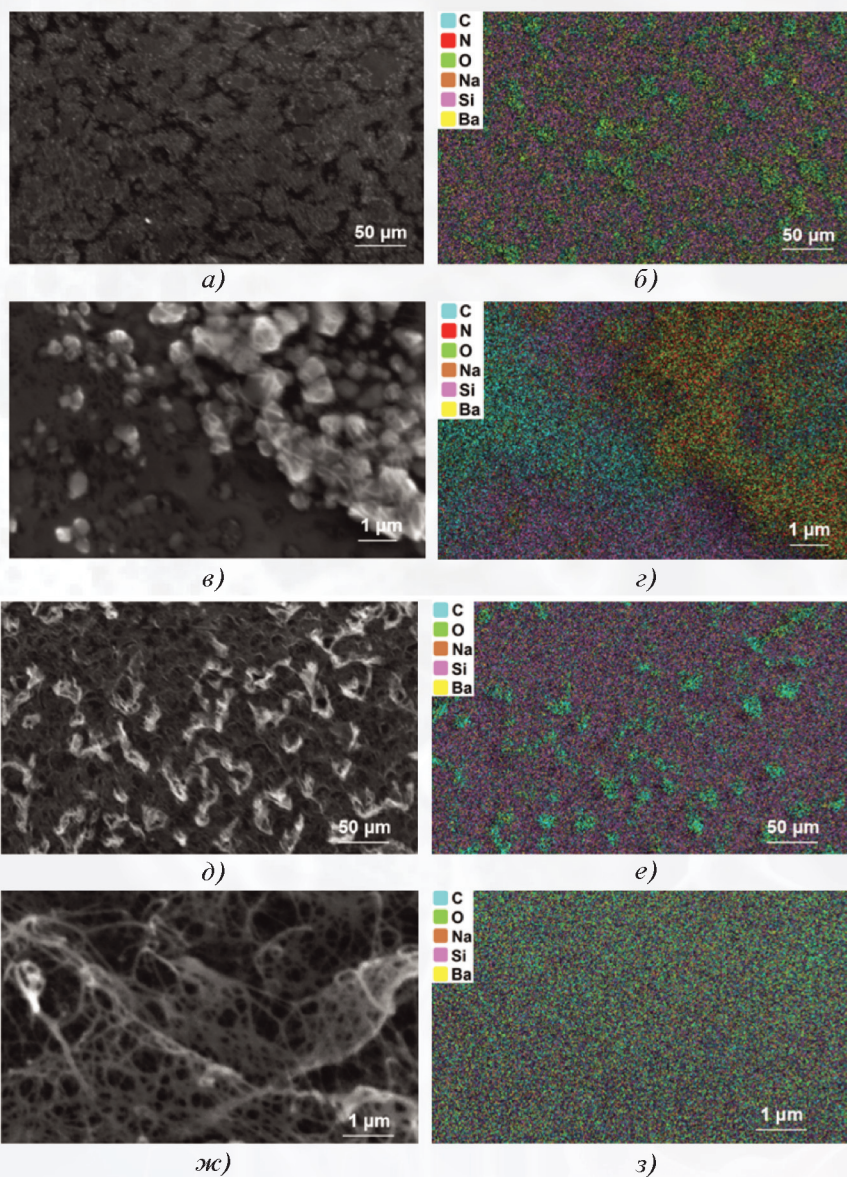


Рис. 6. СЭМ изображения карт ЭДРС

Рисунок к статье
О. Е. Глухой,
М. М. Слепченкова,
Е. П. Кицюка, Ю. П. Шамана,
А. Ю. Герасименко
«ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ
НАНОЧАСТИЦАМИ BaO
ГРАФЕН-НАНОТРУБНЫХ
НАНОСТРУКТУР ДЛЯ
УСТРОЙСТВ С ПОЛЕВОЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ
ЭМИССИЕЙ»

Рисунок к статье О. В. Воловlikовой,
Г. О. Силакова, П. И. Лазаренко, С. А. Гаврилова
«ВЛИЯНИЕ pH И ТЕМПЕРАТУРЫ ЭТАНОЛА
НА ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ
ОКИСЛЕНИЕ НА СТРУКТУРАХ por-Si/Pd»

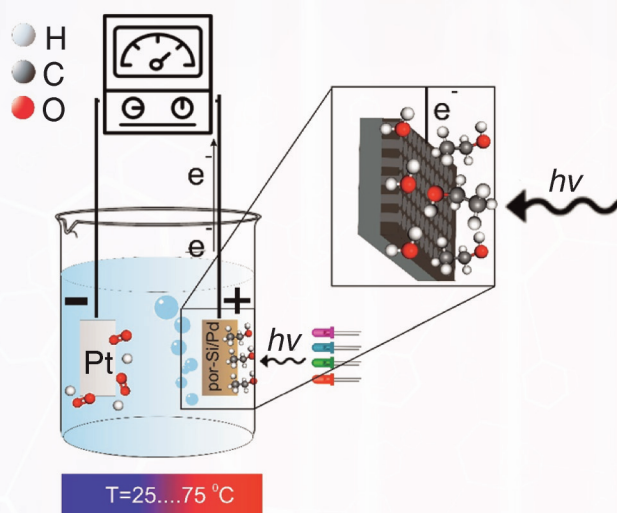


Рис. 8. Механизм электроокисления этанола

Рисунки к статье А. С. Соболева, А. Ю. Павлова, М. В. Майтамы, И. А. Глинского,
Д. С. Пономарева, Р. А. Хабибуллина

«МЕТАПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНЫХ ДИОДОВ С ДВОЙНЫМ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ВОЛНОВОДОМ»

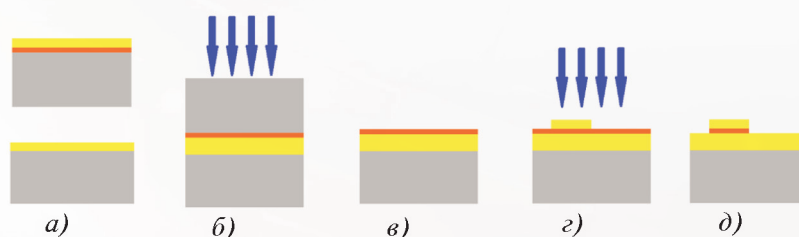


Рис. 1. Упрощенная схема технологии изготовления РТД с ДМВ

(— подложка GaAs; — мезаструктура; — металлический электрод (золото))

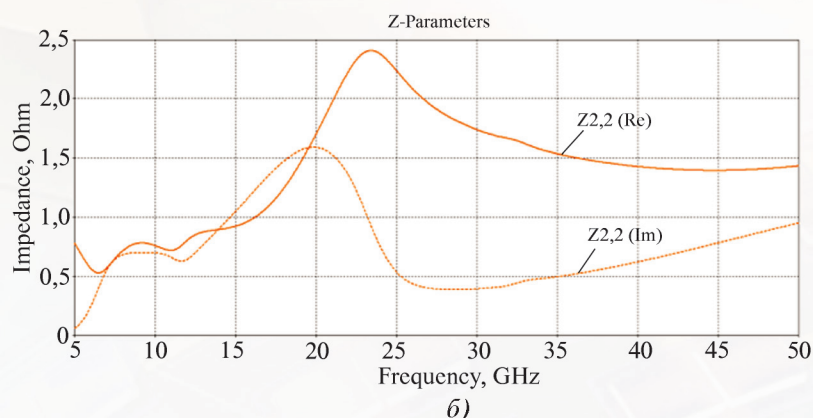
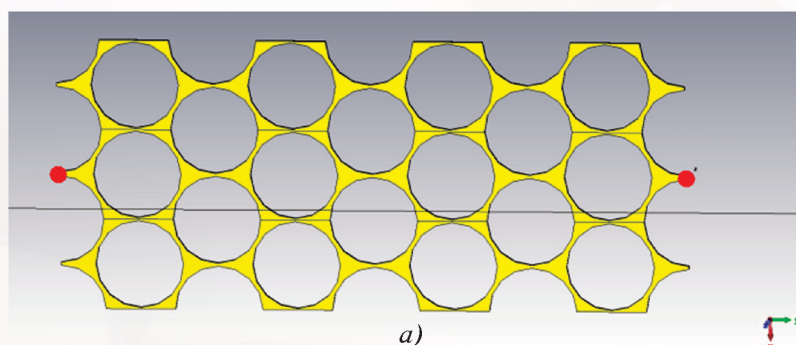


Рис. 2. Общий вид верхнего электрода микрополоскового резонатора на базе отверстий гексагональной решетки (а) и его входной импеданс (б)

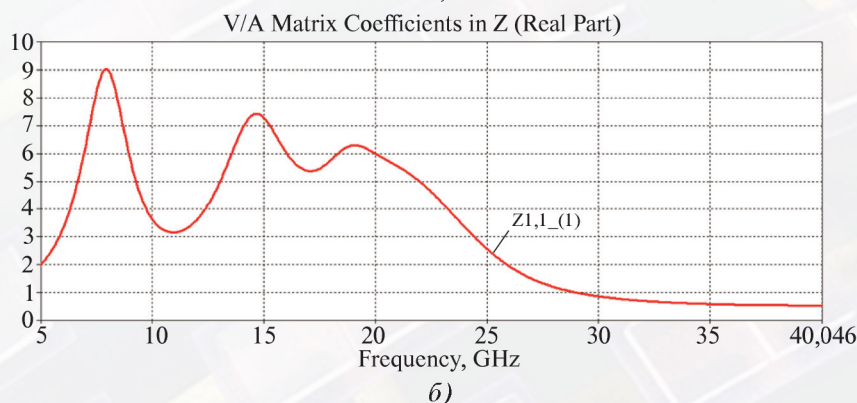
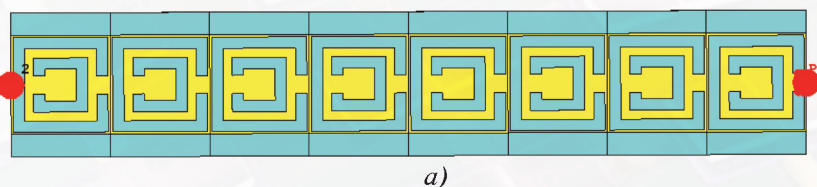


Рис. 3. Общий вид резонатора на базе цепочки сплит-ринг резонаторов (а) и его входной импеданс (б)