

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 11 ✧ 2005

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве
Отделения информационных технологий и вычислительных систем
Российской Академии наук

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В.

Редакционный совет:

Аристов В. В.
Асеев А. Л.
Васильев В. В.
Гапонов С. В.
Каляев И. А.
Климов Д. М.
Ковальчук М. В.
Лифшиц В. Г.
Мокеров В. Г.
Никитов С. А.
Чаплыгин Ю. А.
Шевченко В. Я.

Редакционная коллегия:

Антонов Б. И.
Астахов М. В.
Белоус А. И.
Быков В. А.
Васильев А. А.
Волчихин В. И.
Горнев Е. С.
Градецкий В. Г.
Гурович Б. А.
Журавлев П. В.
Захаревич В. Г.
Кальнов В. А.
Карякин А. А.
Квардаков В. В.
Кузин А. Ю.
Мокров Е. А.
Норенков И. П.
Панич А. Е.
Панфилов Ю. В.
Петросянц К. О.
Петрунин В. Ф.
Путилов А. В.
Пятышев Е. Н.
Сауров А. Н.
Сигов А. С.
Степанов Ю. И.
Сухопаров А. И.
Телец В. А.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Безменова М. Ю.
Григорин-Рябова Е. В.
Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Деспотули А. Л., Андреева А. В., Мальцев П. П. Наноионные суперконденсаторы с гигантской емкостью для НМСТ 2

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Панфилов Ю. В. Наноструктурированные материалы и нанотехнология: анализ современного состояния. Часть I 13

Мягтисев А. А., Помадчик А. Л., Кудаев Т. М., Прохоренков Д. С. Синтез нанокристаллического никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 22

Козлов Ю. Ф. Современное состояние и проблемы обеспечения электронной промышленности России специальными материалами. 26

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Левонян Л. В., Азизян С. Л. Формирование фазового контраста в трехблочном ЛЛЛ-интерферометре 31

Сурис Р. А. Нанотехнологии в электронике 35

Чеховой А. Н. Ключевые приоритеты нанотехнологии в инновационном промышленном производстве 39

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

Заседателев А. С. Нанобиотехнологии с макро- и микропериферией. Биологические микрочипы. 43

НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ 45

СТРАНИЧКА РФФИ 51

Contents 56

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России

Аннотации статей журнала на русском и английском языках и требования к оформлению статей доступны на сайте журнала: <http://www.microsystems.ru>.

ПОДПИСКА:

- по каталогу Роспечати (индекс 79493, 27849);
- по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)
- в редакции журнала (тел./факс: 269-55-10)

УДК 544.6.018.42-16:544.636:544.72.023

А. Л. Деспотули, канд. физ.-мат. наук,
А. В. Андреева, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка,
П. П. Мальцев, д-р техн. наук, проф.,
Московский институт радиотехники, электроники
и автоматики, г. Москва
E-mail: despot@ipmt-hpm.ac.ru,
andreeva@ipmt-hpm.ac.ru
microsystems@caravan.ru

НАНОИОННЫЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ С ГИГАНТСКОЙ ЕМКОСТЬЮ ДЛЯ МНСТ

Созданы гетероструктуры передовой суперионный проводник (ПСИП)/электрохимически индифферентный электрод (ИЭ) с гигантскими значениями емкости. Впервые экспериментально показано, что удельная емкость (ρ_C) гетеропереходов ПСИП/гладкий ИЭ со специальным граничным дизайном может значительно превышать $\sim 10 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ на частотах $f \gg 10^{-2} - 10^{-1} \text{ Гц}$. Наблюдались конденсаторное и "батарежное" поведение исследуемых гетероструктур. Обнаружены: (i) гигантские значения емкости ($\rho_C \approx 100 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ на частотах $f \approx 2 \cdot 10^5 \text{ Гц}$ и $\rho_C \approx 300 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ при $f \approx 10^4 \text{ Гц}$) и плотности накопленного заряда ($\rho_Q \approx 2(4) \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$) при конденсаторном типе поведения и температурах 300 (370) К; (ii) смена конденсаторного поведения на "батарежное". Рассмотрены возможности применения полученных результатов при создании микроисточников с высокими плотностями энергии и мощности, необходимых для развития нано(микро)системной техники (МНСТ) и беспроводных сетей (БС) микро сенсоров и микроботов.

Введение

Нанонаука и нанотехнология дают множество новых решений в области хранения и преобразования энергии. Однако из-за недостатка средств не все перспективные направления получают достаточную поддержку. Современный подход к финансированию разработок в области дизайна наноматериалов ("Materials by Design" [1]) дает приоритет работам, нацеленным на обеспечение нужд конечных пользователей. Подход "от передовых материалов к передовым приборам" [2, 3] — новый шаг в разработке объектов нано(микро)системной техники (МНСТ) на основе передовых суперионных проводников (ПСИП) — кристаллов с рекордно высоким уровнем ионной проводимости, обеспечивающих быстрый ионный транспорт (БИТ).

МНСТ становится прорывным фактором развития цивилизации и является одним из основных потребителей инноваций (передовые технологии, материалы [4] и др.). Одно из важнейших направлений МНСТ — беспроводные сети (БС) микро-сенсоров и микроботов. БС будут встраиваться в экспоненциально растущую глобальную вычислительно-информационную и управляющую инфраструктуру [6] и станут неотъемлемой частью интеллектуальной внешней среды (smart environment).

Многие объекты МНСТ должны быть автономными [5], что предполагает наличие собственных источников электропитания, в том числе на основе использования БИТ. Традиционные подходы в создании приборов для хранения энергии базируются на рациональном использовании объема. Однако эффективность генерирования мощности резко уменьшается на малых масштабах (отношение поверхность — объем в микро(нано)приборах в $10^3 - 10^5$ раз больше, чем в приборах таблеточной формы). Нанонаука и нанотехнология указывают пути максимального использования свойств поверхностей раздела для достижения высоких значений плотности энергии ρ_E и мощности ρ_W в микроприборах [2, 3].

Цель работы — создание инновационных гетероструктур с определенным граничным дизайном гетеропереходов на основе ПСИП, обеспечивающим рекордно высокие значения емкости и частоты функционирования f . Гетероструктуры рассматриваемого типа — это основа высокочастотных пленочных наноионных суперконденсаторов (НСК), которые необходимы для развития МНСТ и БС.

1. Микроисточники для беспроводных сенсорных сетей с большими значениями плотности энергии и мощности (ρ_E , ρ_W)

Бесчисленные локальные БС с тысячами узлов различного типа и назначения — гигантский рынок сбыта микроэлектронной промышленности. Наряду с примитивными БС (Human Body Sensor Networks) [7]}, оперирующими на дистанциях порядка 1 м при низких темпах обмена данными (субмикроваттные мощности), определяющую роль будут играть масштабные интеллектуальные БС с функциями самоорганизации, самоподдержки и сосуществования в среде различных систем и сетей. Такие БС способны обеспечить, например, сохранение критически важных инфраструктур, понимание тактических ситуаций и передачу в режиме реального времени закодированной содержательной информации [8, 9].

Огромное развитие полупроводниковых приборов в последние годы сильно уменьшило затраты энергии на обработку 1 бит. Однако проблема функционирования крупномасштабных БС не может быть решена с помощью одних только полупроводниковых приборов, поскольку основное энергопотребление в узлах БС происходит при радиокommunikациях (видео-, аудиоинформация), которые требуют высокой мощности передаваемого сигнала [10, 11].

В общем случае узлы БС не имеют ограничений на верхний уровень требуемых мощности и энергии. Мощность (W) отдельного импульса определяется расстоянием уверенного приема R в степени 2–4 (в зависимости от среды), а энергия (E) может быть найдена из соотношения

$$E = Wn\tau N, \quad (1)$$

где n — число импульсов, задаваемых протоколом (включающим преамбулу, номер узла, координаты, номер кода, адрес точки приема, код поправок и т. д. [9]); τ — длительность отдельного импульса; N — число последовательно передаваемых файлов. Таким образом, микроисточники узлов БС должны обеспечивать высокий уровень W и определенное соотношение " E — W ". В большинстве обзоров (например, [7, 12]), посвященных проблемам источников БС, отсутствует указание на важность соотношения " E — W ". Полагаем, что эффективность микроисточников удобно характеризовать произведением плотностей $\rho_E \rho_W$. Интеллектуальные БС будут включать узлы, ответственные за обмен метаданной с узлами более высокой иерархии (работа по различным протоколам, различные $\rho_E \rho_W$). Известные объемные источники способны обеспечить произведение $\rho_E \rho_W \sim 10^7$ – 10^8 Дж²·кг^{−2}·с^{−1} [13]). Для повышения $\rho_E \rho_W$ необходимо: (i) улучшить ρ_E -, ρ_W - характеристики существующих источников (или разработать источники принципиально новой конструкции); (ii) комбинировать источники различной природы в единую гибридную систему хранения E и генерации W .

С увеличением плотности узлов сети снижается расход энергии при радиокommunikациях. Например, если m ретрансляционных узлов расположено на расстоянии R , то требуемая W уменьшится в $\sim m(R^k m^{-k})$ раз, где k — мерность сенсорного пространства. Этот фундаментальный фактор будет стимулировать развертывание БС с множеством дополнительных узлов, избыточных для приобретения информации [14]. Число таких узлов $\sim m^2$ ($\sim m^3$) быстро нарастает в случае 2D(3D) сенсорного пространства, поэтому микроисточники должны быть дешевыми. Современные массовые микроэлектронные технологии могут обеспечить

формирование микроисточников на чипах сенсорных узлов.

Емкостные приборы хранения энергии удобны в использовании. Их можно разделить на два основных класса: конденсаторы на основе диэлектриков (сегнетоэлектриков) и суперконденсаторы с двойным электрическим слоем (ДЭС) на гетеропереходе, образуемом электронным проводником и твердым (жидким) электролитом. Жидкие электролиты не совместимы с микроэлектронными технологиями.

Формула для энергии плоского конденсатора

$$E = CU^2/2, \quad (2)$$

где $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$ (d — толщина диэлектрического слоя (ДЭС), ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м^{−1}, ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость, A — геометрическая площадь электродов); U — напряжение. Эта формула применима к суперконденсаторам [15], для которых d — это толщина ультратонкого ДЭС на гетеропереходах электролит/электрод. Максимальное напряжение в $U_{\max}$ в (2) определяется напряженностью электрического поля $F_{\max}$, в котором происходит пробой диэлектрика:

$$U_{\max} = F_{\max} d. \quad (3)$$

Максимальная энергия в плоском конденсаторе вычисляется по формуле

$$E_{\max} = F_{\max}^2 d^2 (\epsilon_0 \epsilon_r A / 2d). \quad (4)$$

Если пренебречь толщиной электродов, то максимумы объемной плотности энергии ρ_E и электрической емкости ρ_C могут быть оценены по формулам

$$\rho_E = E_{\max} / (dA) \sim \epsilon_0 \epsilon_r F_{\max}^2 / 2; \quad (5)$$

$$\rho_C = C / (dA) \sim \epsilon_0 \epsilon_r / d^2. \quad (6)$$

Из (5) и (6) следует, что для достижения рекордно высоких значений ρ_E и ρ_C необходимо повышать $F_{\max}$, ϵ_r и уменьшать d . Толщина ДЭС в суперконденсаторах d — величина порядка размеров молекулы, поэтому в ДЭС лавинная ионизация и разрушение невозможны. Таким образом, приборы с ДЭС имеют потенциал для достижения рекордно высоких значений ρ_E и ρ_C . В существующих конструкциях суперконденсаторов с жидкими электролитами и объемными распределенными электродами на основе различных видов наноструктурированного углерода (сажа, пек, нанотрубки и др.) достигнуты удельные емкости ~ 100 Ф/г при внутренних поверхностях $\sim 10^7$ см²/г [15], что дает для истинной ρ_C величину ~ 10 мкФ/см². Величи-

ны того же порядка характерны для ДЭС на гетеропереходах ПСИП/электрод [16].

Суперконденсаторы уступают обычным конденсаторам по ρ_W , что является следствием замедленного ионного транспорта в области функциональных гетеропереходов. Разрабатываемые уже несколько десятилетий приборы на основе высокопроводящих твердых электролитов — ПСИП [17] могут функционировать только при низких частотах (< 1 кГц), хотя при 300 К подвижные ионы в кристаллической структуре ПСИП перескакивают между соседними кристаллографическими позициями с частотами $\sim 10^{10}$ Гц.

Объектам МНСТ необходимы микроисточники с различными соотношениями " $E-W$ ". Топливные элементы обеспечивают приблизительно в 6 раз большие значения ρ_E в сравнении с литиевыми микробатареями, но имеют более низкие ρ_W [12, 13, 18]. На диаграмме Рагона " $\rho_E-\rho_W$ " [13] суперконденсаторы занимают промежуточное место между литиевыми батареями и обычными конденсаторами. Путем объемного 3D дизайна невозможно кардинально повысить ρ_E и ρ_W в Li-микробатареях. Кроме того, основной недостаток 3D архитектуры — неоднородность распределения плотности тока в режимах заряд-разряд [19], что ведет к быстрому выходу приборов из строя. Отсутствие микроисточников с оптимальными $\rho_E-\rho_W$ -характеристиками стимулирует разработки гибридных систем [20], которые в случае узлов БС будут включать, например, слаботочный микротопливный элемент или прибор, захватывающий энергию из окружающего пространства (матрица фотоэлементов, пьезоэлектрический генератор и др.), + модуль хранения энергии (перезаряжаемая Li-микробатарея) + высокочастотный суперконденсатор на основе ПСИП (источник питания радиопередатчика).

2. Передовые суперионные проводники и наноионные суперконденсаторы

Твердые тела с униполярной ионной проводимостью σ_i (уровень электронной проводимости σ_e произвольный), превышающей границу $\sigma_i \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К, называют суперионными проводниками (СИП), а при выполнении $\sigma_i \gg \sigma_e$ материалы называют твердыми электролитами (ТЭЛ). Классификация твердотельных ионных проводников с выделением подкласса "передовые суперионные проводники" (ПСИП), в которых при 300 К $\sigma_i > 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а энергия активации ионной проводимости $E_i \approx 0,1$ эВ, введена в [21–23]. На рис. 1 указанная классификация дополнена новыми классами гипотетических материалов (области 7 и 8).

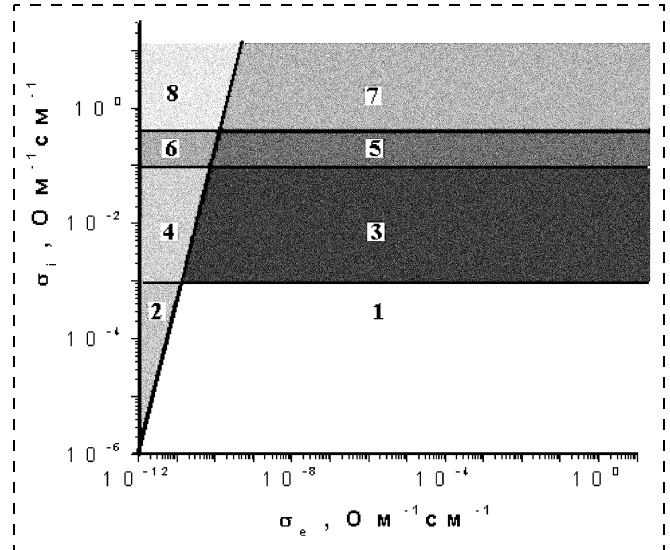


Рис. 1. Диаграмма областей существования твердотельных ионных проводников разного типа в координатах "ионная — электронная проводимость" ($\sigma_i - \sigma_e$):

- 2, 4 и 6 — области существования известных твердых электролитов (ТЭЛ), $\sigma_i \gg \sigma_e$;
- 1, 3 и 5 — области существования известных смешанных ион-электронных проводников;
- 3 и 4 — суперионные проводники (СИП), $\sigma_i > 0,001 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, σ_e имеет произвольное значение;
- 4 — СИП и одновременно ТЭЛ (СИП-ТЭЛ), $\sigma_i > 0,001 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\sigma_i \gg \sigma_e$;
- 5 и 6 — передовые суперионные проводники (ПСИП), $\sigma_i > 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E_i \approx 0,1$ эВ, σ_e — произвольное значение;
- 6 — ПСИП и одновременно ТЭЛ (ПСИП-ТЭЛ), $\sigma_i > 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E_i \approx 0,1$ эВ, $\sigma_i \gg \sigma_e$;
- 7 и 8 — гипотетические ПСИП с $E_i \approx k_B T \approx 0,03$ эВ при 300 К;
- 8 — гипотетические ПСИП-ТЭЛ

В известных ПСИП-ТЭЛ с подвижными Cu^+ или Ag^+ -ионами $E_i/(k_B T) \sim 4-5$, а рекордное значение σ_i при 300 К составляет $0,28-0,34 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [17]. Фундаментальные ограничения на существование ПСИП с $E_i \sim k_B T$ при 300 К не установлены. Зависимости $\sigma_i = \sigma_i(T)$ для RbAg_4I_5 и $\alpha\text{-AgI}$ [24] могут быть экстраполированы в область температур 1100–1200 К, где $k_B T \approx 0,1$ эВ, что дает значение $\sigma_i \sim 2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для гипотетических ПСИП ($E_i \sim k_B T$) при 300 К. Поскольку частоты колебаний ионов в ПСИП $f_0 \sim m^{-1/2}$ (m — масса иона) и $\sigma_i \sim f_0$, то в случае ПСИП с подвижными Li^+ и H^+ -ионами могут быть достигнуты значения $\sigma_i \sim 8(20) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $E_i \sim k_B T \approx 0,03$ эВ (верхняя граница областей 7 и 8 на рис. 1).

Основной причиной БИТ в объеме ПСИП является специфическая кристаллическая структура (каналы проводимости [17]), которая нарушается на произвольных гетерограницах. Это ведет к подавлению БИТ в наносистемах ПСИП и значи-

тельному понижению частотно-емкостных характеристик суперконденсаторов известных конструкций [2, 25–27], в которых уникальные ион-транспортные свойства ПСИП практически не используются.

Наноионика — быстро развивающееся направление нанонауки и нанотехнологии. Предмет наноионики — новые явления, свойства, эффекты, механизмы процессов и приложения, связанные с БИТ в наносистемах [28, 29]. Главные задачи прикладной наноионики — создание новых материалов, функциональных гетероструктур и приборов для хранения и преобразования энергии и информации. В [28] впервые введена концепция наноионики и предложено общее описание наносистем, основанное на использовании безразмерного параметра

$$P = \lambda/L \sim 1, \quad (7)$$

где L — это размер наноподсистемы комплексной системы, а λ — характерная длина, на которой реализуются явления, свойства, эффекты или механизмы процессов, связанные с БИТ.

Для обеспечения БИТ в наносистемах ПСИП в работах [2, 25] предложена концепция структурно-упорядоченных (когерентных) ПСИП/ИЭ гетерограниц. Когерентные гетеропереходы ПСИП/ИЭ относятся к *новому классу функциональных материалов*, они характеризуются высокими значениями удельной емкости и рекордно малыми временами отклика на изменение приложенного потенциала. На основе когерентных гетеропереходов возможно создание новых передовых приборов — наноионных суперконденсаторов и сенсоров [21–23].

Граничные переходные слои с разупорядоченной структурой и толщиной в несколько периодов кристаллической решетки ($a \approx 0,5 \div 1$ нм), которые значительно ухудшают БИТ в ДЭС и частотно-емкостные характеристики суперконденсаторов, можно рассматривать как наносистемы [21–23]. Длина экранирования заряда в объеме ПСИП ($\alpha\text{-AgI}$, RbAg_4I_5) $\lambda_Q < 0,5$ нм [21–23], поэтому для наносистем ПСИП можно ввести безразмерный параметр $P = \lambda_Q/L$, который в случае сохранения БИТ в ДЭС будет иметь значения 0,3–1.

Согласно оценкам [2, 3, 22, 25], на когерентном гетеропереходе $\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{ИЭ}$ подвижные ионы Ag^+ с концентрацией $n_i \sim 10^{26} \text{ м}^{-3}$ (300 К) за время $\sim 10^{-10}$ с сформируют ДЭС толщиной порядка дебаевской длины экранирования ($\lambda_D \sim 0,5$ нм) и удельной емкостью $\rho_C = \varepsilon_0 \varepsilon_r / \lambda_D \sim 2 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ (ε_r полагаем равной 1). Поскольку общая концентрация подвижных ионов Ag^+ $n_i \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$, то в течение времени $> 10^{-10}$ с все ионы примут участие

в формировании ДЭС толщиной $\lambda_Q \ll 0,5$ нм и с $\rho_C \gg 2 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$. В сэндвичевых тонкопленочных структурах ИЭ/ПСИП/ИЭ толщина слоя ПСИП может быть порядка $10^{-5} \text{—} 10^{-6}$ см. При таких толщинах сопротивление слоя RbAg_4I_5 ($\sigma_i \approx 0,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К) площадью 1 см^2 будет $\sim 3 \cdot 10^{-5} \text{—} 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}$ и постоянная времени ячейки с $\rho_C > 10 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ не превысит $10^{-8} \text{—} 10^{-9}$ с. Таким образом, наноионные приборы с когерентными гетеропереходами $\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{ИЭ}$ на высоких частотах смогут обеспечивать высокие значения ρ_W .

3. Создание гетеропереходов ПСИП/ИЭ с гигантским накоплением заряда

Наноионные приборы на основе ПСИП должны формироваться методами микроэлектронных технологий и соответствующие исследования проводятся в ИПТМ РАН с 1991 г. Среди полученных результатов можно выделить формирование в тонких пленках ПСИП (RbAg_4I_5) методом прямой электронно-лучевой литографии матричной структуры с размером элементов до 10 нм (прототип емкостной матричной памяти высокой плотности) [28, 30].

Первые эксперименты по созданию решеточно-сопряженных гетероструктур ПСИП/ИЭ выполнены в ИПТМ РАН в период с 1991—1992 гг., результаты опубликованы в [2, 3, 25, 26]). В работах корейских авторов [31, 32] описаны попытки создания на основе ПСИП нового функционального наногибридного материала, в котором тонкие слои металла должны чередоваться с ПСИП ($\alpha\text{-AgI}$). В полученных образцах, синтезированных без учета граничного дизайна, слои AgI формировались в состоянии с низкой ионной проводимостью. Наногибридные материалы имеют большие перспективы использования в приборах хранения энергии. Например, в многослойных гетероструктурах с толщиной бислоя (ПСИП-металл) ~ 4 нм, образующих параллельно связанные суперконденсаторы с $\rho_C > 10 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, объемная емкость превысит $50 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-3}$. При напряжении на гетеропереходе 0,5 В будет достигнута $\rho_E \sim 5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3}$ ($\sim 1000 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$). Когерентные гетеропереходы будут функционировать на частотах порядка 10^8 Гц, поэтому НСК обеспечат $\rho_W \sim 10^{11} \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$ и $\rho_W \rho_E \sim 10^{14} \text{ Дж}^2 \cdot \text{кг}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (источники других типов обеспечивают $\rho_W \rho_E \sim 10^7 \text{—} 10^8 \text{ Дж}^2 \cdot \text{кг}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [13]).

Эксперименты по созданию когерентных гетеропереходов ПСИП/ИЭ впервые выполнены в 2004—2005 гг. в ИПТМ РАН (получена патентно-важная информация). В результате работы созданы

лабораторные образцы НСК с заданным специальным дизайном гетеропереходов ПСИП/ИЭ и гигантскими значениями ρ_C и плотности заряда ρ_Q . В настоящей статье приводятся результаты исследования электрических характеристик трех таких гетероструктур (образцы А, Б и С), в которых ПСИП(ИЭ) имели различный состав и кристаллическую структуру.

На рис. 2 показаны осциллограммы заряд (длительность 0,17 мс)—разряд (координаты "время—напряжение") экспериментальной гетероструктуры А с гладкими (без микрошероховатостей) ИЭ. Из сравнительного анализа осциллограмм следует, что на временных интервалах $\sim 0,2$ мс и при плотностях тока заряда $j_z \sim 0,02\text{--}0,03 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (300 К) гетероструктура показывает конденсаторное поведение с $\rho_C \sim 300 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ (значение найдено путем сравнения с осциллограммой 5 стандартного конденсатора известной емкости). При плотности на-

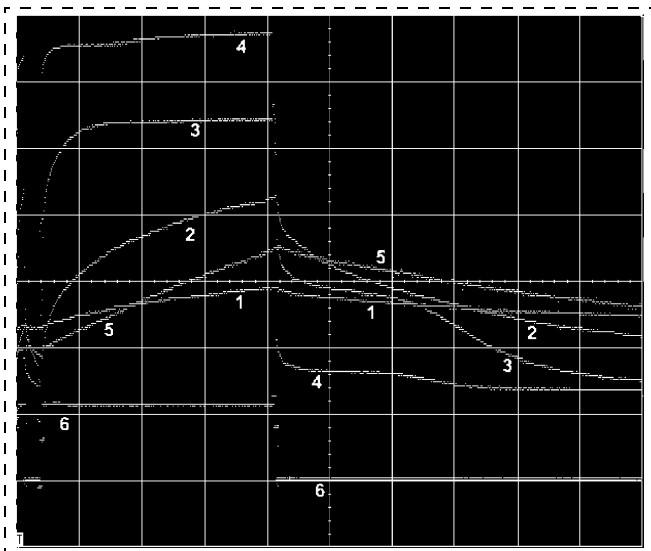


Рис. 2. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец А) при 300 К. Горизонтальный масштаб 0,05 мс/дел.:

- 1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительно величины $100 r$, плотность тока разряда $j_p \approx 0,02 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (конденсаторное поведение, $\rho_C \approx 300 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, $\rho_Q \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$);
- 2 — экспериментальная гетероструктура ($10 r$, $j_p \approx 0,3 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, конденсаторное поведение, $\rho_Q \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$);
- 3 — экспериментальная гетероструктура ($1 r$, $j_p \approx 2 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, переход от гибридного к "батарейно-подобному" поведению, $\rho_Q \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$);
- 4 — экспериментальная гетероструктура ($0,1 r$, $j_p \approx 8 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, срыв режима накопления заряда);
- 5 — стандартный конденсатор, заряд — разряд через сопротивление $100 r$;
- 6 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения

копленного заряда $\rho_Q \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ (осциллограмма 2) происходит переход в "батарейно-подобное" поведение (осциллограмма 3), которое характеризуется наличием двух плоских участков (плато) на зарядно-разрядной кривой. В этом режиме при токе разряда $j_p \approx 8 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ во внешнюю цепь отдается в 20 раз больший заряд, чем в случае осциллограммы 1, так что эквивалентный конденсатор должен иметь удельную емкость $\rho_{C\text{эк}} \approx 6000 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$.

На рис. 3 представлены осциллограммы заряд (длительность 1,7 мс)—разряд экспериментальной гетероструктуры (образец А). Из осциллограммы 2 видно, что переход к "батарейно-подобному" поведению происходит за время $\sim 0,5$ мс, в течение которого накапливается заряд $\rho_Q \sim 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$. Из данных рис. 2 и 3 можно сделать вывод о наличии критической величины $\rho_{Q\text{кр}} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ (300 К). Для образца А величина $\rho_{Q\text{кр}}$ оказывается

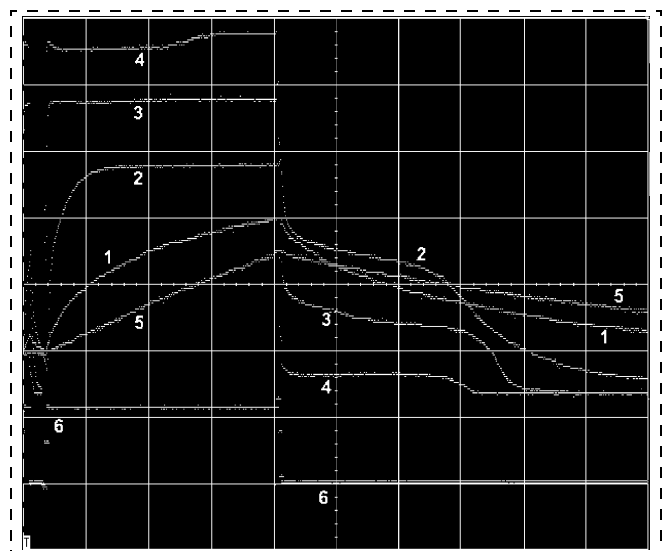


Рис. 3. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец А) при 300 К. Горизонтальный масштаб 0,5 мс/дел.:

- 1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительно величины $100 r$, плотность тока разряда $j_p \approx 0,03 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (конденсаторное поведение, $\rho_C \approx 300 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, $\rho_Q \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$);
- 2 — экспериментальная гетероструктура ($10 r$, $j_p \approx 0,3 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, $\rho_Q \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$);
- 3 — экспериментальная гетероструктура ($1 r$, $j_p \approx 2 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, $\rho_Q \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$);
- 4 — экспериментальная гетероструктура ($0,1 r$, $j_p \approx 8 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, срыв режима накопления заряда, $\rho_Q \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$);
- 5 — стандартный конденсатор заряд—разряд через нагрузку относительно величины $100 r$;
- 6 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения

порядка ρ_Q на плотно упакованных плоскостях (ионы одного знака, малые индексы $\{hkl\}$) в кристаллах типа NaCl. Можно предположить, что рассматриваемом случае переход к "батарейно-подобному" поведению наступает при полном оттоке подвижных ионов из ближайшего к поверхности ИЭ слоя ПСИП атомарной толщины. В этом случае ρ_E в ДЭС на гетеропереходе ПСИП/ИЭ можно оценить по формуле Гаусса $F = \rho_{Q_{кр}}/(2\epsilon_0)$ и (5), что дает $\rho_E \sim 5 \cdot 10^4$ Дж $\cdot$ см $^{-3}$. Из рис. 3 (осциллограммы 1 и 4) также следует, что при увеличении плотности зарядного тока во внешнюю цепь отдается в 170 раз больший заряд. Таким образом, для временных интервалов ~ 2 мс (частоты ~ 1 кГц) эквивалентный конденсатор должен иметь удельную емкость $\rho_{C_{ЭК}} \approx 300 \cdot 170 = 50\,000$ мкФ $\cdot$ см $^{-2}$.

На рис. 4 представлены осциллограммы заряд (длительность 18 мс)—разряд гетероструктуры (300 К) (образец А). Переход от конденсаторного

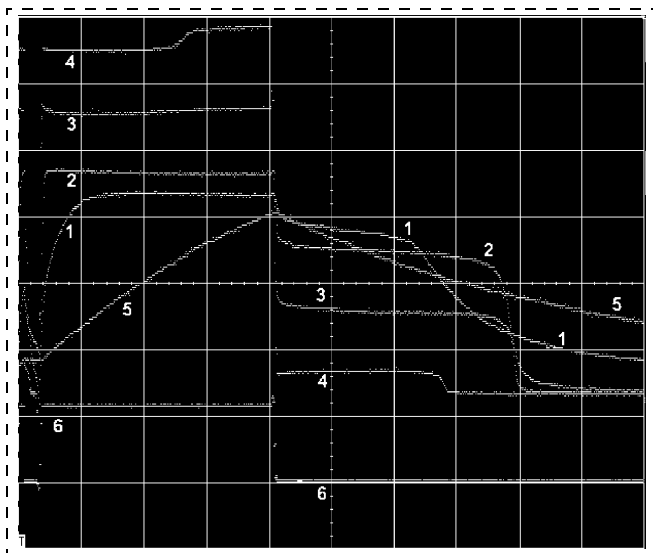


Рис. 4. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец А) при 300 К. Горизонтальный масштаб 5 мс/дел.:

- 1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительной величины 100 r , плотность тока разряда $j_p \approx 0,03$ А $\cdot$ см $^{-2}$ (переход из конденсаторного режима в "батарейно-подобный", полный запасенный заряд составляет $\rho_Q \approx 6 \cdot 10^{-4}$ Кл $\cdot$ см $^{-2}$);
- 2 — экспериментальная гетероструктура (10 r , $j_p \approx 0,3$ А $\cdot$ см $^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, $\rho_Q \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Кл $\cdot$ см $^{-2}$);
- 3 — экспериментальная гетероструктура (1 r , $j_p \approx 2$ А $\cdot$ см $^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, $\rho_Q \approx 4 \cdot 10^{-2}$ Кл $\cdot$ см $^{-2}$);
- 4 — экспериментальная гетероструктура (0,1 r , $j_p \approx 5$ А $\cdot$ см $^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, срыв режима накопления заряда, $\rho_Q \approx 6 \cdot 10^{-2}$ Кл $\cdot$ см $^{-2}$);
- 5 — стандартный конденсатор заряд — разряд через нагрузку относительной величины 100 r ;
- 6 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения

поведения к "батарейному" наступает при $\rho_{Q_{кр}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ Кл $\cdot$ см $^{-2}$, что соответствует данным рис. 2 и 3. В случае осциллограмм 1 (см. рис. 2) и 4 (см. рис. 4) значения ρ_Q различаются в 2000 раз, так что на временных интервалах 20 мс (частоты ≈ 100 Гц) эквивалентный конденсатор должен иметь $\rho_{C_{ЭК}} \approx 600\,000$ мкФ $\cdot$ см $^{-2}$. Такое же значение дает оценка, выполненная путем сравнения с зарядом, запасаемым стандартным конденсатором (рис. 4, осциллограмма 5).

На рис. 5 представлены осциллограммы заряд (длительность 370 мс)—разряд гетероструктуры (300 К) (образец А). Сравнение заряда, запасаемого гетероструктурой за время 370 мс при 300 К (осциллограмма 3) и стандартным конденсатором в тех же условиях (осциллограмма 5), дает для эквивалентного конденсатора значение $\rho_{C_{ЭК}} \approx 600\,000$ мкФ $\cdot$ см $^{-2}$.

На рис. 6 представлены осциллограммы заряд (длительность 20 мкс)—разряд экспериментальной

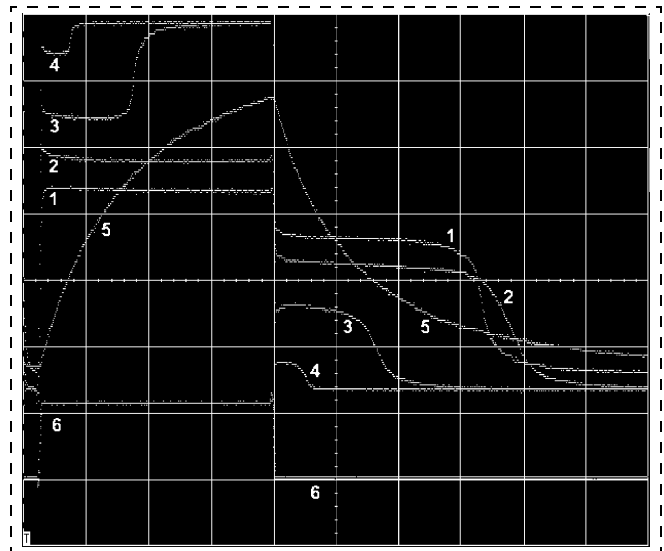


Рис. 5. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец А) при 300 К. Горизонтальный масштаб 100 мс/дел.:

- 1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд (j_p) через сопротивление относительной величины 100 r , плотность тока разряда $j_p \approx 0,03$ А $\cdot$ см $^{-2}$ ("батарейно-подобный" режим, $\rho_Q \approx 1 \cdot 10^{-2}$ Кл $\cdot$ см $^{-2}$);
- 2 — экспериментальная гетероструктура (10 r , $j_p \approx 0,3$ А $\cdot$ см $^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, $\rho_Q \approx 1 \cdot 10^{-1}$ Кл $\cdot$ см $^{-2}$);
- 3 — экспериментальная гетероструктура (1 r , $j_p \approx 2$ А $\cdot$ см $^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, срыв режима накопления заряда, $\rho_Q \approx 3 \cdot 10^{-1}$ Кл $\cdot$ см $^{-2}$);
- 4 — экспериментальная гетероструктура (0,1 r , $j_p \approx 6$ А $\cdot$ см $^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, срыв режима накопления заряда, $\rho_Q \approx 2,4 \cdot 10^{-1}$ Кл $\cdot$ см $^{-2}$);
- 5 — стандартный конденсатор заряд — разряд через 100 r ;
- 6 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения

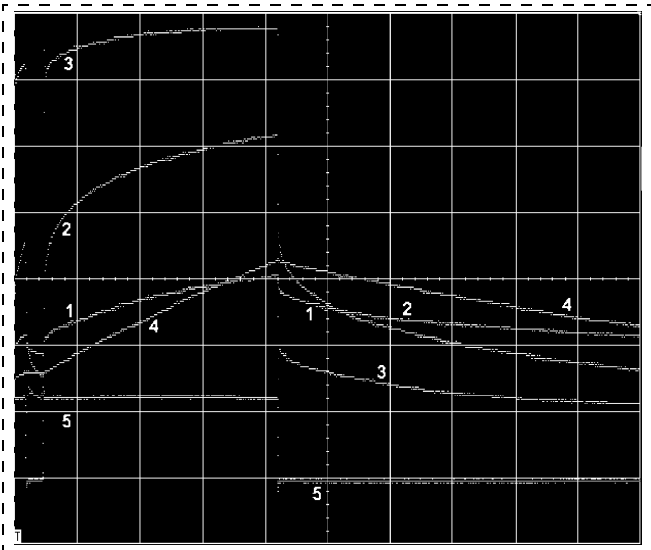


Рис. 6. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец А) при 300 К. Горизонтальный масштаб 5 мкс/дел.:

1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительной величины $10 r$, плотность тока разряда $j_p \approx 0,2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, конденсаторное поведение;
2 — экспериментальная гетероструктура, "конденсаторно-подобное" поведение ($1r, j_p \approx 2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$);
3 — экспериментальная гетероструктура ($0, 1r, j_p \approx 10 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), конденсаторное поведение;
4 — стандартный конденсатор, заряд — разряд через нагрузку $10r$;
5 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения

гетероструктуры (300 К) (образец А). Сравнение наклона зарядно-разрядных кривых рис. 6 (1 — гетероструктура; 4 — стандартный конденсатор), показывает, что на временных интервалах 5—10 мкс (частоты $\sim 10^5$ Гц) экспериментальные гетероструктуры имеют $\rho_C \approx 100 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$.

В работе исследовано влияние температуры на внутреннее сопротивление, ρ_C , $\rho_{C_{ЭК}}$ и ρ_Q экспериментальных гетероструктур. На рис. 7 представлены осциллограммы заряд (длительность 370 мс) — разряд экспериментальной гетероструктуры (образец А) при 370 К.

Сравнение заряда, запасаемого гетероструктурой за время 370 мс при 370 К (осциллограмма 4) и стандартным конденсатором в тех же условиях (осциллограмма 6), дает для эквивалентного конденсатора $\rho_{C_{ЭК}} \approx 11 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$. Из сравнения осциллограмм рис. 5 и 7 следует, что повышение температуры образца на 70°C заметно уменьшает его внутреннее сопротивление. Данные осциллограмм (в статье не приводятся) показывают, что при 370 К на временных интервалах ~ 1 мкс (частота 1 МГц) ρ_C составляет $\approx 200 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ ($j_p \approx 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Гигант-

ские, по сравнению с плотностью заряда кристаллографических плоскостей ионных кристаллов ($\rho_Q \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$), значения ρ_Q (до $\approx 6 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$) указывают на то, что при "батарейно-подобном" поведении заряд сохраняется в прилегающем к ИЭ слое ПСИП достаточно большой толщины ($\sim 1 \text{ мкм}$ и более).

В работе исследовано влияние амплитуды и формы импульсов внешнего напряжения на положение плато при "батарейно-подобном" поведении, что важно для раскрытия механизма этого явления. Известно, что электрохимическое выделение новой фазы при фарадеевских процессах идет в "квазиравновесных" условиях при постоянном потенциале. Однако следует учитывать перенапряжение реакции, возникающее из-за кинетических факторов и зависящее от плотности тока. При по-

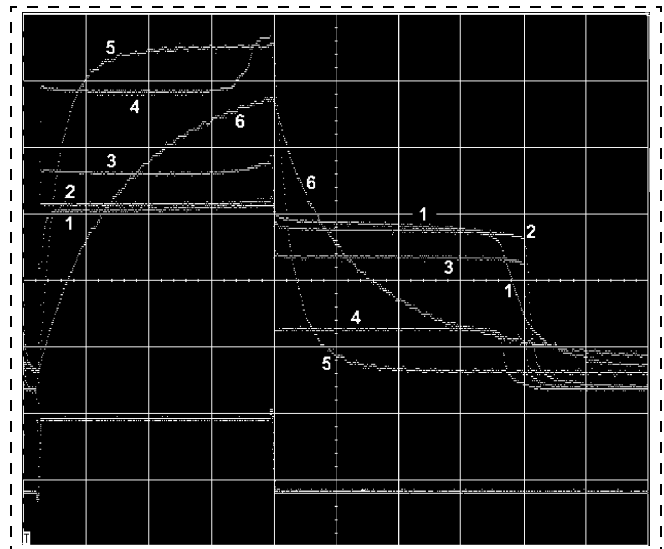


Рис. 7. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец А) при 370 К. Горизонтальный масштаб 100 мс/дел.:

1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительной величины $100 r$, плотность тока разряда $j_p \approx 0,04 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, $\rho_Q \approx 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$;
2 — экспериментальная гетероструктура, $10 r, j_p \approx 0,4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, $\rho_Q \approx 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$;
3 — экспериментальная гетероструктура, $1r, j_p \approx 3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, начало перехода к срыву режима накопления заряда, $\rho_Q \approx 1,2 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$;
4 — экспериментальная гетероструктура, $0, 1r, j_p \approx 17 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, срыв режима накопления заряда, $\rho_Q \approx 6 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$;
5 — стандартный конденсатор C_1 , заряд — разряд через $100 r$;
6 — стандартный конденсатор $C_2 = 4,3 C_1$, заряд — разряд через $100 r$;
7 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения

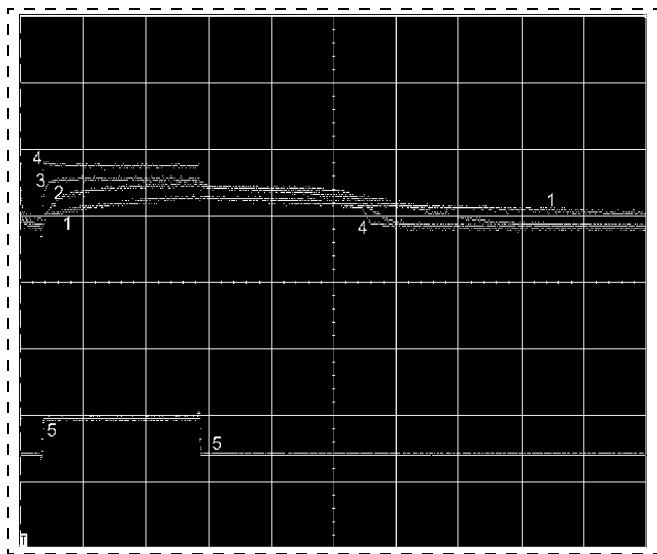


Рис. 8. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец Б1) при 393 К. Горизонтальный масштаб 2 мс/дел.:

- 1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительной величины 100 r , конденсаторное поведение;
- 2 — экспериментальная гетероструктура, 10 r , переход к "батарейно-подобному" поведению;
- 3 — экспериментальная гетероструктура, 1 r , "батарейно-подобное" поведение;
- 4 — экспериментальная гетероструктура, 0,01 r , "батарейно-подобное" поведение;
- 5 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения

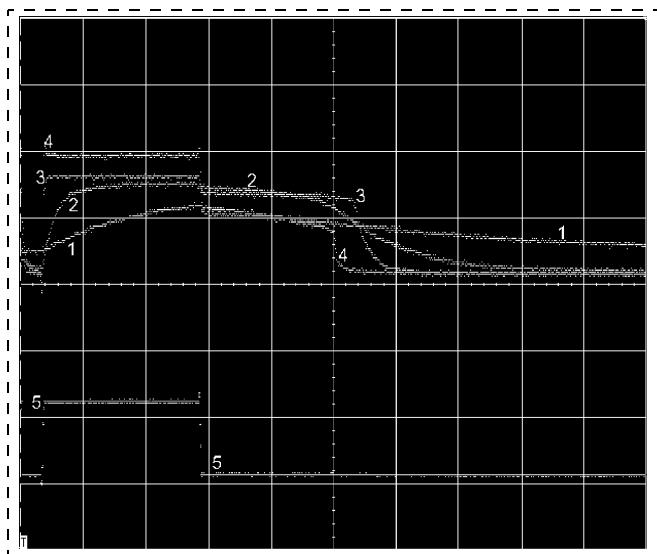


Рис. 9. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец Б1) при 393 К. Горизонтальный масштаб 2 мс/дел.:

- 1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительной величины 100 r , конденсаторное поведение;
- 2 — экспериментальная гетероструктура, 10 r , переход к "батарейно-подобному" поведению;
- 3 — экспериментальная гетероструктура, 1 r , "батарейно-подобное" поведение;
- 4 — экспериментальная гетероструктура, 0,01 r , "батарейно-подобное" поведение;
- 5 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения с амплитудой в 2 раза больше, чем на рис. 8

вышении температуры перенапряжения уменьшаются, поэтому эксперименты проводили при $T > 300$ К. На рис. 8, 9 и 10 представлены снятые при одной и той же чувствительности (В/дел.) осциллограммы заряд (длительность 5 мс)—разряд экспериментальной гетероструктуры (образец Б1) с гладкими (без микрошероховатостей) ИЭ. Температура образца 393 К. Амплитуды П-импульсов внешнего напряжения на рис. 8, 9 и 10 относятся как 1:2:4.

Из рис. 8—10 видно, что при увеличении амплитуды внешнего напряжения происходит пропорциональное смещение плато заряда (разряда) в область более высоких напряжений.

В работе исследовано влияние формы приложенного внешнего напряжения (ступенчатый профиль) на положение плато при "батарейно-подобном" поведении. Из рис. 11 видно, что переход гетероструктуры Б1 к "батарейно-подобному" поведению происходит в результате воздействия первой ступеньки внешнего напряжения, а дальнейшее скачкообразное увеличение или уменьшение этого напряжения в 2 раза практически не сказывается на положении плато заряда (разряда).

Таким образом, на основании рис. 8—11 можно заключить, что положение плато заряда (разряда)

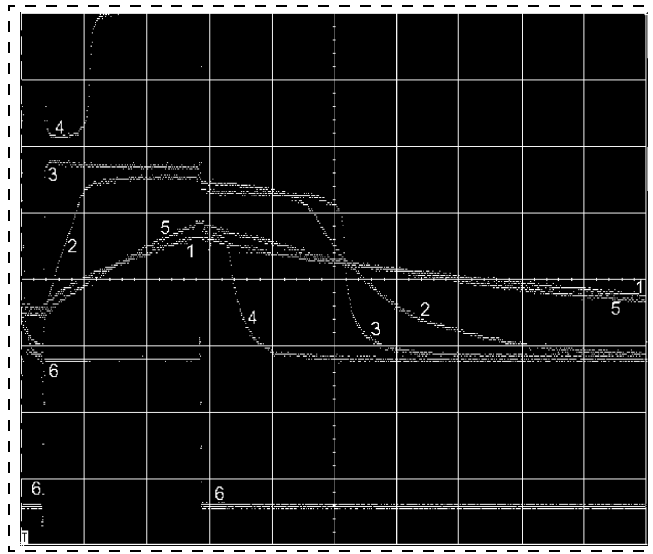


Рис. 10. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец Б1) при 393 К. Горизонтальный масштаб 2 мс/дел.:

- 1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительной величины 100 r , конденсаторное поведение;
- 2 — экспериментальная гетероструктура, 10 r , переход к "батарейно-подобному" поведению;
- 3 — экспериментальная гетероструктура, 1 r , "батарейно-подобное" поведение;
- 4 — экспериментальная гетероструктура, 0,01 r , "батарейно-подобное" поведение, срыв режима накопления заряда;
- 5 — стандартный конденсатор, заряд — разряд через 100 r ;
- 6 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения с амплитудой в 4 раза больше, чем на рис. 8.

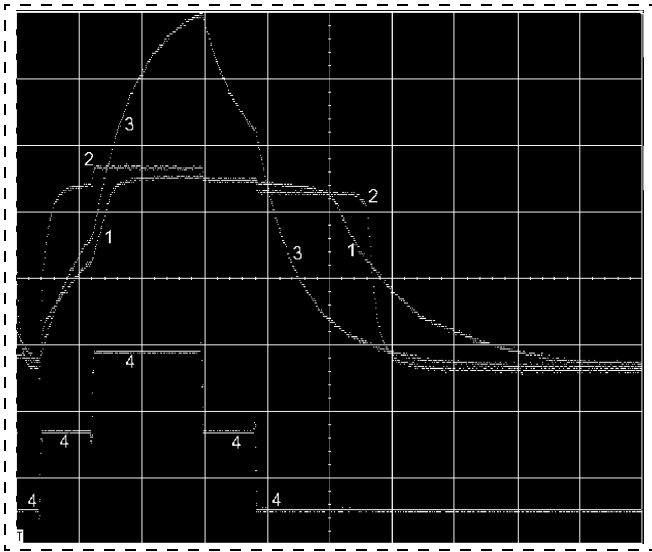


Рис. 11. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец Б1) при 408 К. Горизонтальный масштаб 2 мс/дел.:

1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительной величины $10 r$, переход к "батарейно-подобному" поведению;
2 — экспериментальная гетероструктура, $1r$, "батарейно-подобное" поведение;
3 — стандартный конденсатор, заряд — разряд через $10 r$;
4 — ступенчатая форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения

определяется напряжением, при котором происходит переход к "батарейно-подобному" поведению, а дальнейшее скачкообразное увеличение или уменьшение практически не сказывается на положении плато.

Наряду с образцами А и Б1 в настоящей работе исследована еще одна гетероструктура с гетеропереходами ПСИП/ИЭ (образец С). Она продемонстрировала те же особенности поведения (но несколько худшие характеристики), которые были выявлены с помощью образца А. На рис. 12 показаны "батарейно-подобное" поведение и срыв режима накопления заряда в образце С.

Можно рассмотреть следующий стадийный механизм перехода от конденсаторного к "батарейно-подобному" поведению:

1) достижение на гетерогранице ПСИП/ИЭ при конденсаторном поведении пороговой плотности заряда $\rho_{Q_{кр}} = \rho_C U$ ($\rho_C > 100 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, т. е. порядка плотности ионов одного знака на плотно упакованных плоскостях кристаллов типа NaCl);

2) перенос электронов в сильном поле из валентной зоны ПСИП на анод и одновременный уход положительно заряженных подвижных ионов

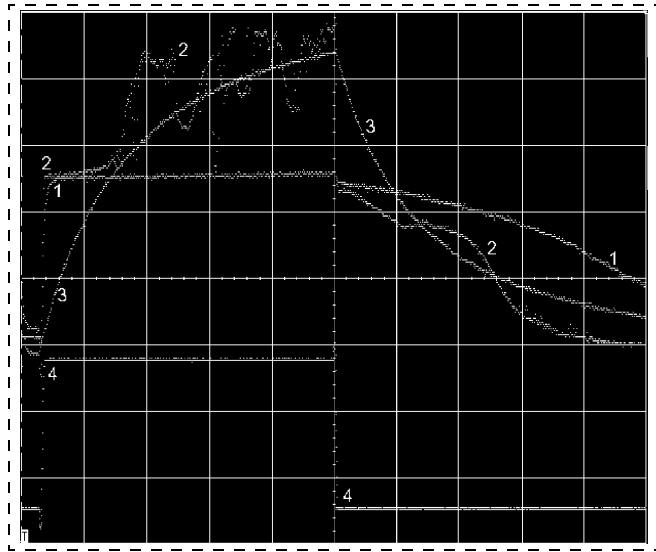


Рис. 12. Осциллограммы "заряд — разряд" в координатах "напряжение — время" экспериментальной гетероструктуры ПСИП/гладкий ИЭ (образец С) при 430 К. Горизонтальный масштаб 100 мс/дел.:

1 — экспериментальная гетероструктура, заряд — разряд через сопротивление относительной величины $100 r$, плотность тока разряда $j_p \approx 0,03 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, "батарейно-подобное" поведение, $\rho_{C_{эк}} > 8000 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$;
2 — экспериментальная гетероструктура, $10 r$, $j_p \approx 0,2 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, срыв режима накопления заряда, $\rho_Q \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$;
3 — стандартный конденсатор, заряд — разряд через $100 r$;
4 — форма импульса прикладываемого к гетероструктуре внешнего напряжения

на катод, что ведет к образованию точечных нейтральных комплексных дефектов на основе дырок и катионных вакансий;

3) распространение дефектной нейтральной зоны с концентрацией дефектов, задаваемой приложенным внешним напряжением в глубину объема ПСИП путем самоорганизации.

Концентрации дефектов в приповерхностных слоях ПСИП при "батарейно-подобном" поведении могут быть найдены с помощью оптических методов.

В многочисленных работах [33] в области создания на основе ПСИП конденсаторов с ДЭС не наблюдали переход к "батарейно-подобному" поведению. Это может быть вызвано недостаточно большой величиной $\rho_C \sim 10 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ в исследуемых образцах, что не позволяет получать $\rho_Q > \sim 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ из-за начала электрохимического разложения ПСИП на ИЭ. Выяснение причины появления "батарейно-подобного поведения" требует проведения дальнейших экспериментов.

Электрические характеристики образцов А и С со специальным дизайном гетеропереходов ПСИП/ИЭ суммированы в таблице.

Электрические характеристики образцов со специальным дизайном гетеропереходов ПСИП/ИЭ

Образец, № рис., темпера- тура	Длитель- ность заряда, мс	Масштаб по гори- зонт., мс/дел.	№ осцил- лограм- мы	Нагрузка, отн. ед.	Плот- ность то- ка разряда $j_p, \text{А} \cdot \text{см}^{-2}$	$\rho_C,$ $\text{мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$	$\rho_{C_{\text{эк}}},$ $\text{мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$	$\rho_Q,$ $\text{Кл} \cdot \text{см}^{-2}$	Тип поведения
Обр. А, рис. 2, 300 К	0,17	0,05	1	100	$\approx 0,02$	≈ 300		$3 \cdot 10^{-5}$	Конденсаторное
			2	10	$\approx 0,3$			$2 \cdot 10^{-4}$	Конденсаторное
			3	1	≈ 2			$5 \cdot 10^{-4}$	Переход от гибридного к "батарейному"
			4	0,1	≈ 8		$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^{-4}$	"Батарейное", срыв ре- жима накопления за- ряда
Обр. А, рис. 3, 300 К	1,7	0,5	1	100	$\approx 0,03$	≈ 300		$6 \cdot 10^{-5}$	Конденсаторное
			2	10	$\approx 0,3$		$2,4 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{-4}$	"Батарейное"
			3	1	≈ 2		$1,5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-3}$	"Батарейное"
			4	0,1	≈ 8		$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-2}$	"Батарейное", срыв ре- жима накопления за- ряда
Обр. А, рис. 4, 300 К	18	5	1	100	$\approx 0,03$		$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^{-4}$	Переход из конденса- торного к "батарей- ному"
			2	10	$\approx 0,3$		$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-3}$	"Батарейное"
			3	1	≈ 2		$4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^{-2}$	"Батарейное"
			4	0,1	≈ 5		$6 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^{-2}$	"Батарейное", срыв ре- жима накопления за- ряда
Обр. А, рис. 5, 300 К	370	100	1	100	$\approx 0,03$		$2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-2}$	"Батарейное"
			2	10	$\approx 0,3$		$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-1}$	"Батарейное"
			3	1	≈ 2		$6 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-1}$	"Батарейное", срыв ре- жима накопления
			4	0,1	≈ 6		$5 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	"Батарейное", срыв режима накопления заряда
Обр. А, рис. 6, 300 К	0,02	0,005	1	10	$\approx 0,2$	100			Конденсаторное
			2	1	≈ 2				Конденсаторное
			3	0,1	≈ 10				Конденсаторное
Обр. А, рис. 7, 370 К	370	100	1	100	$\approx 0,04$		$3 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	"Батарейное"
			2	10	$\approx 0,4$		$3 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	"Батарейное"
			3	1	≈ 3		$2,2 \cdot 10^6$	$\approx 1,2$	"Батарейное", начало перехода к срыву
			4	0,1	≈ 17		$11 \cdot 10^6$	≈ 6	"Батарейное", срыв режима накопления заряда
Обр. С, рис. 13, 430 К	480	100	1	100	$\approx 0,03$		$> 8 \cdot 10^3$		"Батарейное"
			2	10	$\approx 0,2$			$6 \cdot 10^{-3}$	"Батарейное", срыв режима накопления заряда

Выводы

- ♦ Представлен прогноз развития и производства микроисточников энергии и мощности для нано(микро)системной техники (МНСТ) и беспроводных сетей (БС) микросенсоров и микро-роботов.
- ♦ Предложено оценивать эффективность микроисточников производением плотностей их энергии и мощности ρ_{ERW} . Обсуждаются пути создания источников с повышенными значениями ρ_{ERW} .
- ♦ Созданы образцы с гетеропереходами ПСИП/ИЭ, которые за счет определенного граничного дизайна имеют рекордно высокие удельные емкости и частоты функционирования ($\rho_C \approx 100 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ на частотах $f \sim 2 \cdot 10^5 \text{ Гц}$; $\rho_C \approx 300 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ при $f \sim 10^4 \text{ Гц}$) при 300 К и при повышении температуры улучшают указанные характеристики.
- ♦ Наблюдался переход от конденсаторного к "батарейно-подобному" поведению при пороговой плотности накопленного заряда $\rho_{Q_{кр}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ при 300 К ($\rho_{Q_{кр}} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ при 370 К), что может быть связано со 100 %-ным оттоком подвижных ионов из ближайшего к поверхности ИЭ слоя ПСИП атомарной толщины и соответствует ρ_Q на плотно упакованных плоскостях ионов одного знака в кристаллах типа NaCl.
- ♦ Выяснение причины "батарейно-подобного поведения" требует проведения дальнейших экспериментов.
- ♦ Гетероструктуры ПСИП/ИЭ с определенным граничным дизайном представляют новый тип высокофункционального материала, который может найти применение при создании необходимых для развития для МНСТ и БС наноионных суперконденсаторов с рекордно высокими значениями емкости и частоты функционирования.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 2005.05-02-08112).

Список литературы

1. www.chemicalvision2020.org/nanomaterialsroadmap.html
2. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники. Ч. 1 // Микросистемная техника. 2003. № 11. С. 2—10.

3. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники. Ч. 2 // Микросистемная техника. 2003. № 12. С. 2—5.
4. Spearing S. M. Materials issues in microelectromechanical system (MEMS) // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 179—196.
5. Harb J. N., LaFoollette R. M., Selfridge R. H., Howell L. L. Microbatteries for self-sustained hybrid micropower suppliers // J. Power Sources. 2002. V. 104. P. 46—51.
6. Kleinrock L. An Internet vision: the invisible global infrastructure // Ad Hoc Networks. 2003. V. 1. P. 3—11.
7. Yeatman E. M. Advances in power sources for wireless sensor nodes // Proc. 1st Int. Conf. on Body Sensor Networks, London, April 6—7, 2004.
8. Lemnios Z. J., Zolper J. C. 3—D Microsystems: A move from sensing to understanding the battlespace // ieeexplore.ieee.org/abs_all.jsp?arnumber=1392469.
9. Бархоткин В. А., Минаков Е. И. Интеллектуальные вибродатчики // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 2. С. 14—16.
10. <http://robotics.eecs.berkeley.edu/@pister/SmartDust>
11. Cayirci E., Tezcan H., Dogan Y., Coskun V. Wireless sensor networks for underwater surveillance system // Ad Hoc Networks. 2005 (in press).
12. Roundy S., Steingart D., Frechette L., Wright P. K., Raabey J. Power sources for wireless networks // Proc. 1st European Workshop on Wireless Sensor Networks (EWSN'04), Berlin, Germany, Jan. 19—21, 2004.
13. Christen T., Carlen M. W. Theory of Ragone plots // J. Power Sources. 2000. V. 91. P. 210—216.
14. Gao Q., Blow K. J., Holding D. J., Marshall I. W., Peng X. H. Radio range adjustment for energy efficient wireless networks // Ad Hoc Networks. 2005. (in press).
15. Emmenegger Ch., Mauron Ph., Sudan P., Wenger P., Hermann V., Gallay R., Zuttel A. Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials // J. Power Sources. 2003. V. 124. P. 321—329.
16. Bredikhin S., Hattory T., Ishigame M. Schottky barriers and their properties in superionic crystals // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 2444—2449.
17. Owens B. B. Solid state electrolytes: overview of materials and applications during the last third of the Twentieth Century // J. Power Sources. 2000. V. 90. P. 2—8.
18. Bates J. B., Dudney N. J., Neudecker B., Ueda A., Evans C. D. Thin-film lithium and lithium-ion batteries // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 33—45.
19. Hart R. W., White H. S., Dunn B., Rolison D. R. 3-D Microbatteries // Electrochemistry Communications. 2003. V. 5. P. 120—123.
20. Rincon-Mora C. A., Chen Min. Self-powered chips // www.powermanadementdesignline.com
21. Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B. Nanoionics of Advanced Superionic Conductors // Book of Abstracts "Patras Conference on Solid State Ionics — Transport Properties" September 14—18. 2004. P. 66.
22. Деспотули А. Л., Андреева А. В., Рамбабу В. Наноионика — основа создания новых приборов для МСТ // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 2. С. 5—13.
23. Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B. Nanoionics of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. V. 11. P. 1—9.
24. Иванов-Шниц А. К., Мушин И. В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
25. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Double-layer thin-film supercapacitors for nano-electro-mechanical systems (NEMS) //

Proc. IARP International workshop "Micro Robots, Micro Machines, Micro Systems", Moscow, April 24–25. 2003. P. 129–141.

26. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** The design of solid electrolyte/electrode interface as a way towards nanoionics and thin-film double electric layer supercapacitors for micro(nano)electronics and microsystem technology // Chemistry Preprint Archive. 2003. V. 2003. N 6. P. 283–293.

27. **Andreeva A. V., Despotuli A. L.** Interface design in nano-systems of advanced superionic conductor // Ionics. 2005. V. 11. № 1&2. P. 152–160.

28. **Despotuli A. L., Nikolaichik V. I.** A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60. P. 275–278.

29. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Nanoionics as a way towards new discoveries and applications // Chemistry Preprint Archive. 2003. V. 2003. № 9. P. 4–16.

30. **Nikolaichik V. I., Despotuli A. L.** Electron beam writing in thin films of highly conducting solid electrolytes RbAg_4I_5 and $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x$ // Phyl. Mag. Lett. 1993. V. 67. P. 19–24.

31. **Choy J. H., Park N. G., Kim Y. I., Hwang S. H., Lee J.-S., Yoo H.-I.** Molecular layer by layer engineering of superconducting and superionic materials in the $(\text{AgI})\text{Br}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ system // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 7845–7848.

32. **Choy J. H., Kim Y. I., Hwang S. J.** Superionic and superconducting nanohybrids with heterostructure, $\text{Ag}_x\text{I}_y\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($0,76 \leq x \leq 1,17$, $n = 1, 2$, and 3) // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 9191–9202.

33. **Карамов Ф. А.** Суперионные проводники. Гетероструктуры и элементы функциональной электроники на их основе. М.: Наука. 2002. 237 с.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

УДК 621.3

Ю. В. Панфилов, д-р техн. наук, проф.,
МГТУ им. Н. Э. Баумана

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ: АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ.

Часть I.

По материалам Международного конгресса "7th International Conference on Nanostructured Materials" проведен анализ современного состояния дел в области наноструктурированных материалов и нанотехнологии. Особое внимание уделено изучению шансов и рисков, связанных с работами по созданию новых материалов и технологий.

Введение

В немецком городе Висбаден прошел 7-й Международный конгресс "Наноструктурированные материалы", в котором приняли участие более 1000 представителей 48 стран мира. В данной статье сделана попытка анализа состояния исследований и разработок наноструктурированных материалов и нанотехнологии и, в первую очередь, дана оценка возможности практического использования последних достижений в этой области. Статья написана по материалам секций конгресса, опубликованных в сборнике [1], включающем пленарные и

стендовые доклады, а также по материалам из проспектов фирм и организаций, принимавшим участие в конгрессе. Поэтому все ссылки в статье включают или номер страницы в [1] или электронный адрес в Интернет.

Конгресс проходил в здании казино (рис. 1) — одного из крупнейших в Европе и имеющего свою историю — один из залов, например, назван именем Ф. М. Достоевского, не раз бывавшего здесь.

Открывал конгресс J.-M. Lehn, Нобелевский лауреат из Франции, пленарным докладом под названием "От науки к производству", в котором говорилось о необходимости перехода от научных исследований к промышленному применению на-

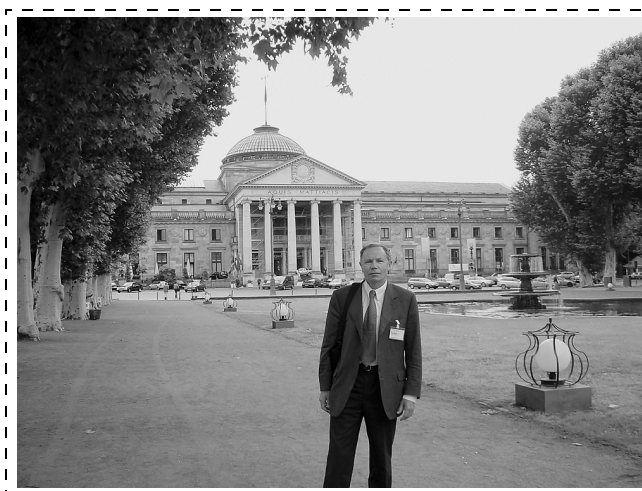


Рис. 1. Здание, в котором проходил конгресс

нотехнологии. Он сделал акцент на то, что ввиду малости размеров получение наноструктурированных материалов может быть эффективно только путем самоорганизации. Как и положено Нобелевскому лауреату, господин J.-M. Lehn не удержался от "громких слов" типа "Вторая промышленная революция", связанная с нанотехнологией, и цитирования Ричарда Фейнмана "There's empty of room at the bottom" — "Внизу полным полно места".

В других пленарных докладах было отмечено, что нанотехнология объединила электронику с металлургией, механику с оптикой и т. д., а также физиков и химиков путем использования наноструктурированных и нанокомпозитных материалов, причиной чего является приближение к фундаментальным свойствам материи. Нанoeлектроника занимает свою "экологическую нишу" при размерах элементов в диапазоне 10–100 нм, когда проявляются квантовые эффекты при комнатной температуре.

Лейтмотивом конгресса была оценка степени риска (экономического, временного, морального и т. п.) от проведения работ по нанотехнологии и наноструктурированным материалам. Поэтому в конце каждого рабочего дня проводился круглый стол под названием "Шансы и риски нанотехнологии", на котором в режиме свободной дискуссии эти вопросы и обсуждались.

Одной из секций конгресса была "Развитие бизнеса", на которой рассматривались и анализировались доведенные до промышленного использования или имеющие очень ясные перспективы процессы и изделия нанотехнологии. Анализировались критерии отбора проектов по нанотехнологии для финансирования. Clayton Teague, руководитель правительственного ведомства США "National Nanotechnology Coordination Office", разработал четыре критерия отбора нанотехнологических проектов, достойных государственного финансирования:

1. Нанотехнологические системы должны включать компоненты, размеры которых лежат в диапазоне 1–100 нм. Нижний предел 1 нм выбран потому, что нет смысла тратить деньги на системы, состоящие из одного или нескольких атомов (в 1 нм³ может содержаться 500–1000 атомов).

2. Материалы и системы должны иметь функциональные особенности, обусловленные их наноразмерами, например, уникальные квантово-механические свойства.

3. Необходимо уметь контролировать свойства наносистем и присущие им эффекты — "уметь видеть, измерять и манипулировать в нанометровом масштабе".

4. Способность интегрировать наноэффекты и наноустройства в полноценную функциональную систему нано-, микро-, мили- или метрового масштаба.

Работа конгресса была организована по следующим секциям:

Секция 1. Механические свойства и применение наноструктурированных материалов.

Секция 2. Магнитные и электрические свойства и устройства.

Секция 3. Оптические свойства и применения, фотонные эффекты.

Секция 4. Химические свойства и применения.

Секция 5. Наноаналитика.

Секция 6. Моделирование и компьютерная имитация.

Секция 7. Новые технологии.

Секция 8. Биологические и медицинские концепции и применение.

Секция 9. Шансы и риски наноматериалов.

Секция 10. Развитие бизнеса.

Достижения нанотехнологии

В этом разделе статьи выделены наиболее продвинутые разработки в области нанотехнологии и наноструктурированных материалов.

Источники питания. Разработан новый класс твердого электролита — ионгель, представляющий собой ионную жидкость, помещенную в кремниевую мембрану и имеющую ионную проводимость до $2 \cdot 10^{-2}$ С/см при 470 К. Модуль Юнга у такого материала составляет 63 МПа, удельная площадь пор — 900 м²/г и размер пор — 10 нм [С. 143]. В качестве твердого ионного материала для твердоэлектролитных источников питания применяется СеО с зернами 10–40 нм [С. 150].

Хранение водорода. Используется нанокристаллический композит Mg—Ni как для хранения водорода, так и в качестве отрицательного электрода в металлгидридной батарее. Размер зерна Mg 11–46 нм, Ni 35–37 нм получен после контролируемого размельчения в шаровой мельнице в течение 100 ч [С. 144]. Углеродные нанотрубки для хранения водорода получены CVD методом из этилена в каталитической системе Cu:Ni при 600 °С и в каталитической системе Cu:Ni:Mg при 800 °С. Удельная площадь поверхности — 60–500 м²/г, диаметр нанотрубок — от 50 нм до 1 мкм [С. 145]. Нанотрубки из NiB и наночастицы из MgH₂—Fe также применяются для хранения водорода [С. 159]. Наноструктурированные гидриды легких металлов для хранения водорода помещаются в специальный бак и используются в оборудовании для резания тугоплавких материалов.

Нанотехнологические аспекты материалов для хранения водорода сформулированы в [С. 145]:

- хемосорбция водорода на Al, Ti и других материалах с образованием гидридов, причем температура дегидридации зависит от размера зерна сорбента;

- физическая сорбция в новом классе материалов с высоким отношением поверхности (пористые металлоорганические материалы, углеродные материалы).

Газовые сенсоры. В качестве газовых сенсоров используются наночастицы диаметром 6–15 нм из SnO_2 , In_2O_3 , ZnO в сочетании с Pt и Pd электродами [С. 148]. Сенсоры NO_2 и CO на базе SnO_2 , легированного Pt, полученные методом Chemical Vapor Synthesis (CVS), работают на принципе изменения сопротивления в зависимости от концентрации газа. Чувствительность сенсоров зависит от размера зерна SnO_2 и Pt — максимум 5–6 нм. Представлены два метода получения сенсоров: пропитка в Pt растворе после получения слоя SnO_2 и добавление Pt непосредственно в реактор во время CVS [С. 149].

Сенсор водорода из пленки ZnO на основе МЭМС-нагревателя важен в свете исследований по водородным источникам энергии в силу взрывоопасности водорода. Нанокристаллическая пленка ZnO (размер зерна 20 нм) получена золь-гель методом. Сопротивление пленки ZnO при нагревании зависит от концентрации водорода. Чувствительность по водороду составляет 10–400 ppm, время измерения менее 3 с [С. 148].

Газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок и наночастиц, встроенных в TiO_2 матрицу, получены золь-гель методом и пригодны для измерения концентрации CO , NO_2 , а также токсичных газов. Углеродные нанотрубки выполняют роль полупроводника p -типа [С. 175].

Сенсоры озона на основе наноразмерных пленок SnO_2 получены методом пиролиза распылением (spray pyrolysis) [С. 179]. Сенсор кислорода на основе нанопорошка (5–9 нм) TiO_2 , нанесенного методом CVS на подложку из Al_2O_3 , работает на принципе измерения электропроводимости покрытия при 250 °С [С. 181].

Химические сенсоры на основе наноструктурированных золь-гель тонких пленок [С. 205] обладают высокой чувствительностью к парам отработанного масла (рис. 2).

Изделия нанотехнологии

Проникновение нанотехнологий практически во все сферы человеческой деятельности делает неограниченным список областей их применения, основными из которого на конгрессе были выделены следующие:

- **автомобилестроение:** износостойкие и антифрикционные покрытия, краски с наночастицами, самоочищающиеся фильтры, самоочищающиеся стекла и др.;
- **электроника:** ультратонкие барьерные слои и оксидные пленки, 50-нм и менее литография,

самоорганизующиеся молекулярные структуры резистов для наномасштабной топологии и т. п.;

- **жизнеобеспечение:** фармацевтика, биосовместимые материалы;
- **материалы:** наноструктурированные материалы и покрытия с уникальным сочетанием физико-механических свойств;
- **оптика:** антиотражающие тонкие пленки для дисплеев, линз и т. п., антиотражающие нанопористые полимерные пленки, солнечные батареи на ультратонких слоях;
- **нано- и микроинтерфейсы:** микрореакторы, сенсоры ("электронный нос", "электронный язык" и др.).

Нанокристаллы для рентгеновской оптики получают осаждением в вакууме многослойных нанокристаллических покрытий, увеличивающих более чем в 10 раз по сравнению с традиционными монокристаллами КПД рентгеновского пучка, что открывает новые возможности рентгеновской аналитики.

Биосовместимые магнитные жидкости (БМЖ) являются коллоидами, состоящими из взвешенных наноразмерных магнитных частиц в жидкости-носителе. БМЖ с концентрацией частиц 10^{12} см^{-3} и средним диаметром 10,2 нм начинают использоваться для диагностики и терапии раковых заболеваний [С. 130]. Они могут применяться также и для оптических задач в качестве выключателей, изоляторов, сенсоров, модуляторов.

Нанотехнология для использования в оптике направлена на уменьшение размеров элементов, получаемых фотолитографией. Представлена установка совмещения и экспонирования ASML/1200 (CarlZeiss, Германия), которая позволяет получить минимальный размер линии 70 нм. Уменьшение

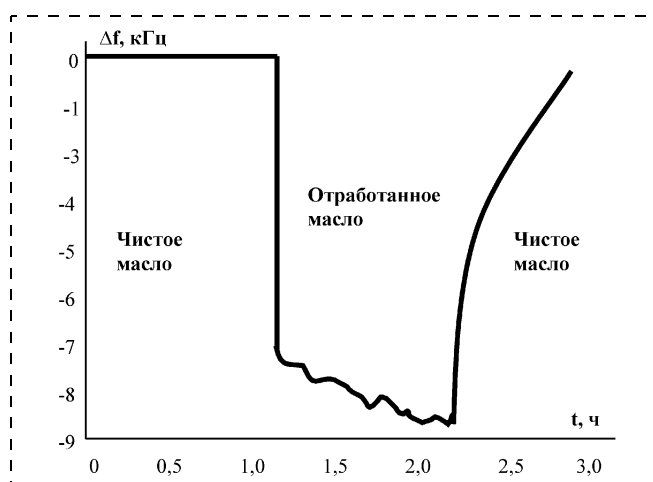


Рис. 2. Измерение концентрации паров отработанного масла с помощью золь-гель нанопленок (Δf — изменение частоты, t — время)

размеров элементов интегральных микросхем и связанное с ним совершенствование процессоров (от Intel 486 до Pentium IV) рассматривается в зависимости от создаваемых источников излучения для экспонирования фоторезиста — от излучателей на основе K₂F до излучателей на основе ArF.

Магнитная запись с терабитной плотностью получена на основе наноструктурных материалов CoCuPt, FeCoB и других с размерами зерен 7–8 нм. При параллельном плоскости диска намагничивании можно добиться плотности записи до 100 Гбайт/кв. дюйм, при перпендикулярном — 1 Тбайт/кв. дюйм, а при использования метода HAMR (Heat Assisted Magnetic Recording) — магнитной записи с ассистированием нагревом — 10 Тбайт/кв.дюйм.

Наноаналитика

Серьезные результаты получены в области разработки и исследования методов и средств измерения и анализа наноструктурированных материалов и изделий нанотехнологии. Основные из этих результатов приведены ниже.

- *Сканирующая зондовая микроскопия*: универсальный атомно-силовой и туннельный сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) с атомным разрешением для материаловедения, химии, биологии, физики, микроэлектроники. Исследуемые объекты и характеристики: тонкие пленки, контакты, магнитные и электростатические силы, волны, фазы, границы, проводимость. Радиус иглы кантилевера (рис. 3) менее 1 нм при длине 100–200 нм из алмазоподобного материала или многостенных углеродных нанотрубок диаметром 10–40 нм и аспектным отношением 100:1.
- *Оптическая трехмерная (3D) микроскопия*: естественный цветовой 3D-образ с фокусировкой во всех плоскостях, высотой рельефа до 2 см и разрешением 150 нм. Применяется система нанопозиционирования с цифровым контроллером с погрешностью менее 1 нм.

- *Сверхвысоковакуумный СЗМ* марки USM1200/USM1300 LT-STM с виброзащитой, термоизоляцией, дополнительной аналитикой, например, с рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФС) и низкотемпературный сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) для измерений при $T < 10$ К и сильных магнитных полях 5–11 Тл.

- *СЗМ для системы образования марки E-STM*, обладающий повышенной прочностью, простотой использования, необходимыми аксессуарами, обучающим руководством и низкой ценой.

- *Встраиваемая технологическая аналитика*: спектрометры для проведения кристаллографических исследований поверхности с нанометровым разрешением и количественным химическим анализом с помощью электронной пушки с малой апертурой, измерение магнитных полей с помощью датчика Холла, ядерного магнитного резонанса (NMR), магнитного потока и др.

Для измерения механических свойств (твердости, модуля Юнга и т. п.) наноструктурированных материалов и тонких пленок применяется наноиндентирование [С. 20] (рис. 4).

Сканирующий микроскоп на основе углеродной нанотрубки — диода Шоттки — предназначен для измерения распределения электрического потенциала поверхности [С. 189]. Пьезосиловой микроскоп предназначен для исследования с высоким пространственным разрешением ферроэлектрических свойств материалов и тонких пленок [С. 190]. Сканирующий туннельный микроскоп может использоваться для исследования атомов и молекул при температуре поверхности 0,5–10 К [С. 190].

Процесс коалесценции Со кластеров (10 нм) в пленке, осаждаемой на SiN фольгу, во время (in-situ) отжига при 850 °С изучается с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Затем результаты сравниваются с данными, полученными с помощью магнитного силового микроскопа (МСМ) [С. 191]. Исследование нанокристаллических

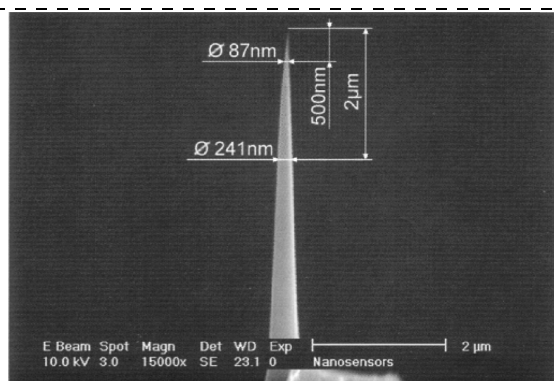
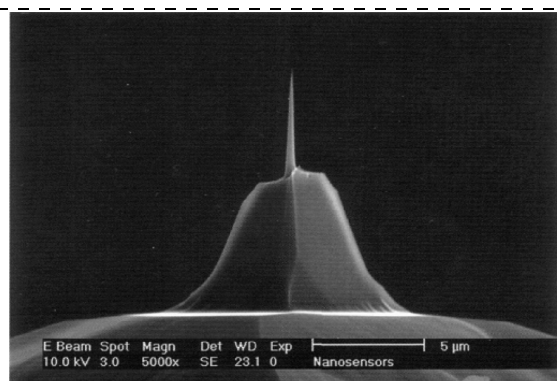


Рис. 3. Игла кантилевера СЗМ

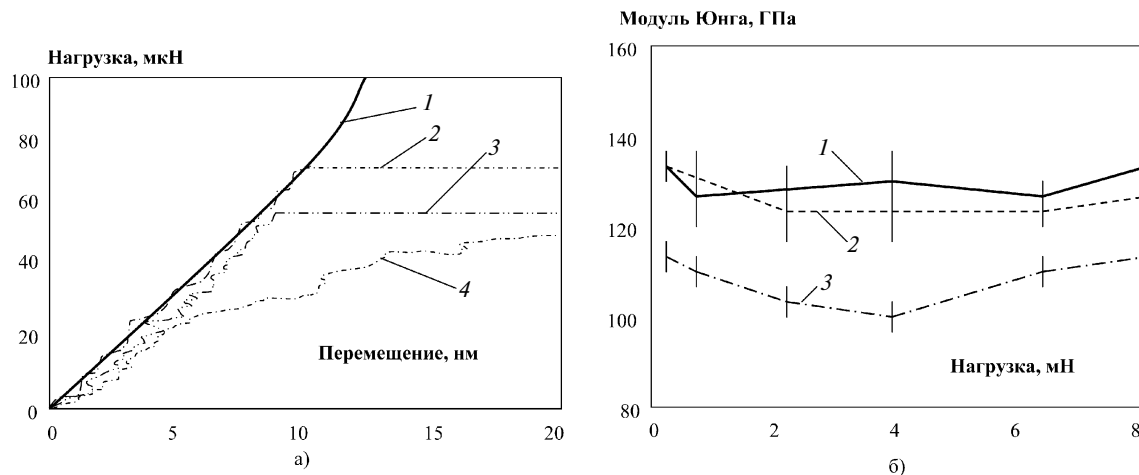


Рис. 4. Кривые "нагрузка — перемещение" (а) для медных кристаллов, полученные при скоростях нагружения пирамиды Берковича с радиусом 160 нм в диапазоне от 40 до 200 мкН/с (1 — теоретическая кривая для материала с модулем Юнга 130 ГПа, 2 — грань (111), 3 — грань (110), 4 — грань (001)) и зависимость модуля Юнга медных кристаллов от нагрузки на индентор (б): 1 — грань (111), 2 — грань (110), 3 — грань (001)

структур Ni_3Al (получена методом SPD — Severe Plastic Deformation) и Ni-Ti (после отжига) с размерами зерен 100 и 2 нм с помощью ПЭМ показало (рис. 5), что зерна распределены беспорядочно, а внутри зерна — строгий порядок [С. 192].

Для исследования молекулярных построений в твердом теле и измерения межъядерных расстоя-

ний (0,2—0,8 нм) используется метод ядерного магнитного резонанса [С. 200].

Для измерения толщины оксидного покрытия 1,5 нм используется рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) [С. 202]. Измерение зерен с минимальным размером 5 нм можно проводить с помощью описанного в [С. 212] рентгеновского метода.

Особая область наноаналитики связана с эталонами нанометровых размеров (рис. 6).

Моделирование и компьютерная имитация

Моделирование процесса осаждения кластеров Ag-Co на подложку из Ag (100) и изучение этого процесса методом Монте-Карло и молекулярной динамики на атомарном уровне представлено в [С. 224]. Имитация начальной стадии золь-гель процесса осуществляется путем расчета взаимодействия большого числа отдельных адсорбиро-

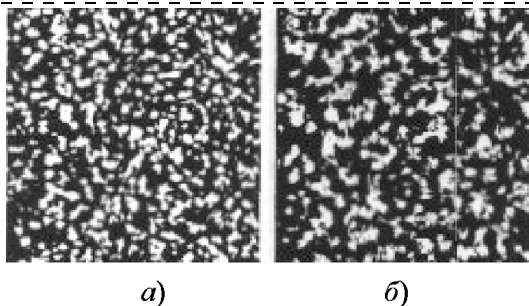


Рис. 5. МСМ образ рельефа (а) и фазового состава (б) нанокластерной пленки кобальта

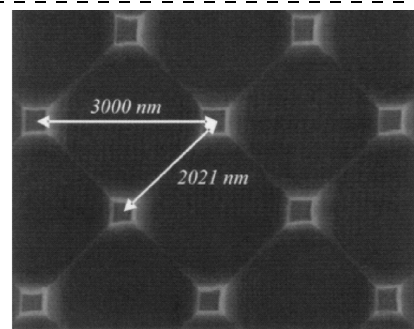
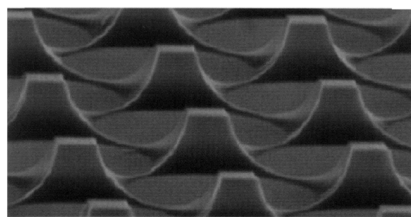
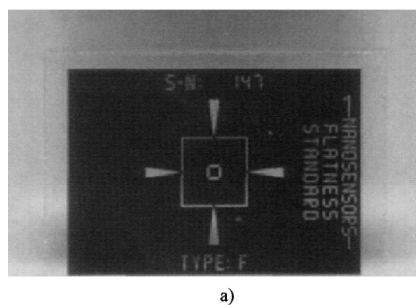


Рис. 6. Образец эталонов нанометровых размеров: стандарт плоскостности (а), изображение стандарта 2D300: пространственное изображение (б), вид сверху (в)

ванных молекул с поверхностью твердого тела, выделенных из жидкой фазы [С. 229].

В [С. 242] приведена методика расчета поверхностной энергии как функции размера и формы нанокристалла. Анализ полученных формул позволил сделать следующие заключения:

- свободная поверхностная энергия σ зависит от температуры T : с увеличением T уменьшается $\sigma(T)$. Это еще более заметно для малого числа атомов N в нанокластере NC и величины f — отношения "ширины" к длине ($f = 1$ для куба, $f < 1$ для пластины, $f > 1$ для прутка);
- зависимость $\sigma(T)$ уменьшается с уменьшением N . Это более заметно при более высокой T и также для f ;
- большое отклонение формы от равновесной (т. е. от куба) ведет к уменьшению зависимости $\sigma(N, T)$ с увеличением T ($N = \text{const}$) и с уменьшением N ($T = \text{const}$);
- "магическое число" атомов N_m в NC — функция $\sigma(N)$ имеет максимум;
- $\sigma(N \neq N_m, f \neq 1) < \sigma(N = N_m, f = 1)$, т. е. NC с неравносторонней формой (не кубический) легче соединяется с другой поверхностью и легче вступает в химическую реакцию;
- $\sigma(T_m, f, N)$ в точке плавления $T_m(f, N)$ равна константе и не зависит от размера и формы NC .

Определение механических свойств (твердость и модуль Юнга) тонких поверхностных слоев путем моделирования наноиндентирования показано в [С. 229]. В [С. 230] рассматриваются вопросы конструирования новых оптических материалов со слоями с нулевой дифракцией и оптическими свойствами, близкими к заданной области спектра — многослойных сверхтонких структур — для телекоммуникаций, интегральной оптики, магнитооптики и оптоэлектроники.

Квантовые точки, наночастицы, нанопорошок

Самоорганизующиеся $PbTe$ квантовые точки размером от 28 до 42 нм, выращенные методом

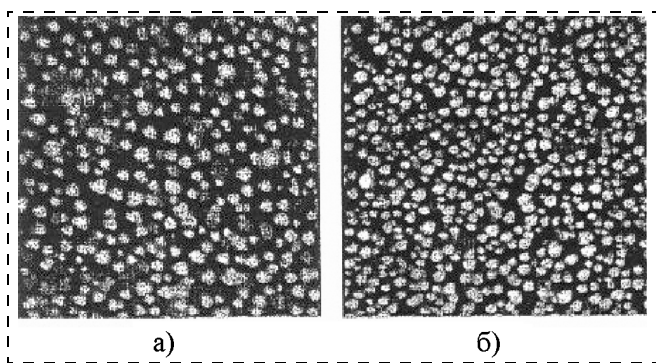


Рис. 7. Зависимость концентрации квантовых точек $PbTe$ от деформации подложки:

a — без деформации; b — с деформацией

эпитаксии на горячей стенке (HWE — Hot Wall Epitaxy) при давлении 10^{-3} Па [С. 96], показаны на рис. 7, из которого следует, что концентрация квантовых точек зависит от температуры и деформации подложки.

Детектор ионизирующих излучений на $CdSe$ квантовых точках диаметром 1,8 нм получен на прозрачном окне осаждением в вакууме и возбуждением вакуумным ультрафиолетом [С. 109]. Явление одноэлектронного транзистора обнаружено в $Fe-SiO_2$ нанокompозите, полученном ионной имплантацией Fe дозой $1,5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и энергией 180 кэВ в чистый кремний при комнатной температуре [С. 96]. На глубине 100 нм формировались наночастицы Fe размером 2,9 нм.

Новый метод приготовления нанопорошка TiO_2 заключается в комбинировании сверхзвуковой вибрации и вращения электрода дугового источника [С. 263]. Высокоориентированные кристаллы Si — наночастицы в форме куба размером 10—100 нм — получают методом нетермического синтеза в плазме силан— He — Ar (1:19:80) при давлении 67—107 Па и расходе газа 3—5 sccm [С. 254]. Наночастицы размером 20—25 нм получены с помощью химического синтеза со звуковыми колебаниями (sonochemical synthesis) — химического взаимодействия внутри лопающихся пузырьков, реакции внутри микрокапель эмульсии или аэрозоля, химических реакций на поверхности между газообразными реагентами и твердыми стенками внутри микропор [С. 292].

Микроволновой химический синтез нанопорошка широко используется благодаря:

- более быстрому, чем при конвективном методе, нагреву материала;
- ускорению некоторых химических реакций микроволновой энергией;
- возможности проведения реакций в герметичном сосуде из химически стойкого материала;
- возможности управлять процессом.

Этим методом получен нанопорошок ZnO (10—60 нм) при 78—98 °С в течение 180 с [С. 296]. Ультразвуковая (УЗ) энергия ускоряет химические реакции получения металлических наночастиц при комнатной температуре. УЗ генератор (20—100 кГц) мощностью 150 Вт воздействует на исходные оксиды (Ag_2O , PtO_2 , PdO и др.), растворенные в этаноле и помещенные в мензурку. Мензурка частично погружается в ванну с водой в УЗ генераторе. Для получения нанокompозитов добавляется керамический, стеклянный или резиновый порошок [С. 297].

Импульсная лазерная абляция (ИЛА) TiN в жидкой среде используется для получения $TiNO$ наночастиц [С. 298]. С помощью ИЛА можно получать атомы, ионы, молекулы из твердой мишени

Наноразмерный порошок (размер частиц 20–150 нм, площадь поверхности 20–80 м²/г), полученный плазменной технологией

Форма частиц	Тип нанопорошка	Состав нанопорошка
Индивидуальные частицы	Нитрид Карбонитрид Оксид	AlN, Si ₃ N ₄ , TiN TiC _x N _{1-x} , Cr ₃ C _{1,6} N _{0,4} MgO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , 3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
Композитные частицы с высокой степенью гомогенности, полученные одновременной конденсацией из пара	Нитриды Карбонитриды Оксинитриды Оксиды Керметы	Si ₃ N ₄ –TiN, Si ₃ N ₄ –AlN, Si ₃ N ₄ –ZrN, AlN–TiN, AlN–Cr, Mo Si ₃ N ₄ –SiC Si ₃ N ₄ –Y ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ –MgO, Si ₃ N ₄ –Al ₂ O ₃ –Y ₂ O ₃ , AlN–Y ₂ O ₃ ZrO ₂ –Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ –MgO, Al ₂ O ₃ –ZrO ₂ , ZrO ₂ –Y ₂ O ₃ –NiO TiN–Ni, TiC _x N _{1-x} –Fe, Ni

для осаждения в виде тонкой пленки. При ИЛА в жидкой среде происходит реакция между полученными абляцией элементами и молекулами жидкой фазы с формированием наночастиц. Этим методом получен нанопорошок SnO₂–x при использовании Nd:YAG лазера с частотой 10 Гц и удельной энергией 100 мДж/импульс. Диаметр пучка лазера 1 мм, фокусное расстояние 250 мм, время работы 60 мин, размер частиц 2,5 ± 0,6 нм.

Нанопорошок получают золь-гель синтезом, спрей-пиролизом, гидротермическим методом, лазерным синтезом, механохимическим методом, газофазной конденсацией и плазмохимическим методом. Азотная плазма используется для получения нитридов, воздушная плазма — для получения оксидов. В промышленных масштабах производится нанопорошок (20–150 нм, 20–80 м²/г) нитридов Ti, Zn, Si, Al и др., оксидов Al, Zr, Mg, Y, Si и др., керметов (см. таблицу) [С. 300].

Химический синтез из газовой фазы (CVS) обладает достоинствами нанокристаллизации порошка из атомарной и молекулярной фаз, полностью гомогенных, с контролируемыми в зоне реакции температурой, давлением и потоком вещества по массе. Температура процесса 1273–1573 К, размер частиц TiO₂ < 100 нм [С. 303]. Fe₃O₄ наночастицы (3–40 нм) получены CVS методом в реакторе с горячими стенками при 800 °С, давлении 5 · 10³ Па и расходе кислорода 460 sccm [С. 304]. Fe нанопорошок (20–300 нм) синтезирован в дуговом разряде между W анодом и Cu катодом при токе 250 А в атмосфере Ar + 40 об. % H₂ [С. 321].

Микролазеры на основе сфер латекса с диаметром в несколько микрон и покрытых слоем CdTe, который образует на вершинах сфер квантовые точки, имеют резонанс на длине излучения 630 нм [С. 109].

Нанотрубки, нанопроволока

Нанотрубки. Углеродные нанотрубки получают синтезом в дуговом разряде, лазер-

ным выпариванием, пиролизом, стимулированным плазмой или температурой CVD [С. 156]. Углеродные нанотрубки образуются из смеси ацетилена с азотом за 30 мин при 450–650 °С с помощью Pd или Ni катализатора. Углеродные нанотрубки диаметром 10–20 нм изготавливают в кварцевом капилляре с помощью CVD микроплазмы (10–20 В, газ CH₄ + Ar) [С. 326].

Углеродные нанотрубки, полученные из углеродного нанопорошка для применения в области полевой эмиссии (автоэмиссии), изготавливают методом высокотемпературной дуговой печи [С. 316] (рис. 8).

Печь состоит из двух охлаждаемых водой электродов: анода, изготовленного из 10-миллиметрового стержня из графита с 6-миллиметровым отверстием на глубину 20 мм, и катода — твердого, 10-миллиметрового графитового стержня. Дуга зажигается в чистом гелии при напряжении 10–30 В и токе 60–90 А. Эмиссионные свойства проверялись при напряжении 0–1000 В на постоянном промежутке 200 мкм при давлении 10^{–4} Па. Диа-

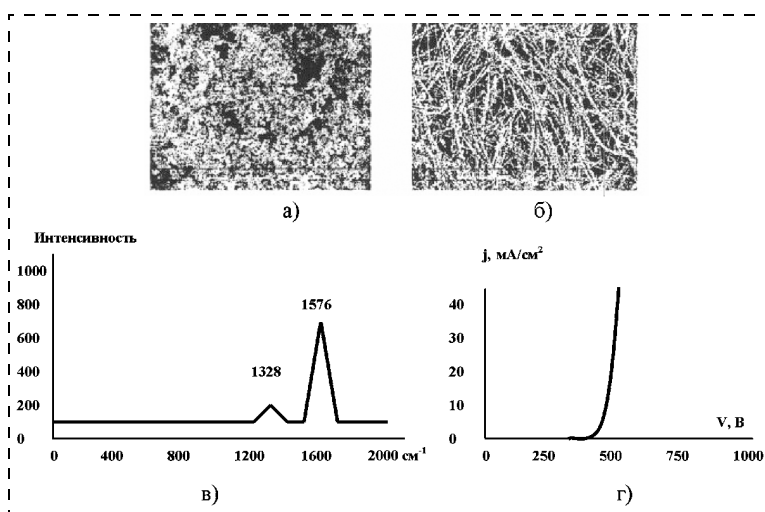


Рис. 8. Углеродные нанотрубки: СЭМ изображения исходной поверхности углерода (а) и выращенных углеродных многостенных нанотрубок (б), рамановский спектр образцов многостенных нанотрубок (в) и характеристика полевой эмиссии (з) этих образцов

метр нанотрубок составляет 5–50 нм при большой их концентрации на поверхности. Характеристики нанотрубок: $E_{\text{оп}} = 1,42 \text{ В/мкм}$ при $j = 10^{-5} \text{ А/см}^2$.

Дуговым разрядом между графитовыми электродами в вакууме получают многостенные углеродные нанотрубки диаметром в десятки нанометров [С. 105].

SiO_2 нанотрубки синтезированы в пористом кремнии при 673–873 К из раствора, содержащего Si. Диаметр нанотрубок составляет 50–200 нм, длина — 0,5–12 мм [С. 317]. SiO_2 нанотрубки, SiO_2/C композит с CuO наночастицами получают *золь-гель методом* для применения в нанoeлектронике, катализе, магнитных и оптических устройствах [С. 313].

1D наноструктуры — трубки, проволока, ленты из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — получают *методом быстрого нагрева* до 1350 °С ультрачистого Al (99,999 %) в дистиллированной воде в течение 2 ч с продувкой Ar потоком 50 ссст [С. 303].

В [С. 255] описаны TiO_2 нанотрубки (5–10 нм в диаметре), полученные *химическим синтезом*.

Ультратонкие Co нанотрубки [С. 255] диаметром 160–450 нм с толщиной стенки в единицы нанометров обладают магнитными свойствами и могут использоваться для хранения информации и в биологии. Нанотрубки получены на Al мембранах с *отжигом* в течение 1–3 дней при 180 °С.

Нанопроволоки. Нанопроволока из никеля, полученная электроосаждением в пробитых тяжелыми ионами (плотность потока ионов 10^6 ион/см^2) отверстиях в поликарбонатной фольге толщиной 30 мкм [С. 100]. Максимальная плотность тока через единичную нанопроволоку Ni составляет $3 \cdot 10^8 \text{ А/см}^2$.

Нанопроволока из меди диаметром 90 нм, объединенная в решетку поляризатора, является ключевым элементом оптических выключателей, поляризаторов, модуляторов [С. 124].

Полевая эмиссия Ag/Cu нанопроволок, выращенных внутри прямолинейных пор диаметром 50 нм поликарбонатной мембраны с помощью электроосаждения [С. 98], характеризуется следующими показателями: максимальная плотность тока 50 мА/см² (Ag) и 30 мА/см² (Cu) при напряженности электрического поля 30 кЭ/см. Фактор $\beta = 10^4$ — больше, чем у углеродных нанотрубок. Область применения — плоские дисплеи. На рис. 9 показаны нанопроволка из Co, выращенная в порах поликарбонатной мембраны, и ее магнитные свойства [С. 255].

В [С. 110] описан нанофотонный детектор (наосветодиод), полученный с помощью скрещенных нанопроволок *n*-CdS и *p*-Si. Максимум излучения — на длине волны 510 нм с полушириной пика 15 нм.

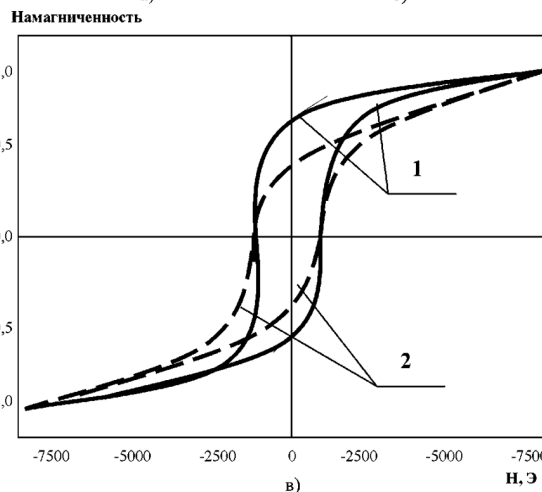
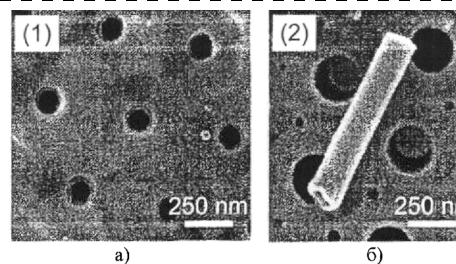


Рис. 9. Нанопроволока, выращенная внутри пор поликарбонатной мембраны (а, б) и зависимость намагниченности нанопроволоки от напряженности H магнитного поля (в) в продольном (1) и поперечном (2) направлениях

Нанопленки

Пленки с нанометровыми толщинами могут обладать целым набором уникальных свойств (механических, электрических, магнитных, оптических и т. д.).

Трибологические характеристики *износостойкого покрытия (ИСП)* $\text{TiC}/\alpha\text{-C:H}$, нанесенного реактивным магнетронным распылением титановой и графитовой мишеней, приведены в [С. 21]. Коэффициент трения скольжения этого покрытия составляет 0,07.

Эффект гигантского магнитного сопротивления (ГМС) в *слоистой магнитной наноструктурной системе* Co/Cu зависит от толщины и числа слоев, температуры их отжига [С. 92]. Для получения этой структуры отжиг проводился при температуре 200–450 °С в течение 150 мин, метод получения — магнетронное распыление, подложка — стекло. Толщина Co варьировалась от 2 до 20 нм, толщина Cu (фиксированная) 2,5 нм. Скорость осаждения составляла 0,06 нм/с для Co и 0,04 нм/с для Cu.

Эффект туннельного магнитосопротивления обнаружен в *четырёхслойной системе* "магнитный металл-изолятор": $\text{Ta-Fe-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ [С. 95].

Прозрачные проводящие оксиды (TCO — transparent conductivity oxides) на стекле в качестве элек-

тродов для солнечных батарей или автомобильных стекол получались методом пиролиза при 500 °С из металло-углеродных растворов [С. 94]. Для повышения электропроводности пленки SnO_2 легировались NH_4F , $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O})$ и SbF_3 . Толщина пленки 230–300 нм, удельное сопротивление пленки после отжига при 500 °С составило 10^3 – $5 \cdot 10^4$ Ом·м. Прозрачность на длине волны 550 нм — 60–97 % в зависимости от числа слоев и их толщины. Прозрачные проводящие пленки из ZnO –Al, полученные золь-гель методом, имеют удельное сопротивление 1 – 10^{-3} Ом·см в зависимости от относительной плотности покрытий (70–97 %) [С. 95].

Сверхпроводящие тонкие пленки MgB_2 толщиной 400 нм получены методом магнетронного распыления композитной мишени Mg – MgB_2 [С. 101]. Наноструктурированные сверхпроводящие многослойные пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), SrTiO_3 (STO), LaAlO_3 (LAO) выращены химическим осаждением из раствора [С. 104]. Плотность тока через тонкую пленку YBCO при 77 К составляет 1 МА/см².

Тонкопленочный нанокомпозит CdS – ZnO , полученный ВЧ распылением композитной мишени, имеет размер зерна 2–3 нм и может использоваться как перестраиваемый лазер с большим КПД и высокой когерентностью [С. 125].

Фотонные кристаллы из магнитных материалов, например, пленка YFe граната, легированная Bi , имеет низкое поглощение в красной и ИК областях, большой магнитооптический отклик и малое магнитное насыщение [С. 131]. Пленка $\text{BiY}_{2,5}\text{Fe}_5\text{O}_x$, полученная ВЧ распылением в аргоне на кварцевой подложке с последующим отжигом на воздухе при 700 °С, обладает усиленным эффектом Фарадея и нелинейно-оптическим магнитным эффектом Керра.

Наноструктурированные аморфные углеродные тонкие пленки, содержащие фуллереноподобные включения, были получены методами дугового осаждения, ионно-плазменного распыления и ионной имплантацией с последующим отжигом [С. 278]. Низкоэнергетическая электронно-лучевая система разработана для формирования при относительно низкой температуре нанокомпозитных структур, содержащих графитовые кластеры в аморфной углеродной матрице. Аморфный углерод в виде тонкой пленки (100 нм) наносился на Si подложку методом распыления. Около 15 % (или 10^{15} см⁻²) атомов Fe были внедрены в аморфную углеродную пленку сораспылением или ионной имплантацией. В результате формировались Fe–C кластеры с размерами около 1 нм трех типов: FeC , Fe_2C , Fe_3C .

Сверхтонкая (10–30 нм) Сг пленка для защиты металлической посуды обладает лучшими, чем традиционное хромирование, свойствами и существен-

но экономичней, что обусловлено размером зерен 3–5 нм с беспорядочной ориентацией, встроенных между крупными (40–100 нм) зернами [С. 304].

Монолитный наноструктурный и нанопористый материалы

Наноструктурные монолитные материалы представлены наномагнитами из LaSrMnO_3 [С. 302], обладающими уникальными электрическими и магнитными свойствами, например, большим отрицательным магнитосопротивлением, полевой чувствительностью и др. Размер частиц 60–70 нм, температура получения 850 °С, метод получения — осаждение из содо-карбонатного раствора. В [С. 307] приведены характеристики и физические эффекты, полученные в нанокристаллической керамике VC_y , WC , TiO_y , CdS , PbS .

Инфракрасный (ИК) нанокристаллический эмиттер в 2D фотонном кристалле (рис. 10) получен электрохимическим травлением макропор в кристаллическом кремнии после процесса литографии

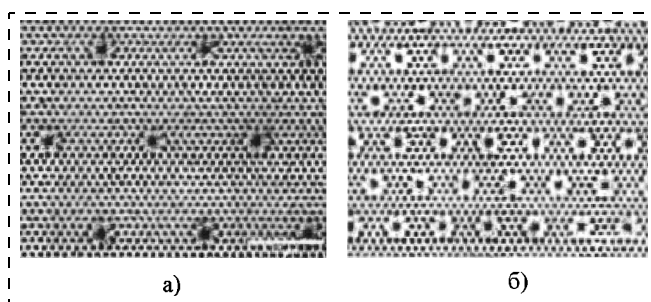


Рис. 10. Двумерный фотонный кристалл из нанопористого кремния и HgTe с концентрацией дефектов $1,86 \cdot 10^4$ см⁻² (а) и $8,73 \cdot 10^4$ см⁻² (б)

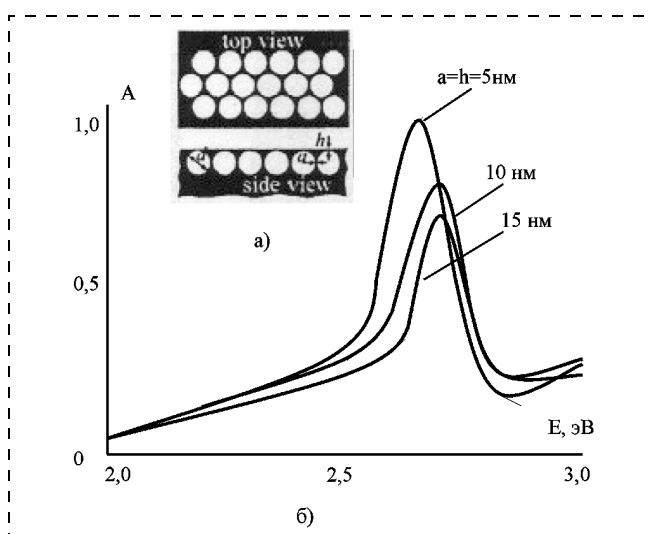


Рис. 11. Поглощение света нанопористой пленкой серебра: двумерная структура пленки (а) и зависимость коэффициента поглощения A от энергии фотонов E (б)

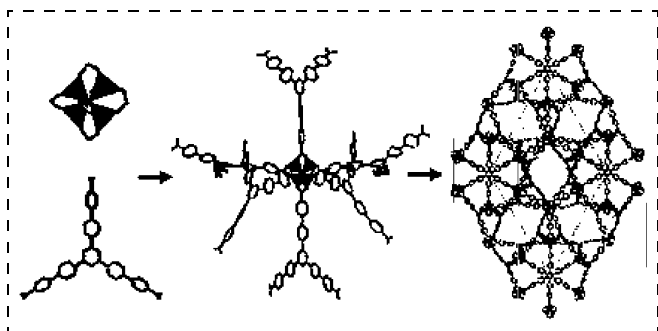


Рис. 12. Нанопористый металло-органический материал

и заполнения пор HgTe и является эмиттером излучения на длине волны около 1,5 мкм [С. 111].

В [С. 113] показано полное резонансное поглощение света плазмонами в периодической нанопористой Ag пленке (рис. 11). При диаметре пор 310 нм, расстоянии между порами и глубиной их залегания 5 нм наблюдается самое сильное поглощение света (эффект "черного металла").

Инверсный опал на основе TiO_2 , заполненный литием методом электрохимии, рассмотрен в [С. 120]. Серые, коричневые и синие электрохромные устройства на основе Nb_2O_5 приготовлены золь-гель методом.

Нанопористый фосфат никеля — новый материал с каталитическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами — получен методом гидротермальной реакции в течение 6 дней. Материал обладает удельной площадью поверхности 500 м²/г и стабильностью при 723 К [С. 146].

Экстраординарной пористостью (рис. 12) обладает металло-органический каркас (MOFs) [С. 182].

Фотонные кристаллы, изготовленные в Институте физической химии АН Чешской республики, представляют собой пористый материал в виде инверсного опала из TiO_2 с диаметрами сферических промежутков от 240 до 2000 нм. Уникальная структура материала перспективна для изготовления сенсоров и оптоэлектронных устройств, в хроматографии и фотокатализе. Заполнение литием сферических промежутков инверсного опала из TiO_2 позволило получить высокоэффективные солнечные элементы. Технология изготовления порошка из инверсного опала включала в себя: перемешивание содержащего титан раствора с латексными шариками, высушивание, отжиг и вытравливание латекса. Заполнение литием осуществлялось методом электрохимии.

Продолжение см. в № 12, 2005 г.

Литература

1. 7th International Conference on Nanostructured Materials / Book of Abstracts. June 20—24, 2004, Wiesbaden/Germany, 412 p.

УДК 621.3.049.71

А. А. Мятлев, канд. техн. наук, А. Л. Помадчик,
Т. М. Кудав, Д. С. Прохоренков,
Московский Институт стали и сплавов

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛАТА ЛАНТАНА $\text{La}_2\text{NiO}_4 + \delta$

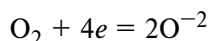
Статья посвящена актуальной проблеме синтеза нанопорошков никелата лантана — перспективного катодного материала для высокотемпературных топливных элементов (solid oxide fuel cells). Приведено обоснование преимуществ катода из никелата лантана по сравнению с катодными материалами на базе перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$. Обоснование преимуществ сделано на основании сопоставления таких свойств, как проводимость, коэффициент диффузии кислорода, коэффициент кислородного обмена и поляризационное сопротивление катода в паре с электролитом из стабилизированной двуокиси циркония. Приведены результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных пиролизом карбоксилатов лантана и никеля. Доказано, что разработанный метод синтеза позволяет получать чистые нанопорошки никелата лантана с размером зерна 50 нм при температуре 1000 °С.

Свойства катодного материала $\text{La}_2\text{NiO}_4 + \delta$

В последние годы научно-техническим разработкам в области топливных элементов, в частности SOFCs, уделяется особое внимание. Получение электрической энергии за счет прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую, как это происходит в топливных элементах, имеет неоспоримые преимущества по сравнению с традиционными энергетическими технологиями, основанными на сжигании топлива. К этим преимуществам можно отнести: высокий КПД использования топлива; экологичность; надежность, простота и длительный срок эксплуатации; локальность производства и потребления электрической энергии и независимость от централизованного энергообеспечения, что очень привлекательно для частного потребителя, например, частного дома или частного транспортного средства. И, наконец, экономическая выгода, которая, по расчетам, выразится в понижении стоимости в 2—5 раз. Однако это прогнозируемый результат, для практической реализации которого необходимо решить целый ряд проблем в области материалов и технологии производства топливных элементов.

Катод, как компонент топливного элемента, контактирует с одной стороны с электролитом — проводником ионов кислорода, с другой — с воздухом — поставщиком кислорода, который является окислителем топлива на анодной стороне то-

пливного элемента. Основная функция катода — эффективная ионизация кислорода воздуха по реакции



и доставка иона кислорода к поверхности электролита. Причем скорость ионизации и доставки ионов кислорода к электролиту и электрические потери (катодное перенапряжение) являются показателем эффективности материала катода.

Основная цель, которую преследуют при разработке материала катода — это повышение скоростей ионизации и транспорта ионов кислорода, а также понижение перенапряжения (катодной поляризации). При этом принимается во внимание актуальность задачи понижения рабочей температуры топливного элемента. Однако выбор материала катода — это всегда компромисс, в котором выигрыш по одним свойствам достигается за счет проигрыша в других.

В настоящее время применительно к катодным материалам хорошо изучены различные перовскиты, обладающие общей структурной формулой $\text{ABO}_3 - \delta$. Например, перовскит $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ имеет хорошие термическую стабильность, электронную проводимость и совместимость с электролитом на базе стабилизированной двуокиси циркония. Однако при температуре ниже 800°C такие свойства, как эффективность ионизации, коэффициент диффузии кислорода и катодное перенапряжение, не удовлетворяют современным требованиям. Лучшим комплексом свойств по сравнению с манганитом лантана обладают перовскиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$. Улучшение достигается главным образом за счет смешанной электронно-ионной проводимости.

Характерной особенностью перовскитов, во многом определяющей их проводимость и эффективность ионизации кислорода, является их структура, для которой свойственен дефицит кислорода относительно стехиометрии.

В отличие от перовскитов, соединения со структурной формулой $\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$ имеют сверхстехиометрический кислород, что предполагает дополнительные возможности в оптимизации свойств катодов.

Предшествующие исследования показали, что хорошо отожженный никелат лантана имеет тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 с орторомбическими искажениями, для которой характерна анизотропия проводимости [1]. В плоскости $a-b$ наблюдается полупроводниковая электронная проводимость. В плоскости c — ионная проводимость. Причем, скорость диффузии кислорода в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ существенно выше, чем в перовскитах [2, 3].

Коэффициент термического расширения $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ составляет около $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что с

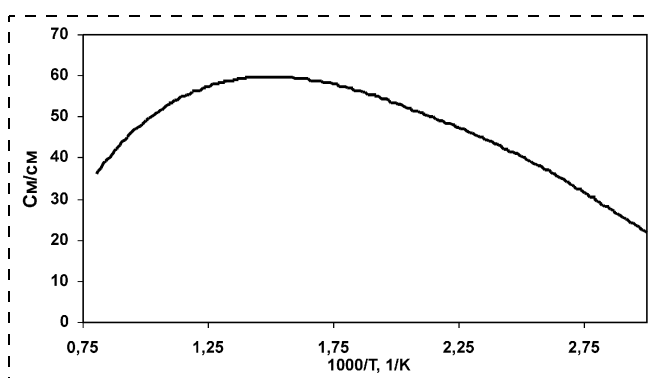


Рис. 1. Температурная зависимость электрической проводимости керамики никелата лантана

позиции механических свойств пары катод — электролит можно считать удовлетворительным. Исследование совместимости с электролитом на базе стабилизированной двуокиси циркония также дали хороший результат [4]. Зависимость электронной проводимости керамики $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ от температуры показана на рис. 1.

Проводимость для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ имеет максимум при температуре около 400°C (60 См/см). Такую проводимость для низкой температуры можно считать хорошей. Однако для традиционных катодных материалов с рабочей температурой 800°C условный стандарт удельной проводимости составляет 100 См/см. Стоит заметить, что электронную проводимость $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ можно повысить за счет легирования никелата лантана, в частности, при частичном замещении лантана на стронций.

Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в керамике $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ приведена на рис. 2 [4]. Для сравнения приведены данные для перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC), который считается лучшим катодным материалом со смешанной проводимостью.

Как следует из приведенных данных, кислородная проводимость никелата лантана существенно

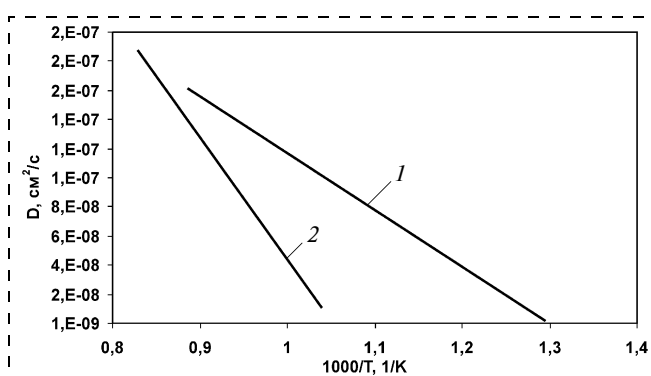


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода керамики La_2NiO_4 (1) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (2)

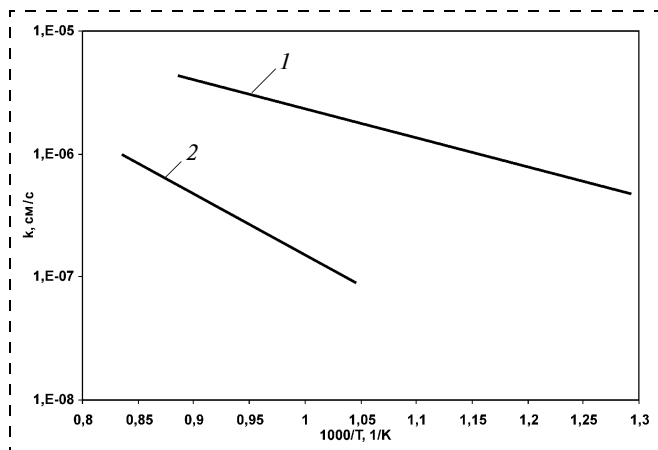


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента кислородного обмена керамики никелата лантана La_2NiO_4 (1) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ (2)

выше кислородной проводимости перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$, причем, кислородная проводимость никелата с понижением температуры не является такой катастрофичной, как это характерно для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$.

На рис. 3 приведена температурная зависимость коэффициента кислородного обмена на поверхности никелата лантана [4]. Для сравнения показаны данные для перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$.

Коэффициент кислородного обмена отражает эффективность ионизации кислорода воздуха: чем выше коэффициент кислородного обмена, тем лучше катодный материал с точки зрения его каталитической способности ионизировать кислород воздуха. Как следует из данных, приведенных на рис. 3, каталитическая способность ионизации кислорода воздуха у никелата лантана в 10 раз превосходит каталитическую способность перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ при 800 °С. И что важно, остается высокой при понижении температуры до 500 °С.

Важной характеристикой для топливных элементов является поляризационное сопротивление электролит-катодной пары. Чем выше поляризационное сопротивление, тем больше электрические потери на катоде, следовательно, тем ниже эффективность (удельная мощность) топливного элемента. На рис. 4 приведена термическая зависимость поляризационного сопротивления никелата лантана в паре с электролитом из стабилизированной иттрием двуокиси циркония [4]. Для сравнения показано сопротивление перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$.

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод, что катод из никелата лантана обладает

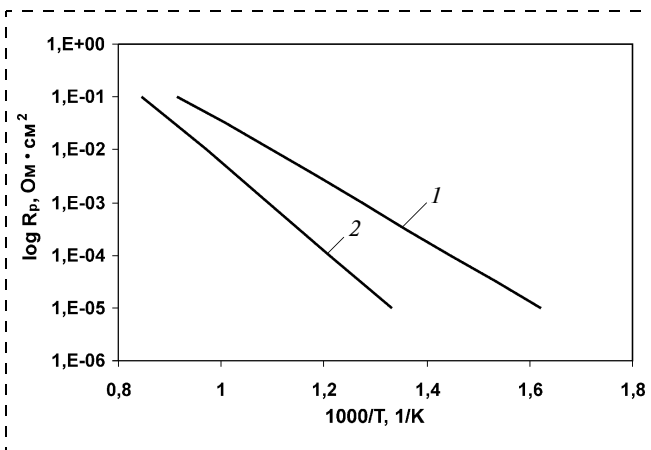


Рис. 4. Термическая зависимость поляризационного сопротивления катодов из никелата лантана La_2NiO_4 (1) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$ (2) в паре с электролитом $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$

очень низкими катодными потерями по сравнению с катодами из перовскитов.

Таким образом, исследования свойств никелата лантана показывают, что этот материал очень перспективен для создания SOFCs, способных эффективно работать при температурах ниже 800 °С.

Актуальной задачей является проблема синтеза никелата лантана. Причем очевидно, что разработка метода синтеза нанокристаллического никелата лантана наиболее предпочтительна и с точки зрения технологичности изготовления катода как составной части топливного элемента, и с точки зрения улучшения свойств катода. Необходимо отметить, что свойства, описанные выше, получены на плотной керамике, синтезированной при температуре 1623 К. Нанокристаллический материал нивелирует анизотропию свойств никелата лантана, что позволит улучшить как электронную, так и ионную проводимость. А повышение удельной поверхности, что характерно для наноматериалов, приведет к повышению каталитической активности катода.

Цель данной работы — разработка эффективного метода синтеза нанокристаллического никелата лантана.

Синтез нанокристаллического никелата лантана

В качестве стартовых материалов для получения нанопорошков использовались растворы карбоксилатов (соли изомасляной кислоты) лантана и никеля при концентрации 58,8 гLa/кг и 55,4 гNi/кг. Ошибка определения концентрации металлов была $\pm 5\%$. Карбоксилаты лантана и никеля смешивались в заданных молярных соотношениях, а коррекция состава проводилась последовательным приближением исходя из результатов рентгенофазового анализа порошков.

Нанопорошки получали путем пиролиза карбоксилатов на воздухе при температуре 600 °С с последующим отжигом при температурах 600, 800 и 1000 °С.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-4 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Диапазон съемки по углу 2θ варьировался от 10 до 150°. Для съемки спектра образец смешивался с вазелином. Полученные дифрактограммы анализировались на ЭВМ с использованием стандартного комплекса программ (автор программ Е. В. Шелехов, МИСиС). Для проведения количественного фазового анализа, т. е. определения объемных или весовых долей фаз, входящих в поликристаллический образец по дифракционному спектру, использовалась программа PHAN%. Для отделения физического уширения использовался германиевый эталон.

Порошок из первого пробного раствора смеси (раствор № 1) карбоксилатов лантана и никеля получен пиролизом раствора при температуре 600 °С и последующего отжига на воздухе при 600 °С в течение 3 ч. Химический состав порошков показал, что кроме лантана, никеля и кислорода порошок содержит углерод в количестве 2,4 вес. %. Порошок содержал три фазы: оксикарбонат лантана (77,2 об. %), оксид никеля (12,9 об. %) и никелат лантана (9,9 об. %). Структура никелата лантана — орторомбическая неупорядоченная. Размер блока фазы никелата лантана 25 нм. Из анализа полученных результатов сделан вывод, что исходный раствор далек от стехиометрии, а условия синтеза не обеспечивают удаление углерода, что приводит к образованию оксикарбоната лантана.

Порошки, полученные из раствора № 1, были отожжены при температуре 800 °С в течение 3 ч. Химический анализ порошков показал наличие в них лантана, никеля, кислорода и водорода. Порошок содержал четыре фазы: гидроокись лантана (43,7 об. %), никелит лантана LaNiO_3 (20,2 об. %), оксид никеля (4,5 об. %) и никелат лантана (31,6 об. %). Структура никелата лантана — орторомбическая неупорядоченная. Размер блока фазы никелата лантана 40 нм. Размер блока гидроокиси лантана 26 нм. Сделан вывод, что при температуре отжига 800 °С оксикарбонат лантана разлагается до оксида лантана, который настолько активен, что легко гидролизуется. При этом часть оксида лантана участвует в образовании никелита и никелата лантана.

С учетом результатов анализа порошков, полученных из раствора № 1, приготовлен раствор № 2 с коррекцией стехиометрии лантана и никеля. Порошки приготовлены по аналогичной методике, отжиг проведен при 1000 °С в течение 4 ч. Порошок содержал две фазы: гидроокись лантана (43 об. %) и никелат лантана (57 об. %). Структура никелата лантана — орторомбическая неупорядоченная. Размер блока фазы никелата лантана 51,5 нм. Размер блока гидроокиси лантана 28 нм. Из результатов анализа сделан вывод о том, что раствор № 2 содержит избыточное количество лантана.

С учетом результатов анализа приготовлен раствор № 3. Порошки приготовлены по аналогичной методике, отжиг проведен при 1000 °С в течение 5 ч. Рентгенофазовый анализ порошка показал, что он содержит две фазы: оксид лантана (5,8 об. %) и никелат лантана (94,2 об. %), что можно считать удовлетворительным итогом синтеза. Наличие в порошке оксида лантана, а не гидроокиси, вероятно, объясняется меньшей химической активностью оксида лантана к парам воды, содержащимся в атмосфере. Вероятно, это связано с увеличением размера кристаллита оксида лантана. В частности, размер кристаллита оксида лантана в данном образце был равен 192,5 нм. Рентгенограмма порошка приведена на рис. 5.

Никелат лантана имел орторомбическую неупорядоченную структуру со сверхстехиометричным кислородом — $\text{La}_2\text{NiO}_{4,13}$. Размер блока никелата лантана 46 нм. Параметры решетки (нм): 0,54569; 1,269 и 0,54564. Наличие оксида лантана указывает

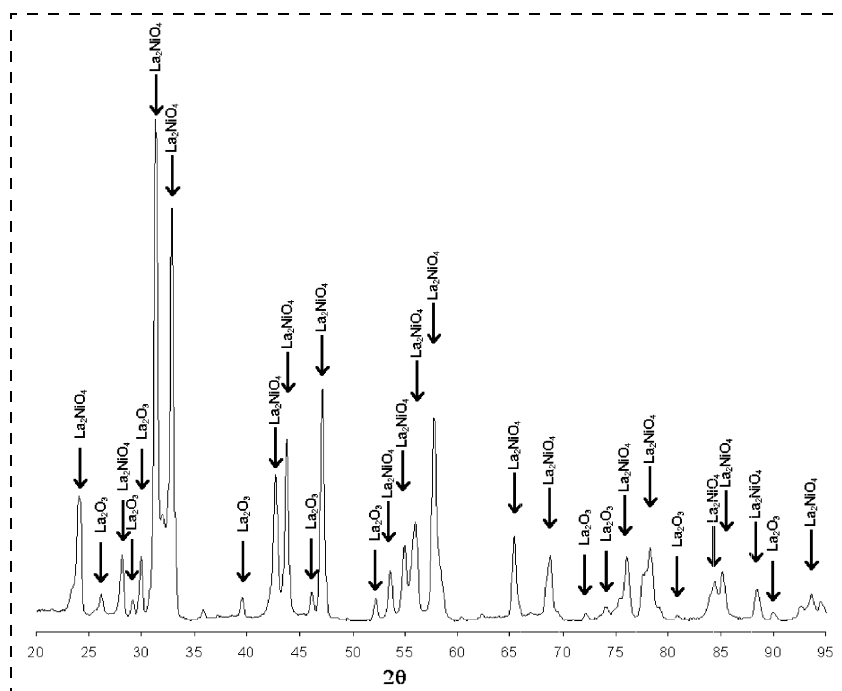


Рис. 5. Рентгенограмма нанопорошка никелата лантана, полученного из раствора № 3 при 1000 °С

на небольшой избыток лантана в смеси карбоксилатов раствора № 3. Очевидно, что при точном соблюдении стехиометрического соотношения лантана и никеля в растворе данный метод позволяет получать нанопорошок чистого никелата лантана с размерами зерна не более 50 нм.

Заключение

Показано, что синтез никелата лантана пиролизом раствора смеси карбоксилатов лантана и никеля является простым и эффективным методом, не требующим использования высоких температур и длительных отжигов. В частности, известный метод синтеза никелата лантана [5] из раствора смеси нитратов лантана и никеля с добавкой лимонной

кислоты (гелеобразователя) или этилен гликоля (полимеризатора) требует временных затрат от 9 до 15,5 ч и температуры синтеза 1250 °С (5 ч).

Список литературы

1. Demourgues A., Wattiaux A., Grenier J. C., Pouchard M., Dance J. M., Hagenmuller P. Solid State Chem. 1993. V. 105. P. 458.
2. Skinner S. J., Kilner J. A. // Ionics, 1999. V. 5. P. 171.
3. Skinner S. J., Kilner J. A. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 709.
4. Bassat J. M., Boehm E., Grenier J. C., Mauvy F., Dordard P., Pouchard M. // Proc. 5th Eur. Solid Oxide Fuel Cell Forum. 2002. P. 586—593
5. Velinov N., Brashkova N., Kozhukharov V. // Proc. 6th Eur. Solid Oxide Fuel Cell Forum. 2004. P. 1322—1329.

УДК 620.22:621.3.049.77

Ю. Ф. Козлов, д-р техн. наук, проф.,
ЗАО НИИ материаловедения

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ СПЕЦИАЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ*

Дан краткий обзор состояния дел в мире и России в области полупроводниковых материалов и структур, а также рассмотрены некоторые предложения по развитию отечественных материалов для электронной промышленности.

Введение

Прогресс в области твердотельной электроники в первую очередь определяется развитием технологии полупроводниковых материалов и структур, на основе которых производятся дискретные приборы и интегральные схемы, а также материалов, используемых в процессе их производства.

По этой причине данной проблеме на протяжении всего периода развития электроники придавалось первостепенное значение. Именно в электронной промышленности используются материа-

лы с уникальными параметрами, такие как кремний, арсенид галлия, структуры на их основе, химические реактивы, газы и др. Для успешного развития электроники качество используемых материалов и сред должно постоянно улучшаться.

При производстве современных электронных приборов используется несколько сотен наименований различных материалов. В данной статье рассмотрены основные, уровень качества которых определяет динамику развития отрасли. Такими материалами являются:

- кремний и структуры на его основе;
- соединения A_3B_5 и соответствующие структуры;
- материалы, необходимые для проведения процесса фотолитографии (фоторезисты, фотошаблоны);
- целый ряд химических соединений (газообразных и жидких), используемых при очистке поверхности, в процессах диффузии, ионной имплантации, травлении рельефа и др.

Объемы мирового производства основных материалов, используемых в электронной промышленности и прогноз на ближайшее будущее (данные международной организации SEMI), представлены в таблице. Обращает на себя внимание огромный масштаб мирового производства материалов для электроники, а также концентрация производства на достаточно небольшом числе крупных предприятий. Так, производство кремниевых пластин и эпитаксиальных структур объемом около 7 млрд долл. в год контролируют всего пять фирм, дающих 90 % мирового объема производства. При этом более 60 % мирового объема производства кремния контролируют японские фирмы. Аналогичная ситуация с производством фоторезистов,

* Статья подготовлена на основании стенограммы совещания Межфракционного депутатского объединения "Наука и высокие технологии" совместно с Комитетом по образованию и науке и Комитетом по промышленности, строительству и наукоемким технологиям на тему "Состояние и перспективы развития полупроводниковой электроники в России" в Государственной Думе 20 мая 2004 г. Стенограмма подготовлена и представлена В. И. Бабкиным.

Мировое потребление основных материалов, используемых в производстве полупроводниковых приборов

Материал	2002 г.	2003 г.	2004 г. (Прогноз)
Кремниевые пластины, млн долл. США	5613	6264	7028
Другие подложки, млн долл. США	440	510	600
Фотошаблоны, млн долл. США	2129	2341	2770
Фоторезисты, млн долл. США	666	739	820
Жидкие химикаты, млн долл. США	633	676	727
Газы, млн долл. США	1825	2016	2182

газов и газовых смесей и других материалов. Только за счет больших объемов производства ведущим фирмам удастся выжить в чрезвычайно острой конкурентной борьбе, вкладывая значительные средства в развитие новых продуктов и в НИОКР.

Следует отметить, что с использованием этих материалов в мире производятся электронные устройства различного назначения на сумму более триллиона долларов в год.

Необходимо констатировать, что в настоящее время качество используемых в отечественной электронике материалов не соответствует требованиям отрасли.

В рамках Программы развития электронной техники, существовавшей до 2001 г., и программ, финансируемых Министерством обороны, средства на развитие электронного материаловедения РФ выделялись в объемах, совершенно недостаточных для развития данного направления.

При этом практически не вкладывались средства в развитие производства фоторезистов, полностью прекратились разработки по созданию сверхчистых химикатов и газообразных сред, графита, кварца, материалов соединений A_2B_6 и многих других материалов.

В этот период также прекратила функционирование Единая государственная система оформления и введения технических условий на материалы, что позволяет практически бесконтрольно изменять в сторону снижения требования к ним по важнейшим параметрам, в стране практически полностью исчезло аналитическое приборостроение.

Кремний, кремниевые пластины

Основным, базовым материалом электроники является кремний. С использованием кремниевых подложек производится около 95 % всех полупро-

водниковых приборов. Уровень качества именно этого материала в значительной степени определяет развитие отрасли в целом.

В настоящее время в мире полным ходом идет освоение производства пластин кремния диаметром 300 мм и прорабатываются вопросы технологии пластин диаметром 450 мм. За последние 15 лет мировая электронная промышленность преодолела шесть технологических рубежей и с проектной нормы 1 мкм перешла на проектную норму 0,13 мкм в серийном производстве, что потребовало существенного улучшения всех основных параметров кремния и материалов, используемых при его производстве.

Производители монокристаллического кремния в России имеют совокупную мощность около 200 т в год, при этом используется в основном импортный поликремний. Для сравнения — в 1991 г. в СССР было произведено около 600 т монокристаллического кремния электронного качества с использованием поликремния отечественного производства. При нынешней потребности предприятий РФ в электронном кремнии 40—50 т в год имеет место избыток мощностей. Однако уровень качества производимого кремния в основном соответствует требованиям 15-летней давности: проектным нормам 1 мкм.

Ведущие производители интегральных схем в России имеют планы перехода на производство ИС с проектными нормами 0,5—0,35 мкм. Кремниевые пластины требуемого для этого качества в РФ в промышленных масштабах не производятся. Следует отметить, что в РФ основное производство дискретных приборов и интегральных схем осуществляется еще на пластинах диаметром 100 мм.

В настоящее время потребность предприятий России в монокристаллическом кремнии составляет примерно 0,4 % от мирового производства этого материала, тогда как в начале 90-х годов в СССР производилось и потреблялось около 10 % мирового объема полупроводникового кремния. Аналогичная картина и по другим материалам.

Важнейшей причиной критического состояния в области производства ключевых материалов электронной техники является то, что потребности внутреннего рынка электронных материалов в России весьма низки из-за практически полной потери отечественными производителями внутреннего рынка электронной продукции, в особенности бытовой. Имеет место практика комплектования зарубежной электроникой систем, поставляемых в вооруженные силы РФ.

Низкий объем производства не позволяет вкладывать предприятиям необходимые средства в реконструкцию и развитие, отсюда — низкий уровень качества продукции, сложность выхода на

внешний рынок. Разорвать этот порочный круг можно или путем мощного целевого государственного финансирования или, что более реально, созданием условий для инвестиционной привлекательности этой отрасли, что также требует определенной государственной поддержки.

Важнейшей задачей, решение которой можно осуществить только за счет закупок по импорту, является создание необходимой метрологической базы для контроля качества электронных материалов, поскольку в РФ аналитическое оборудование требуемого класса не производится и организация его производства в ближайшее время практически невозможна.

Кремниевые эпитаксиальные структуры и структуры кремния на изоляторе

В последние несколько лет (до кризиса в электронной промышленности 2001—2003 гг.) среднегодовые темпы роста объемов продаж кремниевых эпитаксиальных структур (КЭС) в мире составляли около 28 %.

В ближайшие годы планируется увеличение потребности в КЭС в России, в том числе для производства интегральных схем с проектными нормами 0,35—0,5 мкм, однако ситуация с производством этого важнейшего материала в РФ весьма сложна. Главная проблема заключается в том, что парк эпитаксиального оборудования, произведенного в 80-х — начале 90-х годов, физически и морально устарел. Следует также отметить, что в РФ не существует отечественных установок эпитаксиального наращивания, рассчитанных на изготовление КЭС диаметром более 100 мм, а также установок, работающих при пониженном давлении. Кроме того, отсутствует производство необходимых материалов и оснастки, которые уже не производит отечественная промышленность (резиновые изделия, графитовые подложкодержатели, кварцевые реакторы и т. д.).

Основной российский разработчик и производитель эпитаксиального оборудования в настоящее время не имеет возможностей для производства существенно улучшенных моделей. В целом, следует отметить серьезную деградацию электронного машиностроения в России.

Важнейшей задачей в настоящее время является организация производства хотя бы запасных частей для имеющегося парка установок эпитаксии. Другой важной задачей является организация производства в РФ графитовых подложкодержателей и кварцевых реакторов. Кроме этого, необходимо организовать производство особо чистых газов, используемых в процессе эпитаксиального наращивания, о чем будет сказано ниже, качество которых

не соответствует требованиям современного производства.

Следует также отметить весьма важную проблему — отсутствие современного метрологического оборудования для контроля параметров сложных полупроводниковых структур.

Использование структур кремния на изоляторе (КНИ) в технологии полупроводниковых приборов позволяет решить целый ряд проблем:

- повысить радиационную стойкость схем;
- увеличить предельную рабочую температуру;
- повысить быстродействие приборов;
- существенно упростить технологический процесс создания интегральных схем.

По данным консорциума SEMATECH, в 2004 г. объем продаж КНИ-структур составит ~2,5 млн шт. При этом цена структур существенно снизится. Ведущие мировые фирмы-производители кремниевых пластин имеют планы перевода значительной части производства на изготовление структур КНИ.

В настоящее время наибольшее развитие получили технологии SIMOX и Smart Cut, позволяющие получать структуры со сквозным процентом выхода годных ~80 % и толщиной приборного слоя менее 0,1 мкм. Следует отметить, что в настоящее время технология Smart Cut прорабатывается на целом ряде предприятий электроники и РАН, однако для ее освоения необходимы значительные капитальные вложения (35—40 млн долл. США).

Следует также отметить, что в последнее время в мире быстро развивается технология КНС с использованием пластин сапфира диаметром 150 мм с ультратонким слоем кремния (до 0,1 мкм); при этом за счет усовершенствования технологии и увеличения объемов производства она становится экономически конкурентной, особенно в области радиационно-стойких СВЧ интегральных схем.

В РФ в настоящее время не существует промышленного производства структур КНИ требуемого уровня качества. Это отрицательно сказывается на развитии радиационно-стойкой электроники и, в целом, на обороноспособности страны.

Фоторезисты, фотошаблонные заготовки

В производстве ИС потребляются главным образом позитивные фоторезисты на основе нафтохинондиазида. Фоторезист является основным материалом в процессе переноса топологического рисунка интегральной схемы на полупроводниковую подложку. Основными производителями этой продукции являются фирмы США, Японии и Германии. Объемы мирового производства фоторезистов представлены в таблице.

Объемы потребления фоторезистов в СССР до 1991 г. не превышали 150 т в год. В настоящее время потребление фоторезистов предприятиями электронной промышленности в РФ составляет ~10—15 т в год. При этом передовые фирмы РФ полностью перешли на закупку фоторезистов по импорту.

В настоящее время производство фоторезистов на предприятиях РФ устарело, износ оборудования находится на критическом уровне, новых разработок не проводится. Отставание по качеству от зарубежных образцов не позволяет отечественным потребителям фоторезистов ориентироваться на это производство.

В принципе, отечественные производители в состоянии изготовить опытные образцы фоторезиста. Однако при переходе к серийному выпуску воспроизводимость их свойств по ряду параметров (светочувствительности, содержанию микропримесей, термостойкости, химической стойкости, адгезии) крайне низка. Объясняется этот факт отсутствием в РФ устойчивого производства высококачественных компонентов фоторезистов: светочувствительного продукта, фенол-формальдегидных смол и др. Решение всех этих задач силами электронной промышленности при относительно небольшом потреблении фоторезистов в России невозможно.

На наш взгляд, целесообразно было бы решать эту проблему путем организации в России совместного предприятия с известной мировой фирмой-производителем фоторезистов, при этом на начальном этапе осуществлять смешивание, фильтрацию, затаривание фоторезиста из готовых форм, поставляемых иностранным участником совместного производства. Далее можно будет привлекать отечественную промышленность, в том числе и для целей разработки и организации производства фоторезистов более сложных серий для изделий с топологической нормой 0,2—0,3 мкм.

Фотошаблонные заготовки (ФШЗ) с фото- и электронорезистами предназначены для изготовления прецизионных шаблонов, которые являются основным рабочим инструментом в фотолитографическом процессе при производстве интегральных схем. Перспективы развития микроэлектроники в значительной степени обусловлены совершенствованием литографического процесса.

Необходимо отметить, что при переходе к проектным нормам менее 0,35 мкм невозможно обеспечить формирование требуемого изображения в слое фоторезиста на поверхности полупроводниковой пластины, используя обычные проекционные фотошаблоны и методы фотолитографии. В настоящее время для решения этой проблемы используются шаблоны с коррекцией эффектов оптической близости и шаблоны с шаговым сдвигом.

Такие типы ФШЗ в России в настоящее время не производятся.

Особочистые химические реактивы, технологические газы и газовые смеси

Практически каждый процесс в технологии создания изделий электронной техники связан с использованием особочистых химических реактивов (ОХР). Они используются при отмывке, формировании рельефа, удалении технологических слоев и т. д.

За рубежом значительное число фирм специализируются на выпуске ОХР для электроники. Объем их выпуска составляет сотни тысяч тонн в год. В ближайшие годы передовые предприятия электронной промышленности РФ планируют переход на производство интегральных схем с проектной нормой 0,5—0,35 мкм. Для обеспечения их ОХР требуемого уровня качества необходимо организовать производство, существенно отличающееся от существующего в настоящее время. В России отсутствует выпуск ОХР, полностью соответствующих стандартам SEMI, даже для производства интегральных схем уровня 1 мкм.

Кроме освоения ОХР требуемого качества важнейшей задачей является создание производства необходимой тары для транспортировки и хранения ОХР. Необходимо также создание аналитического центра, способного взять на себя функции независимой аналитической лаборатории. Эти задачи невозможно решить без поддержки государства.

Технические требования к специальным технологическим газам и газовым смесям (ТГГС), постоянно растут. Анализ показывает, что практически ни один газ и газовая смесь, производимые предприятиями России, не удовлетворяют требованиям электронного производства даже уровня 0,5 мкм. Стратегия постоянных закупок особо чистых газов за рубежом приводит к дальнейшему спаду и деградации производства ТГГС для электроники. Не совершенствуя научно-техническую базу отечественных производителей, отрасль становится заложником зарубежного рынка. Переход на технологию уровня 0,35—0,25 мкм приведет к возрастанию роли так называемых "сухих" процессов и к значительному росту потребления ТГГС, однако их высокая стоимость на внешнем рынке, особые условия импорта и транспортировки (как правило, это высокотоксичные, горючие или взрывоопасные газы) — все это будет сдерживать развитие отечественной электроники.

Кроме развития в РФ необходимых производств ТГГС необходимо создать центр подготовки и аттестации баллонов для сверхчистых газов и газовых смесей. Без специально подготовленной тары и за-

порной арматуры невозможно сохранить качество ТГГС при их транспортировке, хранении и эксплуатации. Для проведения независимого контроля качества ТГГС необходимо создать также аналитический центр, который бы позволил не только контролировать качество специальных газов, но и определял бы перспективные вопросы развития научно-технологической базы производства ТГГС.

Перспективные материалы

За рубежом в настоящее время интенсивно разрабатываются следующие перспективные материалы:

- эпитаксиальные структуры со слоями SiGe для изготовления СВЧ транзисторов и интегральных схем, применяемых в мобильных наземных телефонах, оптоволоконной и спутниковой связи;
- кремниевые пластины и структуры для микроэлектромеханических систем (датчиков давления, температуры, акселерометров, гироскопов, микроклапанов, микронасосов микромеханических систем) для особо точных применений. Упомянутые структуры характеризуются субмикрометровой и даже нанометровой неплоскостностью, субмикрометровыми и нанометровыми отклонениями толщины от номинала, двухсторонними метками совмещения с рассовмещением, не превышающим 1 мкм;
- структуры "кремний-на-изоляторе" (КНИ). В настоящее время — это одно из наиболее динамично развивающихся направлений полупроводникового материаловедения в передовых странах.

В мире продолжают также интенсивные исследования и разработки полупроводниковых материалов IV группы:

- ♦ изотопно-чистого кремния (в частности, Si^{28} чистоты 99,99 %). Эпитаксиальные слои из изотопно-чистого кремния характеризуются повышенной подвижностью электронов (в 1,3—1,5 раза выше, чем в природном кремнии); кроме того, изотопно-чистый кремний обладает повышенной теплопроводностью, ожидается, что приборы из изотопно-чистого кремния будут более быстродействующими и смогут переключать повышенные мощности, особенно интересны свойства этого кремния при криогенных температурах;
- ♦ автоэпитаксиальные и гетероэпитаксиальные слои алмаза, поликристаллические слои алмаза на различных поверхностях (металлах, пластмассах, диэлектриках, полупроводниках) разрабатываются для множества применений:
 - светодиодов и фотоприемников ультрафиолетового диапазона;

- силовых транзисторов специального назначения;
- теплоотводов для СВЧ интегральных схем и приборов;
- прочной химически-стойкой защиты поверхностей (например, магнитных головок видео- и аудиоманитонов).

В последнее время происходят революционные изменения в оптоэлектронике, вызванные разработкой гетероструктур InGaAlP/GaP, InGaAlP/ Al_2O_3 , InGaN/ Al_2O_3 для сверхъярких светодиодов красного, оранжевого, зеленого, синего и белого свечения.

Значительное внимание в мире уделяется разработкам комплекса соединений A_2B_6 (ZnTe, ZnCdTe) для светодиодов и лазеров голубого свечения, детекторов ионизирующих излучений и ИК-датчиков.

Можно констатировать, что в должном объеме технологические проработки в этих важнейших, перспективных направлениях электронного материаловедения в РФ отсутствуют, и отставание России от развитых в технологическом отношении стран с каждым годом нарастает.

Следует отметить, что перечисленные материалы, наряду с пока экзотическими (например, органическими полупроводниками, углеродными нанотрубками, фуллеренами и т. д.) будут являться основой будущей микроэлектроники. Страны, которые не будут обладать технологиями их производства, останутся на задворках прогресса в важнейшей отрасли, определяющей экономический потенциал и обороноспособность государства. Задача состоит в том, чтобы переломить тенденцию все большего отставания России в области микроэлектроники от ведущих мировых держав, а для этого необходимо развивать весь комплекс технологий, в том числе — технологии производства базовых материалов электроники.

Опыт всех развитых стран показывает, что без существенной поддержки государства невозможно ожидать прогресса в такой капиталоемкой и высокотехнологичной области, как электронная промышленность. Так, в настоящее время, в США примерно треть всех затрат на НИОКР приходится на исследования в области электроники, а общие затраты на НИОКР составляют около 2,8 % ВВП. Кроме прямых государственных вложений в НИОКР, в США существует целый комплекс налоговых льгот для высокотехнологичных отраслей промышленности, которые позволяют получать существенные налоговые скидки с сумм, затраченных фирмами на научно-исследовательские работы. Данные льготы стимулируют американские фирмы к дополнительным вложениям в НИОКР, ускоренному внедрению инноваций и наращиванию мощности национальной экономики.

УДК 548.732

Л. В. Левонян, С. Л. Азизян,
Ереванский государственный университет

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОНТРАСТА В ТРЕХБЛОЧНОМ ЛЛЛ-ИНТЕРФЕРОМЕТРЕ

Рассматривается задача рентгенодифракционного изображения фазового объекта, помещенного в трехблочный равнотолщинный ЛЛЛ-интерферометр, при сферической падающей волне в случае сильнопоглощающих блоков. Показано, что кривизна волнового фронта, даже при высокой степени коллимации, заметно влияет на рентгенодифракционное изображение и ее необходимо учитывать при восстановлении дополнительной фазы, вносимой фазовым объектом.

Введение

Трехблочные интерферометры, созданные Бонзе и Хартом [1], нашли широкое применение в различных прецизионных измерениях структуры материалов. В последнее десятилетие интерферометрические исследования претерпевают новый этап возрождения в связи с развитием методов фазового контраста и все более широким применением синхротронных источников. Интерферометрические исследования неоднородных веществ методом фазового контраста впервые проведены недавно [2, 3] и продолжают эффективно развиваться [4, 5]. Работе [2] предшествовало исследование [6], в котором авторы использовали тот же метод преобразования Фурье для более точного определения фазы в голографической интерферометрии.

Следует отметить, что для исследования фазовых объектов, наряду с интерферометрическим методом, к которому относится настоящая работа, информативны также другие подходы, как например, топографический [7] или на основе дифракционной фокусировки сферической волны [8]. Помимо исследования фазовых объектов ЛЛЛ-интерферометры используются также [9] для измерения малых искажений кристаллической решетки на основе рентгеновского топографического фазового контраста.

Теоретическое описание процессов дифракции рентгеновского излучения в блоках интерферометра, рефракции от неоднородностей исследуемого объекта, наряду с необходимостью учета различ-

ных экспериментальных параметров, оказывается довольно громоздкой процедурой.

В данной работе проанализированы условия, при которых теоретическое рассмотрение такой задачи значительно упрощается.

Вывод основных формул

Рассмотрим как формируется дифракционное изображение в ЛЛЛ-интерферометре. В общем случае падающее на интерферометр излучение имеет спектральную ширину $\Delta\omega$ вокруг средней частоты ω_0 и определенный поперечный размер источника в плоскости дифракции.

Амплитуду излучения, с частотой ω падающего на точку $\mathbf{r}$ входной поверхности кристалла из точки источника с радиус-вектором $\mathbf{r}_s$, с точностью до постоянного множителя можно записать в виде

$$D^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s; \omega) = \exp\{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}_s| - ik_B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s)\}, \quad (1)$$

где $\mathbf{k}_B$ — волновой вектор, имеющий точную брэгговскую ориентацию для частоты $\omega = kc$; c — скорость света.

Рассматривается симметричный случай Лауэ-дифракции на равнотолщинном трехблочном ЛЛЛ-интерферометре с толщиной блока t (рис. 1). В качестве начала координат на входной поверхности первого блока выбираем точку O , линия соединения которой со средней точкой источника O_s совпадает с точным брэгговским направлением для средней частоты ω_0 . Обозначение L_0 , фигурирующее ниже, есть расстояние источник—кристалл O_sO , которое в случае предварительной коллимации падающего излучения асимметричным монохрома-

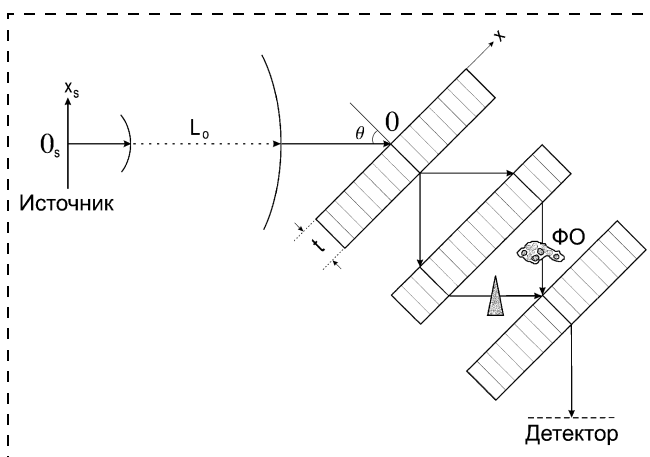


Рис. 1. Схема дифракции рентгеновских лучей в ЛЛЛ-интерферометре

тором с коэффициентом асимметрии $b < 1$ следует заменить на L_0/b^2 [10]. Ось x антипараллельна вектору дифракции $\mathbf{h}$ первого блока.

Амплитуда падающего излучения (1) в плоскости рассеяния

$$D^i(x, x_s; \omega) = \exp[ia(x - x_0)^2], \quad (2)$$

где $a = k \cos^2 \theta / 2L_0$, а

$$x_0 = \frac{x_s}{\cos \theta} - L_0 \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \quad (3)$$

есть смещение, обусловленное координатой x_s источника и частотой ω ; θ — угол Брэгга для частоты ω_0 . Для описания распределения интенсивности изображения полученную интенсивность следует в дальнейшем усреднить по координатам всех точек источника и по спектру. Однако эту процедуру, не имеющую существенного значения в рамках настоящего рассмотрения, мы для краткости опустим, заменяя в дальнейшем выражение $x - x_0$ в (2) на x и концентрируясь на влиянии кривизны волнового фронта падающей волны на дифракционное изображение, ответственным за который является параметр a в формуле (2).

Амплитуды проходящей и дифрагированной волн на выходной поверхности первого блока согласно обобщенной динамической теории [11] определяются свертками

$$D_{0,h}(x, t) = \int_{x+t \operatorname{tg} \theta}^{x-t \operatorname{tg} \theta} dx' D^i(x') G_{0,h}(x - x', t), \quad (4)$$

или после замены переменной

$$D_{0,h}(x, t) = \int_{-t \operatorname{tg} \theta}^{t \operatorname{tg} \theta} dx' D^i(x - x') G_{0,h}(x', t), \quad (5)$$

где $G_{0,h}(x, t)$ — соответствующие функции Грина.

В случае сильнопоглощающего кристалла при условии $\mu t \gg 1$, где μ — коэффициент линейного поглощения, амплитуды проходящей и дифрагированной волн практически одинаковы [11]. Например, при отражении Si(220) для CuK_α излучения уже при толщине блока меньше 1 мм указанное выше условие выполняется.

При этих условиях функции Грина $G_{0,h}(x, t)$ приобретают форму [12]

$$\begin{aligned} G_0(x, t) &= G_h(x, t) = G(x, t) = \\ &= A \frac{e^{iPt}}{\sqrt{t}} \exp(-iQx^2/t), \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} P &= k(\chi_0 + C\chi_h)/2 \cos \theta; \quad Q = kC\chi_h \operatorname{ctg} \theta / 4 \sin \theta; \\ A &= \sqrt{iQ/2}; \end{aligned}$$

χ_0 и χ_h — Фурье-компоненты комплексной поляризуемости $\chi = \chi_r + i\chi_i$; C — фактор поляризации, $C = 1$ для σ -поляризации, $C = \cos 2\theta$ для π -поляризации.

При выводе (6) полагалось, что кристалл центросимметричный, т. е. $\chi_h = \chi_{\bar{h}}$.

Подставляя (2) и (6) в (5), для амплитуд волн на выходе первого блока получаем

$$D_I(x, t) = A \sqrt{\frac{i\pi}{at - Q}} e^{iPt} \exp\left(\frac{iaQx^2}{Q - at}\right). \quad (7)$$

Повторное применение (5) после подстановки (7) и (6) для амплитуд на выходе второго блока дает

$$D_{II}(x, 2t) = A^2 \frac{i\pi}{\sqrt{Q(Q - 2at)}} e^{2iPt} \exp\left(\frac{iaQx^2}{Q - 2at}\right). \quad (8)$$

Пусть один из пучков до их наложения на третьем блоке проходит через расположенный после второго блока и изготовленный из однородного непоглощающего материала клин (см. рис. 1). При этом пучок приобретает дополнительную фазу, линейно зависящую от x :

$$\varphi_{\text{кл}}(x) = 2\pi f_0 x, \quad (9)$$

где f_0 — частота полос.

После прохождения третьего блока амплитуда упомянутого пучка приобретает вид

$$\begin{aligned} D_{III\text{кл}}(x, 3t) &= \frac{A^3 (i\pi)^{3/2} e^{3iPt}}{Q \sqrt{3at - Q}} \exp\left(\frac{iaQx^2}{Q - 3at}\right) \times \\ &\times \exp\left\{2\pi i \left[f_0(x - x_1) - \frac{axt}{3at - Q} f_0 - \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{t(Q - 2at)}{Q(3at - Q)} \frac{\pi f_0^2}{2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где x_1 — координата ребра клина.

Интенсивность второго интерферирующего пучка при прохождении через слабопоглощающий фазовый объект (ФО), расположенный после второго блока интерферометра, практически не меняется, изменяется лишь его фаза. Для точки наблюдения с координатой x на выходной поверхности кристалла основной вклад в интеграл (4) или (5) в случае сильнопоглощающего кристалла дают точки входной поверхности, для которых $x' \approx x$. Поэтому упомянутую фазу на поверхности третьего блока разложим в ряд Тейлора в окрестности точ-

ки x , ограничиваясь членами второго порядка малости*:

$$\varphi_{\Phi O}[(x - x') \cos \theta] = \varphi_{\Phi O}(x \cos \theta) - \varphi'_{\Phi O}(x \cos \theta) x' \cos \theta + \frac{1}{2} \varphi''_{\Phi O}(x \cos \theta) x'^2 \cos^2 \theta, \quad (11)$$

где $\varphi'_{\Phi O}(x)$ и $\varphi''_{\Phi O}(x)$ — первая и вторая производные функции $\varphi_{\Phi O}(x)$, соответственно; $\varphi'_{\Phi O}(x) = k \Delta \theta_{\Phi O}(x)$, где $\Delta \theta_{\Phi O}(x)$ — локальное смещение от угла Брэгга, обусловленное рефракцией на неоднородностях ΦO , а $\varphi''_{\Phi O}(x)$ связано с локальным изменением кривизны волнового фронта вследствие рефракции.

Для амплитуды пучка, несущей информацию о ΦO , после выхода из третьего блока получаем выражение

$$D_{III \Phi O}(x, 3t) = \frac{A^3 (i\pi)^{3/2} e^{3iPt}}{Q \sqrt{3at - Q}} \times \frac{\exp\left(\frac{iaQx^2}{Q - 2at}\right) e^{i\varphi_{\Phi O}(x)}}{\sqrt{1 + \frac{t(Q - 2at)}{Q(3at - Q)} \frac{\varphi''_{\Phi O}(x)}{2} \cos^2 \theta}} \times \exp\left\{-i \frac{\left(\frac{aQx}{Q - 2at} + \frac{\Delta \theta_{\Phi O}(x)}{2} k \cos \theta\right)^2}{\frac{Q(3at - Q)}{t(Q - 2at)} + \frac{\varphi''_{\Phi O}(x)}{2} \cos^2 \theta}\right\}. \quad (12)$$

Регистрируемая интенсивность определяется выражением

$$I(x) = |D_{III \text{ кл}}(x) + D_{III \Phi O}(x)|^2, \quad (13)$$

которое содержит как фазу $\varphi_{\Phi O}(x)$, так и ее производные $\varphi'_{\Phi O}(x)$ и $\varphi''_{\Phi O}(x)$.

Анализ полученных выражений

Отметим, что не имея целью рассмотреть в данной работе также и эффекты дифракционной фокусировки излучения [13, 14], выражаемые возрастанием амплитуд вследствие компенсации действительной части величины Q , в знаменателях формул (7), (8), (10), (12) будем полагать $Q_r > 3at$, где Q_r — действительная часть величины Q .

При выполнении условия

$$\left| \frac{\varphi''_{\Phi O}(x) \cos^2 \theta}{2} \frac{t(Q - 2at)}{Q(3at - Q)} \right| \ll 1, \quad (14)$$

*Для простоты изложения рассматривается случай одномерного распределения неоднородностей в ΦO .

выражение (12) принимает вид

$$D_{III \Phi O}(x, 3t) = \frac{A^3 (i\pi)^{3/2} e^{3iPt}}{Q \sqrt{3at - Q}} \exp\left(\frac{iaQx^2}{Q - 3at}\right) \times \exp\left\{i \left[\varphi_{\Phi O}(x) - \frac{axt}{3at - Q} \Delta \theta_{\Phi O}(x) k \cos \theta - \frac{t(Q - 2at)}{Q(3at - Q)} \left(\frac{\Delta \theta_{\Phi O}(x)}{2} k \cos \theta\right)^2 \right] \right\}, \quad (15)$$

и для интенсивности окончательно получаем

$$I(x) = I_0(x) + I_1(x) \cos \psi(x), \quad (16)$$

где $I_1(x)$ — контраст изображения, а фаза равна

$$\psi(x) = 2\pi f_0(1 + \varepsilon)x + \varphi_{\Phi O}(x) + \varepsilon x \Delta \theta_{\Phi O}(x) k \cos \theta, \quad (17)$$

где $\varepsilon = 1/(t_f/t - 3)$, а $t_f = L_0 C|\chi_h|/(\sin \theta \sin 2\theta)$ представляет собой фокусную глубину.

Выражение (17), определяющее вид функции $\psi(x)$, совместно с (16) служит основой для восстановления функции $\varphi_{\Phi O}(x)$. В работе [2] (см. также [3]) с аналогичной целью использовалась формула

$$\psi(x) = 2\pi f_0 + \varphi_{\Phi O}(x), \quad (18)$$

в которую, в частности, выражение (17) переходит при $\varepsilon \rightarrow 0$.

Сравнивая (17) и (18) можно видеть, что учет кривизны фронта падающей волны приводит прежде всего к изменению частоты полос f_0 . Например, при отражении Si(220) для CuK_α -излучения при толщине блока интерферометра, равной $t = 1$ мм, и расстоянии источник — кристалл $L_0 = 170$ м (чему соответствует расходимость пучка, равная $1''$ при ширине кривой отражения, равной $2,4''$), частота полос согласно формуле (17) равна $f_0(1 + \varepsilon)$ и отличается от значения f_0 для $L_0 \rightarrow \infty$ на 50 %. При $L_0 = 1$ км (чему соответствует расходимость пучка $0,16''$, достигаемая, например, при реальном расстоянии источник—кристалл $L_0 = 40$ м с применением асимметричного монохроматора, имеющего коэффициент асимметрии $b = 5$), поправка к частоте полос составляет примерно 4 %. При тех же условиях и $L_0 = 10$ км (расходимость пучка $0,016''$) поправка составляет 0,4 %.

Отметим, что наряду с указанными выше поправками, свой вклад вносят также и поправки, обусловленные последним членом в выражении (17), ответственным за локальное смещение от угла Брэгга, которое вызвано рефракцией на неоднородностях ΦO .

В качестве иллюстрации можно привести пример формирования фазового контраста кругового

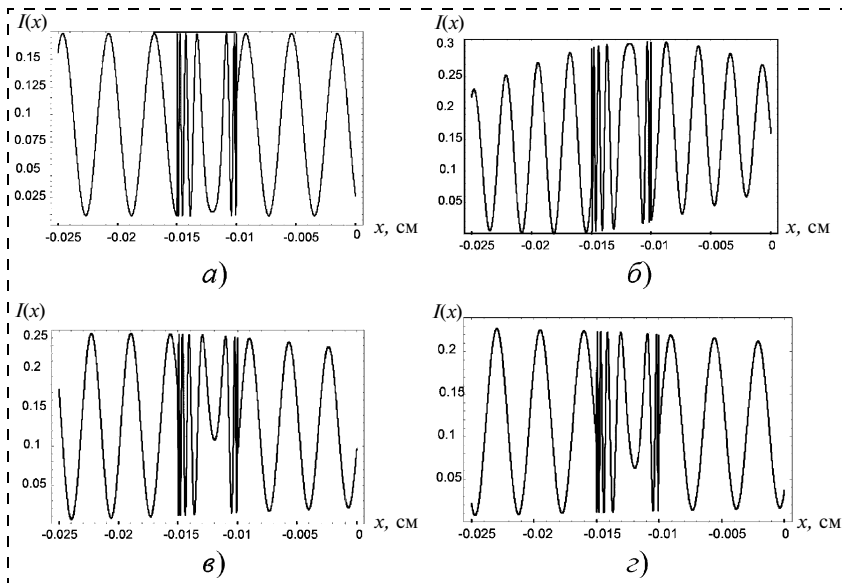


Рис. 2. Распределение интенсивности в зависимости от координаты x для различных значений L_0 :

$a - L_0 = \infty$; $b - L_0 = 170$ м; $v - L_0 = 300$ м; $z - L_0 = 400$ м

волокна с фазовой функцией, описываемой, следуя работе [3], выражением

$$\Phi_{\text{FO}} = -\frac{4\pi}{\lambda} \delta \sqrt{r^2 - (x - x_c)^2}, \quad (19)$$

где δ — декремент показателя преломления (со знаком плюс); r — радиус, а x_c — координата центра волокна. Формула (19) справедлива при $|x - x_c| < r$.

На рис. 2 представлены распределения интенсивности в зависимости от координаты x для разных расстояний L_0 , рассчитанные по формуле (13),

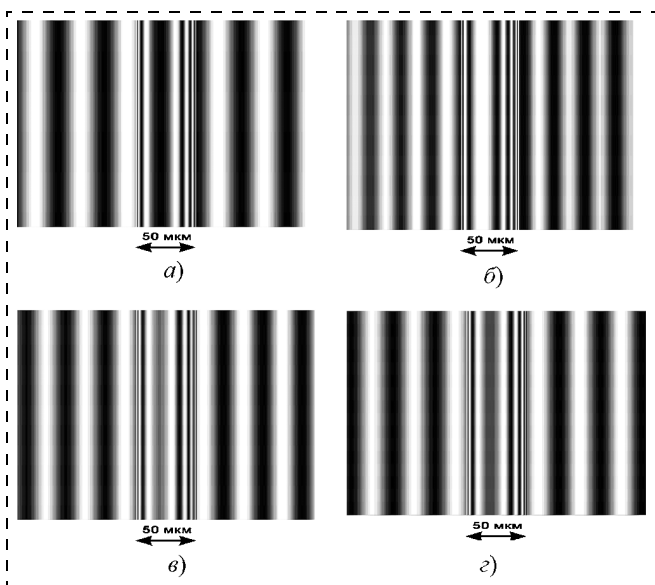


Рис. 3. Расчетные топограммы для различных значений L_0 :

$a - L_0 = \infty$; $b - L_0 = 170$ м; $v - L_0 = 300$ м; $z - L_0 = 400$ м

минуя последующие приближения и пользуясь точными выражениями (10) и (12). Как и выше, рассматривается отражение Si(220) для CuK_α -излучения при толщине блока интерферометра, равной $t = 1$ мм. Характеристики клина и ФО таковы: $f_0 = 2,6 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, $x_1 = 10^{-2} \text{ см}$, $\delta = 10^{-5}$, $r = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $x_c = -0,0125 \text{ см}$.

На рис. 3 представлены расчетные топограммы, соответствующие распределениям, изображенным на рис. 2.

Как видно из рис. 2 и 3, зависимость от L_0 проявляется посредством изменения как частоты полос f_0 , так и контраста ФО.

Заключение

Таким образом, при формировании рентгенодифракционного изображения ФО в трехблочном ЛЛЛ-интерферометре, регистрируемый контраст

в общем случае зависит как от добавочной фазы, приобретенной пучком при прохождении через ФО, так и от ее первой и второй производных. При небольшой степени неоднородности из-за локального изменения кривизны волнового фронта вследствие рефракции контраст изображения явно зависит от величины ϵ , характеризующей кривизну падающей волны (ее угловую расходямость), и от локальной расстройки от условия Брэгга вследствие рефракции на неоднородностях. Это обстоятельство заметно влияет на рентгенодифракционное изображение даже при высокой степени коллимации, и его необходимо учитывать при восстановлении дополнительной фазы, вносимой фазовым объектом.

Список литературы

1. Bonse U., Hart M. An X-ray interferometer // Applied Physics Letters. 1965. 6. P. 155–166.
2. Momose A. Demonstration of phase-contrast x-ray computed tomography using an X-ray interferometer // Nuclear Instruments and Methods. 1995. A352. P. 622–628.
3. Kohn V. X-Ray imagination of inhomogeneous objects by coherent wave (phase contrast). May 1998 (<http://www.xray-site.com>) File: hl-phase.ps.
4. Momose A., Takeda T., Itai Y., Hirano K. Tomographic image reconstruction using X-ray interferometer // Proceedings-Publications. The International Society for Optical Engineering. 1996. 2708. P. 674–684.
5. Yoneyama A., Momose A., Seya E., Hirano K., Takeda T. and Itai Y. Operation of a separated-type X-ray interferometer for phase-contrast imaging // Review of Scientific Instruments. 1999. 70. P. 4582–4586.
6. Kreis Th. Digital holographic interference-phase measurement using the Fourier-transform method // Journal of the Optical Society of America. 1986. A3. N 6. P. 847–855.

7. Левонян Л. В. Рентгенотопографический способ исследования фазовых объектов // Известия Национальной Академии Наук Армении. Физика. 2001. 36. № 6. С. 332—337.

8. Левонян Л. В. Рентгеновский фазовый контраст в условиях дифракционной фокусировки сферической волны // Материалы Совещания "Рентгеновская оптика-2004". Н. Новгород, ИФМ РАН, 2004, 2—6 мая. С. 277—279.

9. Bergamin A., Cavagnero G., Mana G., Massa E. and Zosi G. Measuring small lattice distortions in Si-crystals by phase-contrast X-ray topography // Journal of Physics D: Applied Physics. 2000. 33. P. 2678—2682.

10. Tamasaku K., Ishikawa T. Geometrical optics of X-ray asymmetric Bragg reflection // Conference on X-Ray Optics Design, Performance, and Applications, Proceedings-Publications.

The International Society for Optical Engineering. 1999. 3773. P. 207—215.

11. Пинскер З. Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 392 с.

12. Слободенский И. Ш., Чуховский Ф. Н. К динамической теории дифракции пространственно-неоднородного пучка рентгеновых лучей в идеальном кристалле // Кристаллография. 1970. № 15. Вып. 6. С. 1101—1107.

13. Афанасьев А. М., Кон В. Г. Динамическая теория дифракции сферической рентгеновской волны. Общий формализм // Физика твердого тела. 1977. № 19. Вып. 6. С. 1775—1783.

14. Левонян Л. В. О дифракционной фокусировке рентгеновских лучей // Письма в журнал технической физики. 1981. № 7. Вып. 5. С. 269—272.

УДК 621.3

Р. А. Сурис, чл.-корр. РАН
ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ*

Рассматриваются вопросы создания нанoeлектроники — электроники, связанной с использованием элементов, имеющих характерные размеры меньше десятой доли микрометра, т. е. сотни нанометров.

Есть смысл начать с того, что можно назвать нанoeлектроникой. Такой термин появился, наследуя термин — микроэлектроника. Если микроэлектроника — это размеры, то нанoeлектроника — это изменение свойств.

Имеется документ, который выпущен Европейской комиссией. Европейская комиссия очень озабочена тем, чтобы Европа не осталась в хвосте наногонки. Сейчас это буквально наногонка. В любой уважающей себя стране или сообществе стран есть национальная программа, есть на-

циональная инициатива. Наноинициатива реализуется в Соединенных Штатах, то же делается и в Европе.

Кстати говоря, законодателям Российской Федерации не дурно бы принять во внимание это обстоятельство. Нанoeлектроника — это та электроника, которая имеет дело с характерными элементами, меньшими десятой доли микрометра, т. е. сотни нанометров (рис. 1).

Под микроэлектроникой обычно понимается вычислительная техника (рис. 2). Но за микроэлектроникой стоит нечто, что сейчас начинает называться спинтроникой, но это еще некое будущее, об этом тоже надо думать.

Нет смысла слишком долго говорить о микроэлектронике в том понимании, которое я сейчас очертил.

Фактически первым примером блестящего и удачного использования наноструктур в оптоэлектронике (рис. 3) были лазеры на квантовых ямах, где нанометры действительно, по-настоящему, работали. Толщина квантовой ямы 3—5 нм.

Еще пример — это сверхъяркие светоизлучающие диоды (рис. 4). Полупроводниковые лазеры можно разделить на инжекционные

*Статья подготовлена на основании стенограммы совещания Межфракционного депутатского объединения "Наука и высокие технологии" совместно с Комитетом по образованию и науке, Комитетом по промышленности, строительству и наукоемким технологиям и Комитетом по энергетике, транспорту и связи на тему: "Нанотехнологии — проблемы развития и подготовки кадров" в Государственной Думе 26 октября 2004 г. под председательством лауреата Нобелевской премии академика Ж. И. Алферова. Стенограмма подготовлена и представлена В. И. Бабкиным.

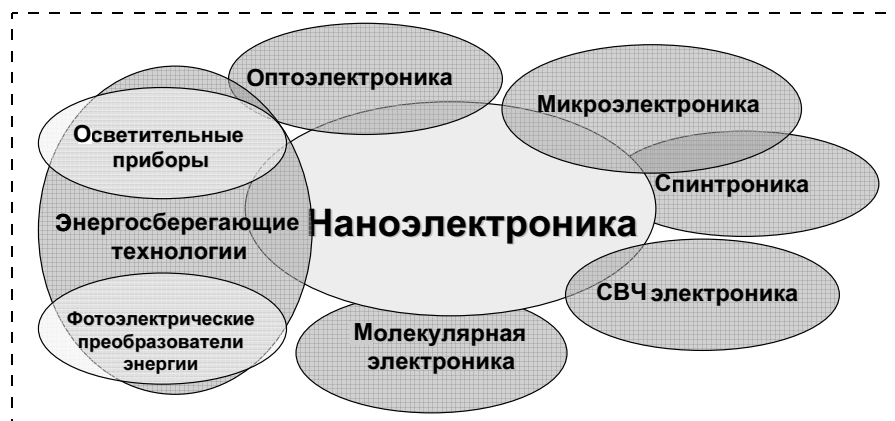


Рис. 1

микрoэлектроника

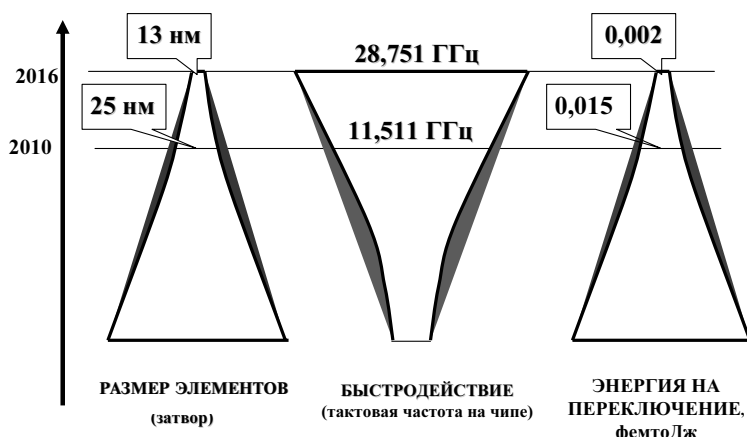


Рис. 2

ОПТОЭЛЕКТРОНИКА НА НАНОСТРУКТУРАХ

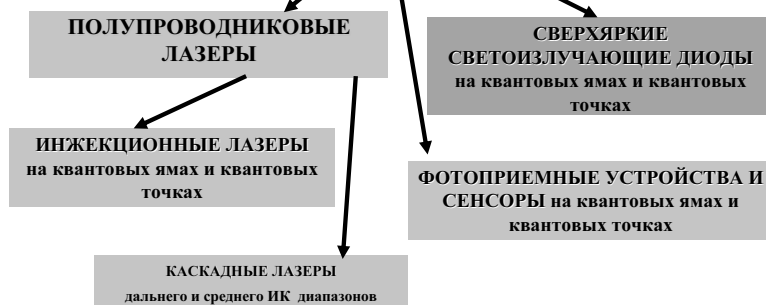


Рис. 3

СВЕРХЯРКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ на полупроводниковых наноструктурах

Основные области применения

- устройства освещения и подсветки
- автомобильная светотехника
- светодиодные экраны и табло
- сигнальные устройства
- мобильные телефоны, фото- и видеокамеры.

Основные преимущества:

- Высокая эффективность (для общего освещения энергопотребление уменьшается в 5 – 7 раз)
- Высокая надежность (время наработки на отказ достигает десятков тысяч часов)
- Экологическая безопасность (низкое напряжение питания, нет вредных излучений)
- Высокая скорость срабатывания
- Широкие возможности управления световым потоком и цветом

Прорыв - технология наноструктур на нитридах!

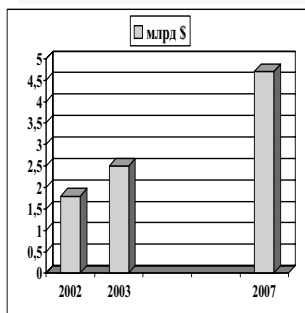


Рис. 4

лазеры (рис. 5) и недавно появившиеся так называемые каскадные лазеры (рис. 6, см. третью сторону обложки) — совершенно новый тип лазеров, который абсолютно невозможен без наноразмера.

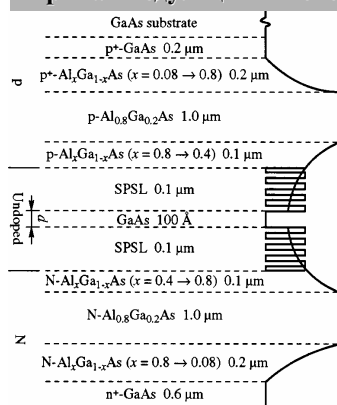
Продемонстрирована эффективность инжекционных лазеров. Эти лазеры стали такими замечательными, что можно их использовать и для записи информации в компьютерах, и для передачи информации на десятки тысяч километров с очень высокой скоростью. Дело в том, что эти маленькие лазеры размером с миллиметр выдают мощности больше 10 Вт, рекорд, кстати, по-моему, был у нас сделан в Физтехе, это 17 Вт. Представьте себе, этот лазер выдает 17 Вт, что позволяет использовать его в металлообработке.

Лазеры со структурой на квантовых точках представляют собой следующий прорыв — переход от наноразмеров в одном измерении к наноразмерам в двух остальных, а это тоже принципиально меняет ситуацию.

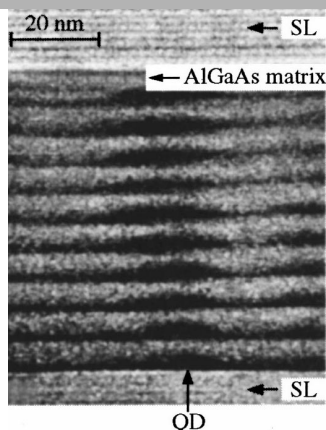
О квантовом каскадном лазере не так широко известно, между тем это принципиально новый тип лазеров, и у него замечательное применение. Дело в том, что здесь, во-первых, нет никакой рекомбинации электрона и дырок, это электрон испускает свет, соскакивая по ступенькам структуры, образуемой квантовыми слоями. Так вот эти лазеры покрывают диапазон от 3 до 17 мкм — диапазон инфракрасных волн, но более того, в принципе, это уже возможно, есть и терагерцовые лазеры. А дальше задача здесь понятная — это и анализ окружающей среды, анализ для транспорта, масса применений для медицины, это очень актуальный диапазон, и беспроводная связь в атмосфере из-за того, что длина волны большая, маленькое рассеивание, это суще-

ИНЖЕКЦИОННЫЕ ЛАЗЕРЫ

- простота накачки
- низкие пороговые токи
- высокая квантовая эффективность (до 70%)
- высокие мощности (более 10 Вт: 17 Вт, ФТИ РАН)
- компактность ($\propto 1 \text{ мм}$)
- прямая модуляция интенсивности с частотами более 10 ГГц



НА КВАНТОВОЙ ЯМЕ



НА КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

ПРИМЕНЕНИЯ

- Запись, считывание и обработка информации (2003 г. 2.8 миллиарда \$)
- Телекоммуникации (2003 г. 0,9 миллиарда \$)
- Дисплей
- Накачка твердотельных лазеров
- Технологические процессы обработки материалов
- Медицина
- Военные применения

Рис. 5

ственно проще, чем с лазерами на микрометры.

Фотоприемники на квантовых ямах (рис. 7) — это тоже гигантский прорыв, потому что раньше для того, чтобы сделать фотоприемник надо было ввести какую-нибудь примесь в обычный полупроводник для выбора спектрального диапазона. Здесь же все регулируется так же, как для квантовых каскадных лазеров и для обычных лазеров, диапазон можно подгонять, просто меняя толщину слоев. Достаточно просто делаются многоэлементные матричные фотоприемники.

Еще одно замечательное применение. Речь идет о фотоэлектрических преобразователях энергии (рис. 8, см. третью сторону обложки), благодаря тому, что мы обладаем в какой-то мере этой технологией изготовления, мы умеем делать слои в 30, 15, 50 нм. Используя эту структуру, можно довести квантовую эффективность фотопреобразователей до

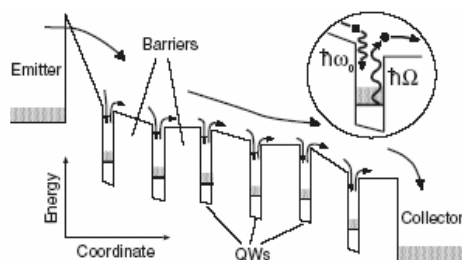
десятков процентов. Коэффициенты полезного действия ожидаемые и теоретически достижимые, это — 45—50 %. Пока что получено 15—25 %. Это все относится к тому, что называется энергосберегающей технологией, а на самом деле речь идет о чис-

том добывании электроэнергии без выхлопов.

Несколько слов о сверхъярких светоизлучающих диодах. Вообще здесь было два прорыва. Первый прорыв — где-то в конце 1970-х годов, когда появились желтые светоизлучающие диоды,

Фотоприемники на полупроводниковых наноструктурах с квантовыми ямами и точками

Спектральная чувствительность задается составом и толщиной квантовых ям или размером квантовых точек

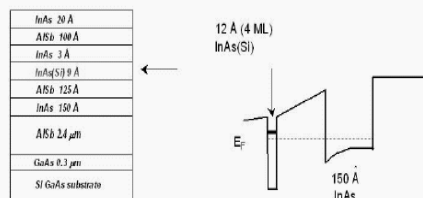


- Возможность перекрыть весь средний и дальний (вплоть до ТГц) ИК диапазон
- Высокая чувствительность
- Возможность изготовления многоэлементных фотоприемников
- Возможность изготовления многозональных приемников

Рис. 7

СВЧ электроника на наноструктурах

Пример структуры для транзистора с двумерным электронным газом высокой подвижности



Достигнутое к настоящему времени рекордное значение подвижности электронов в наноструктурах на основе GaAlAs при температуре жидкого гелия составляет 30 000 000 см²/В·сек, чему соответствует длина свободного пробега 0,1 мм!

ПРИМЕНЕНИЯ

- Сотовая связь (сейчас 57% рынка)
- Волоконно-оптические системы связи (сейчас 23% , частоты до 60 ГГц)
- Цифровое ТВ (12% , частоты 12 - 40 ГГц)
- Автомобильные антистолкновительные радары (частоты 70 - 77 ГГц)
- Спутниковая связь (частоты до 60 ГГц)
- Беспроводная связь широкополосного доступа (частоты до 40÷60 ГГц)
- Военная электроника: бортовые и наземные локаторы на фазированных антенных решетках (3 - 4% , частота около 10 ГГц)

Рис. 9

и прорыв, примерно 15-летней давности — появление светоизлучающих приборов в синей ультрафиолетовой области на нитридах.

Если в 2002 г. это был 1,7 млрд долл., то к 2007 г. ожидается уже под 5 млрд долл., где-то к 2010 году Япония, к примеру, планирует замену значительного процента обычных осветительных приборов такими наборами светодиодов. Энергопотребление уменьшается в 5—7 раз, они пока дорогие, но вместе с тем время идет и оно работает, как говорится, в нашу пользу. И скажем, если учесть, что время наработки на отказ составляет десятки тысяч часов, сами структуры работают очень долго.

В общем, это гигантский прорыв. Посчитано, что за год при переходе на такие источники экономится столько энергии, сколько необходимо для того, чтобы не строить новые электростанции в течение 30 лет. Гигантская доля всего электричества идет на освеще-

ние, я уж не говорю про всякие удобства.

Несколько слов о СВЧ электронике. Здесь использование гетероструктур привело к очень большим сдвигам. Гетероструктура пока при гелиевой температуре обладает рекордной мощностью 30 · 10⁶ см²/В · с. Теоретический предел — 40 · 10⁶ см²/В · с.

В реальных структурах, которые можно использовать, подвижности составляют 17 тысяч при комнатной температуре. Утверждается, что там, где частота выходит за пределы 20 или 30 ГГц, кремний уже не работает, приходится играть в эти наноструктуры с помощью гетеропереходов.

Теперь о молекулярной электронике. Вот это то, что надо развивать. Но на это нужны достаточно большие деньги, потому что перспективы такие интересные. Пример — одноэлектронный транзистор.

Под молекулярной нанoeлектроникой подразумевается нечто,

что функционирует на основе объектов, сопоставимых с размерами, скажем, атома или молекулы. Одноэлектронный транзистор использует кулоновское взаимодействие между электронами интенсивно.

Есть одноэлектронные транзисторы, которые используют молекулы. Размер молекул 20 Å (2 нм). А молекула — это замечательная вещь. Поменяли химический состав — изменили характеристики этого самого транзистора.

Несколько слов об углеродных нанотрубках. Углеродный лепесток можно свернуть в трубу. Замечательно то, что, меняя способ заворачивания, можно менять электрические свойства этой самой трубки.

Такую трубку положили на четыре электрода. В принципе, речь идет о возможном транзисторе. В общем транзисторный эффект был даже продемонстрирован. Это может пригодиться для экранов.

Еще два слова. Есть теоретические соображения о том, как можно сделать нечто вроде нейронной подобной сети, комбинируя новое с уже существующими компьютерными схемами.

У нас есть хорошие разработки по лазерам, с фотоприемниками стараниями Института физики полупроводников Сибирского отделения дела тоже обстоят хорошо. Но, как говорится, очень хорошо — по выделенным некоторым направлениям. А вот если подумать о перспективе, то с деньгами, которые сюда вкладываются, рассчитывать на то, что мы сможем соревноваться с нашими коллегами, которые все больше нас обгоняют, не приходится. Я здесь настроен пессимистически.

УДК 621.3

А. Н. Чеховой, академик РИА,
ИЦ РИА "Передовые технологии"

КЛЮЧЕВЫЕ ПРИОРИТЕТЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ В ИННОВАЦИОННОМ ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ*

XXI век станет веком нанотехнологии, которая может изменить лик современной цивилизации, как это произошло ранее благодаря паровой машине, двигателю внутреннего сгорания, открытиям в области микроэлектроники и ядерной физики. Нанотехнология — это междисциплинарная технологическая область, будь то в электронике, машиностроении, энергетике, оптике или в биофизике, биоинженерии, медицине и т. п., оперирующая процессами на атомарном и кластерном уровнях, которые определяют возможность придания материалу принципиально новых физико-химических и эксплуатационных свойств.

Развивая нанотехнологию мы оказались на пороге нового этапа в рациональном природопользовании с новыми парадигмами экономического и социального развития.

Приоритетная важность нанотехнологии подчеркивается во всех государственных документах о развитии российской науки и технологии. На наш взгляд, осталось определить ключевые приоритеты в области использования нанотехнологии для развития инновационного промышленного производства и намерения подкрепить достойными инвестициями.

Длительное время исследования наноэффектов проводятся на изолированных кластерах, содержащих от двух до нескольких сотен атомов, на частицах с размером ~1 нм и ультрадисперсных порошинках. Компактное твердое тело с зернами нанометровых размеров остается проблемой мировой технологической науки в связи с потерей индивидуальных свойств наночастиц, например, нанопорошинок, при формировании из них реальной заготовки изделия.

*Статья подготовлена на основании стенограммы совещания Межфракционного депутатского объединения "Наука и высокие технологии" совместно с Комитетом по образованию и науке, Комитетом по промышленности, строительству и наукоемким технологиям и Комитетом по энергетике, транспорту и связи на тему: "Нанотехнологии — проблемы развития и подготовки кадров" в Государственной Думе 26 октября 2004 г. под председательством лауреата Нобелевской премии академика Ж. И. Алферова. Стенограмма подготовлена и представлена В. И. Бабиным.

В 80-х годах ушедшего века нами было открыто явление наноструктурирования металлических материалов при эксплуатации и установлено, что природа прочности гетероструктур связана с эволюцией метастабильных матричных фаз в направлении формирования спектра упрочняющих нанопаз, как защитной реакции на воздействие среды обитания, и этим процессом можно управлять в определенных точках бифуркации. Озвученная С. Андерсоном в 1966 г. идея о том, что объединение соседних блоков происходит когерентно по общим граням и ребрам составляющих их координационных полиэдров, позволила разобраться в закономерностях их строения и построить иерархические схемы самосборки вторичных упрочняющих нанопаз при интенсивных термодинамических воздействиях.

Развиваемое сегодня в России объемное наноструктурирование традиционно используемых стали, титана, меди и их сплавов, металлокерамики и т. п. основано на упомянутом явлении и на представлениях о гетерофазных материалах, как "интеллектуальных" структурных системах, способных к самоорганизации твердотельной кристаллической наноструктуры.

В октябре 2003 г. на 4-й Российской выставке "Изделия и технологии двойного назначения. Конверсия ОПК" впервые в России состоялся научно-практический семинар по проблемам нанотехнологий для инновационного производства, который собрал ведущих отечественных специалистов в этой междисциплинарной области. Он показал, что сегодня исследования сконцентрированы не только на фундаментальных вопросах метрологии и свойств наноструктурных материалов, но мотивация сместилась в область нанотехнологий производства реальных изделий с наноструктурными элементами из стали и металлокерамики, Ti, Cu, Al и их сплавов, повышающих ресурс изделий авиакосмической, машиностроительной, станкоинструментальной, строительной, горнодобывающей, медицинской и перерабатывающих отраслей от 200 до 500 % при исключительно малых энергетических и ресурсозатратах. Эти технологии подпадают под понятие "критические", так как они находятся на грани возможного измерения и сопряжены с предельным воздействием на материал.

Мы достигли уровня, когда развитие нанотехнологий требует концентрации усилий отечественных разработчиков, конкуренция препятствует продвижению. В конце 2003 г. с целью создания в ближайшие 3—4 года высокотехнологичных производств и коммерческой реализации наноструктурированной отечественной продукции, в том числе для обеспечения безопасности техногенных

систем, под эгидой Российской инженерной академии отечественными научными и производственными фирмами: ИМАШ им. А. А. Благонравова РАН и ИЦ РИА "Передовые технологии" (Москва), УГАТУ (г. Уфа); ИФПМ СО РАН (Томск); НПП "ВМП" (Екатеринбург) образован Консорциум "Промышленные нанотехнологии России". Имеющиеся в разработке этих научных и инженерных школ нанотехнологии в области прорывного направления в мировой экономике — объемного наноструктурирования традиционных материалов — позволят России в ближайшее время предложить на рынок новую конкурентоспособную продукцию различного назначения, которую невозможно получить современными технологиями. Участниками Консорциума разработан инновационный мегапроект "Технологии наноструктурного упрочнения изделий и инструментов из традиционных материалов", включающий семь основных инновационных проектов. Это и повышение долговечности на этапе эксплуатации, и упрочнение стальных и металлокерамических изделий конструкционного, инструментального и триботехнического назначения, и облегченные оболочки для малых космических аппаратов, и нержавеющие фитинги, и квазиаморфная керамика для металлообработки, комбинированный поворотный инструмент, и биосовместимые устройства медицинского назначения из наноструктурированного титана, и нанотехнологии "ВМП", и использование шунгитовых пород для металлургии и экологии, и многоуровневый технологический мониторинг безопасности объектов техногенной сферы "человек—машина—СО". Наша наноструктурированная продукция уже сегодня конкурентоспособна с лучшими аналогами зарубежных фирм: *Kanna-Metall-Hertel* (США-Германия), *Sandvic* (Швеция), *Betec* и *Zolingen* (Германия) и др., защищена патентами РФ, сертифицирована, отмечена высшими наградами всех Международных Салонов промышленной собственности и несомненно является ключевым приоритетом в инновационном промышленном производстве.

Синергетика наноструктурирования, ориентированная на управление жизненным циклом материала, может стать новой парадигмой безопасности и качества не только товаров массового потребления, но и критически важных объектов техногенной сферы.

Технологический переход к наноструктурированию обусловил практический интерес к наноразмерным фрактальным пленкам. Для фрактализации получаемых структур используют различные способы, например, синтез из плазмы на фрагментируемой подложке (ИЦ РИА "Передовые технологии", ГКНПЦ им. М. В. Хруничева) или воздействие

фрактально-матричных структуризаторов (ФМС) на процессы зарождения и роста наноразмерных пленок при магнетронном ионном распылении или вакуумном напылении (ИХС им. Гребенщикова РАН).

ФМС различных типов представляют собой сложную дифракционную решетку с фрактально-матричной топологией, сформированную на кремниевой или оптически полированной стеклянной подложке. Воздействие ФМС на процесс структурообразования наноразмерных металлических пленок (например, тонкопленочные слои меди, титана, алюминия, никеля, индия) осуществляется по технологической схеме, обеспечивающей изоляцию ФМС от потока наносимого материала, а структура наносимых пленок частично сохраняет информацию о структуре использовавшегося ФМС. При этом происходит автомодуляция по составу при сохранении наноструктурного состояния.

Ближнюю перспективу имеет алмазоподобная нанокерамика Co(Fe)—SiC , самоорганизующаяся в поверхностных слоях подложки из стали или твердого сплава ВК в условиях циклического закалывания и последующей термической стабилизации при плазменной имплантации Si и C. Реализация на практике принципа самосогласования под воздействием упорядочивающего фактора позволила получить в поверхностных слоях подложки систему из упорядоченно расположенных различного типа наноструктур. Процесс формирования твердого нановещества в поверхностных слоях подложки эквивалентен быстрому закаливанию на квазиаморфную структуру в соответствии с диаграммой состояния "алмаз-графит". Это технологическое решение реализовано на отечественном дуговом плазмотроне УПНС-304М с жидкостным питателем при атмосферном давлении без использования вакуумной камеры. Ионный синтез наноструктур на основе SiC на межфазных границах δ -Fe, WC, β -Co фаз "подложки" при воздействии струи низкотемпературной плазмы ($T < 3000^\circ\text{C}$) позволил сформировать композиционную структуру повышенной прочности ($H_v = 25$ ГПа) и демпфирующей способности на глубину до 10 мкм с высокими показателями износо-, коррозионно- и жаростойкости.

Применение шунгита — высокоэффективного сырья с огромной запасенной энергией, принципиально меняет технологию производства и качество порошковой SiC-керамики. По содержанию C и Si шунгитовая порода — это готовая шихта для синтеза порошка SiC. Соотношение основных компонентов шунгита: углерода (30 %) и кремния (55 %) близко к стехиометрическому, необходимому для реализации восстановительных процессов в системе Si—C—O. Вследствие исключительно раз-

витой контактной поверхности между активным углеродом и силикатами химические реакции восстановления кремнезема до карбида кремния ($\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}_2$) протекают активно. Они начинаются уже при 1250 °С, в интервале температур 1500—1700 °С. SiC интенсивно синтезируется, а при 1800 °С его доля превышает 80 %. Карбид кремния синтезируется в нанодисперсном состоянии.

Шунгитовая порода разрабатываемых в Карелии месторождений — уникальный реликтовый материал (его возраст порядка ~2 млрд лет) с глобулярной углеродной матрицей — многослойными наноразмерными областями с распределенными в них наночастицами (фуллерены C_{60} , C_{70} , металлы, ПАВ, H_2O кристаллическая), с исключительно развитой фазовой поверхностью до 20 м²/г и замкнутой внутри порой. Отсутствие на микродифракционных картинах трехмерных отражений графита не позволяет представить шунгитовый углерод как ультрадисперсный графит.

Наноструктурирование биологических объектов несомненно относится к ключевым приоритетам рационального природопользования. Остановимся на некоторых экологических и лечебно-оздоровительных аспектах наноструктурирования объектов окружающей среды.

При работе мобильного телефона изменения биоэлектрической активности головного мозга столь выражены, что их можно назвать электромагнитной бурей в локальном объеме, а асимметрия распределения ритмов, вызванная работой мобильного телефона, наблюдается даже при отключенном звуковом сигнале. Необходимо отметить резкое снижение электропотенциала (ЭП) системы кровообращения под влиянием электромагнитного излучения (ЭМИ) мобильного телефона до уровня развития прогрессирующих дистрофических изменений, что является свидетельством выраженной астенизации, нарушения вегетативного баланса, а также показателем процессов клеточной деструкции. Это пагубно для организма, поскольку говорит о разрушении всей системы, а не только о функциональных сбоях.

Асимметрия, вызванная работой мобильного телефона, нивелируется нейтрализатором электромагнитных аномалий (НЭМА) — наноразмерной модификацией ФМС. Действие НЭМА не только полностью восстанавливает ЭП, но и устраняет развитие астенизации, что является ресурсосберегающим моментом для организма. Реструктуризация ЭМИ при использовании НЭМА нивелирует его негативное влияние, оказываемое на деятельность центральной нервной системы.

В России освоено производство шунгитовых пластинок для сотовых телефонов, экранирующих ЭМИ высоких и сверхвысоких частот. Тульским НИИ новых медицинских технологий и ООО НПК "Карбон-Шунгит" (г. Петрозаводск) обнаружено, что шунгит, как экранирующий фактор, существенно ослабляет ЭМИ частотой 1—37 ГГц и обеспечивает 95 %-ную защиту от излучения. Природа воздействия этого минерала в качестве экрана, ослабляющего патогенное действие ЭМИ на организм человека, по-видимому, связана с глобулярным углеродом и его фуллереновой структурой.

Противомикробные и лечебно-оздоровительные свойства шунгита — национального достояния России и стратегического резерва здоровья нации — были известны еще в эпоху Петра Великого, когда он назывался аспидным камнем. Известны приказ императора пить солдатам воду из котелков с куском аспидного камня и его роль в исходе Полтавской битвы. Лечебно-оздоровительный эффект "марциальной" воды первой в России карельской водолечебницы, стоящей на толще шунгита и основанной Петром Великим в 1719 г., в первую очередь, обусловлен воздействием шунгита.

Уже 10 лет Российскими фирмами "Фильтры ММ" и ООО НПК "Карбон-Шунгит" производятся бытовые водоочистители с шунгитовыми фильтрами, объем продаж которых составил более миллиона штук. Эффективность этих минеральных фильтров была исследована в 1991 г. в Санкт-Петербургском институте военной медицины на кишечной палочке, холерном вибрионе, выделенном из воды реки Невы в июне 1991 г. Эффективность обеззараживания по кишечной палочке в исследованных пробах составила 96 %. То же показал шунгито-цеолитовый фильтр при обеззараживании воды от холерного вибриона. Все испытанные ядохимикаты (хлор- и фосфоорганические пестициды) обезвреживались до безопасного уровня ПДК и вода соответствовала требованиям ГОСТ 2874—82 "Вода питьевая". Проходя через этот природный минерал даже при высоких скоростях прокачки вода приобретает естественную структуру, необходимую растениям и животным. Особо отметим высокую выживаемость гидробионтов (дафний) в водоемах с шунгитовым фильтром. Лучшие многоступенчатые неминеральные фильтры, в том числе и мембранные электрохимические, могут обеспечить идеально чистую, но "мертвую" воду, в которой погибает все живое, даже водоросли.

В "ЯМР-центре" УрО РАН обнаружено, что отфильтрованная шунгитом вода, как и вода из "марциального" Карельского источника, является единственной в мире водой, представляющей из

себя слабый коллоидный раствор из углеродных глобул нанометрового масштаба, а присутствие в водном экстракте шунгитовой пыли фуллерена C_{60} , его водорастворимых производных $C_{60}OH$ или $HC_{60}OH$ и аниона H_2C_{60} делает водный экстракт шунгита биологически активным. При наноструктурировании воды с помощью шунгитового углерода находящиеся в ней спирты, хлорорганические соединения, ароматические углеводороды подвергаются деструкции. Экспериментально доказан факт коагуляции двух- и трехвалентного железа при контакте железистых вод с шунгитом. Это особо важно в связи с тем, что большая часть подземных вод Курской магнитной аномалии, Западной Сибири, Белоруссии и др. содержат железо, превышающее ПДК в десятки и сотни раз.

Исследования комиссии по экологической безопасности США показали, что в странах, где воду хлорируют, категорически нельзя применять бытовые фильтры с активированным углем в качестве сорбента. Любыми типами фильтров задерживается не более 60 % хлора, а угольные фильтры насыщают воду мельчайшей пылью активированного угля, ничтожных количеств которой достаточно, чтобы при кипячении воды с остаточным хлором образовался диоксин — сильнейший токсин, действующий на генетическом уровне. В России же вода повсеместно хлорируется, а имеющиеся в продаже фильтры на 95 % угольные.

Кипячение воды с остаточным хлором и шунгитовой пылью не приводит к появлению диоксинов в силу природных особенностей глобулярного углерода.

Нанодисперсный глобулярный углерод с высоким значением отношения "поверхность/объем" может индуцировать структурную упорядочен-

ность воды. Ее структурирование обусловлено не большой энергией взаимодействия, а энтропийным фактором — упорядоченностью, что имеет много общего с явлением наноструктурирования твердых металлических фаз.

В заключение хочется выразить уверенность в том, что на основе наших отечественных ресурсов и энергосберегающих инновационных нанотехнологий, которые, несомненно, относятся к двойным технологиям, в нашей стране при поддержке государственных и венчурных структур в обозримой перспективе может произойти техническое перевооружение реального сектора экономики, доля которого в объеме мировой высокотехнологичной продукции сегодня ничтожно мала. В странах "золотого миллиарда" с 90 %-ным объемом мировой наукоемкой продукции, нанотехнология — это приоритетная область развития экономики. Так, в 6-й рамочной программе ЕС по науке, финансирование которой составляет 17,6 млрд евро, на нанотехнологии выделено 12 % этой суммы — больше, чем отпускается средств в России на всю науку.

Почему бы и России не иметь Федеральную целевую программу по прорывному направлению в экономике — объемному наноструктурированию материалов различного назначения, где мы пока еще занимаем передовые позиции. **Цена 1 кг такой наукоемкой продукции на мировом рынке в десятки раз выше цены продукта переработки нефти — бензина, при исключительно малой себестоимости.** Объем рынка только по России на сегодня составляет более 1 млрд долл.

Появившийся шанс значительно повысить долю на мировом рынке наукоемкой продукции, освоив отечественные технологии наноструктурирования, наше государство обязано использовать.



NT-MDT Co, State Research Institute of Physical Problems, 124460, Moscow, Russia, tel: (+7 095) 535-0305, 535-2493, 535-8369; fax: 535-6410 e-mail: spm@ntmdt.com; <http://www.ntmdt.com>

С 24 по 30 октября 2005 г. в г. Варшава (Польша) **проходил двусторонний семинар по нанотехнологиям** в соответствии с планом Минобрнауки России по информационному обеспечению деятельности Российских центров науки и культуры (РЦНК) за рубежом в области науки и техники на 2005 год.

Организаторами семинара являются ЗАО «НТ-МДТ» под эгидой Министерства науки и образования РФ, Министерства науки Польши и РКНЦ.

В работе семинара участвовали представители центров нанотехнологии и центров коллективного пользования России, директора научных центров и институтов России и Польши, предприниматели, ученые.

Целью семинара являлось выявление интересного практического опыта, наиболее ярких мнений, научных исследований и разработок в сфере нанотехнологий.

Тема семинара: **«Нанотехнологии и наноматериалы».**

Были сделаны доклады на следующие темы:

1. Нанотехнологии и наноматериалы.
2. Нанотехнологии в области полимеров и эластомеров.
3. Нанотехнологии в области обработки кристаллических материалов со специальными свойствами.
4. Нанотехнологии в области мехатроники и создания микросистемной техники.
5. Нанотехнологии в области создания и обработки композиционных и керамических материалов.
6. Нанотехнологии в области мембран и каталитических систем.
7. Нанотехнологии в области биосовместимых материалов.

e-mail: komissarova@ntmdt.ru
WEB: <http://www.ntmdt.com>

УДК 621.3.049.77

А. С. Заседателей, д-р техн. наук, проф.,
Институт молекулярной биологии
им. В. А. Энгельгардта РАН
(www.biochip.ru)
info@biochip.ru
isinfor@genome.eimb.relarn.ru

НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ С МАКРО- И МИКРОПЕРИФЕРИЕЙ. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МИКРОЧИПЫ*

Рассматривается технология биочипов, включая не только макробиопериферию — приборы, сопрягающие исследователя с изучаемыми процессами в наном мире, но и микропериферические устройства — матрицы микро-ячеек, позволяющих в сотни и тысячи раз повысить плотность анализируемой информации.

Молекулярная биология второй половины XX века уже давно использует методы, которые можно с полным основанием называть нанобиотехнологическими. Направленный синтез лекарственных соединений, избирательно воздействующих на функционально активные участки молекул определенных белков или нуклеиновых кислот, установление молекулярных механизмов действия биологических макромолекул, создание метода полимеразной цепной реакции (ПЦР), позволяющего копировать и умножать количественно определенные участки генов, — вот далеко не полный перечень достижений "наномасштабных" технологий, основанных на знании структурных и термодинамических параметров биомолекулярных конструкций.

Подобные наноконструкции используются и в технологии биологических микрочипов (биочипов), созданной недавно в Институте молекулярной биологии им. В. А. Энгельгардта РАН. В матрицах микроячеек биочипов в качестве высокоспецифичных зондов содержатся фрагменты ДНК или белки, способные избирательно взаимодействовать

с комплементарными последовательностями ДНК или определенными белками, детектируя количественно их присутствие в анализируемых пробах биологического материала.

Применение биочипов позволяет оперативно выявлять лекарственно-устойчивые формы туберкулеза, различать вирусы оспы, обнаруживать микроорганизмы и вирусы в плазме крови, а также выяснять индивидуальные генетические особенности пациента, определяющие предрасположенность к наследственным и онкологическим заболеваниям, переносимость некоторых курсов терапии.

Установление молекулярных механизмов действия различных ферментов, структуры генома человека, а также многих вирусов, бактерий, животных и растений явилось основополагающей революцией в биологии, которая окажет решающее влияние на развитие медицины XXI века. Открываются тысячи и десятки тысяч генов, устанавливается их функциональное значение и роль при различных заболеваниях, открываются уникальные возможности для выяснения причины многих наследственных заболеваний, различных типов рака, для мониторинга окружающей среды, ожидается стремительное развитие фармакогенетики и прогностической медицины.

Молекулярная биология второй половины XX века уже давно использует методы, которые можно с полным основанием называть нанобиотехнологическими. Так, направленный синтез многих лекарственных соединений основан на знании особенностей молекулярных структур молекул-мишеней — различных белков и нуклеиновых кислот. Установление молекулярных структур биологических молекул решается методами рентгеноструктурного анализа и ряда других с использованием сложнейших аппаратно-программных комплексов. Введение в действие установок с использованием синхротронного излучения, разрабатываемых в ИКГ РАН, позволит определять структуры белков в режиме реального времени, находить пути создания новых ферментов или регуляторных белков с необходимыми эффектами биологического действия.

Другим примером нанобиотехнологического подхода является метод полимеразной цепной реакции (ПЦР), широко применяемый для многократного копирования какого-либо участка гена в целях его последующего анализа или применения в генно-инженерных конструкциях.

Анализ множества генов, белков клетки представляет в настоящее время сложнейшую и чрез-

*Статья подготовлена на основании стенограммы совещания Межфракционного депутатского объединения "Наука и высокие технологии" совместно с Комитетом по образованию и науке, Комитетом по промышленности, строительству и наукоемким технологиям и Комитетом по энергетике, транспорту и связи на тему: "Нанотехнологии — проблемы развития и подготовки кадров" в Государственной Думе 26 октября 2004 г. под председательством лауреата Нобелевской премии академика Ж. И. Алферова.

Стенограмма подготовлена и представлена В. И. Бабкиным.

вычайно дорогую экспериментальную задачу. Необходимо развитие принципиально новых подходов для реализации этих направлений, которые должны стать доступными для исследовательских групп и клиник.

Одним из ответов на эти запросы является создание технологии биологических микрочипов (биочипов), которые, подобно электронным микрочипам, обрабатывающим массивы цифровой информации, позволяют в достаточно простых экспериментах собирать и обрабатывать большие объемы биологической информации, проводя многопараметрический анализ микрообразца биологического материала. Первые биочипы были разработаны в Институте молекулярной биологии им. В. А. Энгельгардта РАН под руководством академика А. Д. Мирзабекова, который в 2004 г. был посмертно награжден премией "Молекулярная биоаналитика" Немецкого общества биохимии и молекулярной биологии за создание технологии биочипов (наряду с двумя зарубежными учеными).

Основой биочипов, созданных в Институте молекулярной биологии им. В. А. Энгельгардта РАН, является матрица полусферических гидрогелевых ячеек (диаметром менее 100 мкм), каждая из которых содержит зонд, специфичный к одной из множества биологических молекул (например, последовательностям ДНК или РНК, белкам). На 1 см² может быть размещено до тысячи ячеек биочипа для анализа мутаций, определяющих предрасположенность к различным наследственным и онкологическим заболеваниям, для обнаружения патогенных бактерий и вирусов и выявления их лекарственно-устойчивых форм.

Для проведения анализа образец проходит предварительную обработку, включающую флуоресцентное мечение присутствующих в нем молекул, а затем наносится на микрочип. Молекулы образца взаимодействуют со специфичными к ним зондами, вызывая свечение соответствующих ячеек. По картине свечения прибор-анализатор определяет ключевые характеристики последовательностей ДНК или набора белков в исследуемом образце.

Таким образом, технология биочипов включает не только макроструктуру — приборы, сопрягающие исследователя с изучаемыми процессами в наномире, но и микропериферические устройства — матрицы микроячеек, позволяющие в сотни и ты-

сячи раз повысить плотность анализируемой информации.

К настоящему времени в Институте молекулярной биологии им. В. А. Энгельгардта РАН созданы диагностические варианты биочипов, позволяющие:

- проводить экспресс-диагностику туберкулеза с одновременным выявлением его лекарственно-устойчивых форм (время анализа сокращается с 60 до одного дня). *Метод передан для испытаний в противотуберкулезные центры Москвы и Новосибирска, Центр по контролю над заболеваниями (США) и находится в завершающей стадии сертификации в Министерстве здравоохранения и социальной политики России.* Результаты анализа более 3000 пациентов свидетельствуют о надежности метода, превышающей 95 %;
- обнаруживать и типировать продукты хромосомных перестроек, приводящих к лейкозу. Метод показал хорошие результаты на более 500 пациентах Института детской гематологии РДКБ МЗ РФ и имеет хорошие перспективы применения в клинических условиях;
- обнаруживать возбудителей оспы, сибирской язвы и чумы, которые могут быть использованы при биотерроризме, определять видовую принадлежность ортопоксвирусов и отличать их от возбудителей других заболеваний, сходных по клинической картине;
- идентифицировать вирусы СПИДа, гепатитов В и С;
- обнаруживать стафилококковый, холерный, дифтерийный, столбнячный и сибироязвенный токсины, а также рицин и васкумин;
- определять количественно наличие шести онкомаркеров в плазме крови;
- обнаруживать предрасположенность пациентов к некоторым онкологическим заболеваниям, выявлять индивидуальную чувствительность к лекарственным препаратам, используемым в противоопухолевой терапии.

Приоритет этих работ закреплен в более чем 50 публикациях и защищен более 20 отечественными и зарубежными патентами и патентными заявками. Все вышесказанное позволяет рассматривать технологию биочипов как чрезвычайно перспективную, а сам биологический микрочип — как универсальный инструмент диагностики XXI века.

Лазерная идентификация материалов

Недорогое решение для идентификации важных документов с помощью лазера было разработано в *Imperial College* в Лондоне. Метод получил название "*Laser Surface Authentication*" (*LSA*). Система сканирует поверхность бумаги, пластика, металла, керамики в целях обнаружения "отпечатка" материала, по которому документ (объект) можно идентифицировать. В результате записывается оригинальный образ, отличительный "отпечаток". Собственно, отпечаток получается благодаря микроскопическому "несовершенству" поверхности материала, а это несовершенство участка сканируемой поверхности настолько мало, что его практически невозможно воспроизвести. Так вкратце объясняет суть новой технологии Рассел Кауберн, профессор в области нанотехнологий при *Imperial College* в Лондоне. "Мы не должны даже как-то изменять сам идентифицируемый (защищаемый) объект — он уже имеет свои уникальные характеристики на своей поверхности".

Лазерное сканирование может быть применимо для таких документов как паспорта, кредитные карты, *ID*-карты, музыкальные или *DVD* диски, банкноты и проч. Такой подход обеспечивает высокий уровень "встроенной" защиты, при этом он очень дешевый (материал объекта никак не модифицируется) и простой — проще чем при использовании голограмм и проч.

В основе метода лежит оптический феномен "лазерного пятна", который возникает при скольжении сфокусированного луча по поверхности, например, бумаги, и рассеивается определенным образом, который определяет поверхность материала. Специальный сканер фиксирует отраженный луч.

Такие пятна, как и человеческие отпечатки пальцев, — практически уникальны. Кауберн отмечает, что данный подход позволит снизить случаи мошенничества в большинстве сфер деятельности, поможет в борьбе с терроризмом.

Если применить лазерное сканирование, скажем, в паспортной системе, то вкратце схема применения такова: прежде чем выдать документ владельцу, поверхность его материала (будь-то бумага или пластик) вначале сканируется, считанная информация преобразуется в код, например серийный номер этого документа, и соответственно заносится в базу данных, после чего уже выдается на руки владельцу. Считается, что небольшой участок каждого материала уникален по своей микроструктуре, вследствие чего подделать документ будет

практически невозможно, потому что сделать точную копию "кода" документа нельзя.

Источник

1. THE INQUIRER: Laser authentication system may foil ID thieves.

Серебряные цветы и карта Новой Зеландии в наномире

Производство наноструктур и наноматериалов с наперед заданными свойствами — одно из главных направлений современных нанотехнологий. Каждый год технологии производства наноструктур совершенствуются, и нет месяца, в котором не работали бы новую технологию. Здесь мы расскажем о двух революционных методах производства наноматериалов: выращивание наноструктур с "узорами" и плоских микроструктур произвольной геометрии. С помощью первого метода ученые смогли сделать "металлические цветы" размером в несколько микрометров, а с помощью другого — микрометровую карту Новой Зеландии высокого разрешения.

Начнем с описания первой технологии. Ее новизна состоит в том, что ученые из Китайской академии наук научились наносить на поверхности сферических и конических микроструктур ряд правильных форм, изменяя механические напряжения на поверхности образца. Полученные структуры обладают правильной симметрией и по расположению похожи на симметричные объекты, встречающиеся в ботанике. Как говорят ученые, этот новый метод может помочь в производстве макроскопических поверхностей с регулярными паттернами различной симметрии на их поверхности.

Микроструктуры, на которые ученые сумели нанести симметричный узор из наночастиц, состояли из серебряной основы, покрытой SiO_x . Зейхан Као, глава исследователей, предложил сделать уже готовые микроструктуры с наночастицами, испаряя нанопорошок Ag_2O и SiO на субстрате поликристаллического сапфира при температуре 1270 К. В результате этого у ученых получились жидкие капли серебра, покрытые тонким слоем SiO_x . Это и были основы для дальнейшего формирования текстурированных микроструктур. Постепенно охлаждая капли, исследователи добились возникновения неравномерных напряжений в материале, что привело к формированию регулярных симметричных наночастиц, находящихся на по-

верхности капли. Этот подход ученые назвали "инженерией напряжений" (*stress engineering*).

На поверхности сферической микроструктуры сферулы (так называли исследователи эти наночастицы) образовали узор, сводящийся к отдельным треугольникам (рис. 1, см. четвертую сторону обложки). Конечно, узор содержит некоторые дефекты симметрии, вызванные сферической формой капли. Симметрия такого рода часто встречается в растительной природе. Например, цветы некоторых растений, имеющие круглую форму, содержат триангуляционный узор. Далее ученые сделали ряд конических микроструктур похожим методом и попробовали образовать сферулы на их поверхности. Получился рисунок со спиралевидным узором (рис. 2, см. четвертую сторону обложки), складывающимся в ряд Фибоначчи. Например, на поверхности конуса диаметром 9,5 мкм расположилось 92 сферулы, образовав последовательность Фибоначчи 5×8 . А 18-микрометровый конус, покрытый 230 сферулами, образовал узор Фибоначчи 13×21 . Этот последний узор можно встретить на поверхности кактуса *Mammillaria neipensis*.

"Происхождение этих узоров в живой природе часто вызывает диспуты, — говорит Као. — В нашем случае точно известно, как образовались эти узоры — напряжение на поверхности распределяется так, чтобы минимизировать энергию стресса. Скорее всего, те же законы действительны и в живой природе. Узоры на цветах тесно связаны с распределением энергии стресса, а не с биохимическими или генетическими факторами".

Конечно, эти выводы чрезвычайно ценны для ботаников, однако технология нанесения на микроструктуры сферул поможет в микроэлектронике при создании различных гетероструктур и других полупроводниковых устройств. Так, например, "матрицы, сформированные сферулами на поверхности "металл—полупроводник", могут найти применение в электронике на гибких основах и микрофотонике. "Можно даже создавать с помощью металлических сферул на полупроводниковой основе отдельные матрицы полупроводниковых приборов, это очень ценное достижение для микро- и наноэлектроники", — говорит в заключение Као.

Теперь расскажем о другом инновационном методе, разработанном в Новой Зеландии компанией *Nano Cluster Devices Ltd* (NCD). Как говорит один из исследователей, Рене Рэйчел, "наша новая технология позволит убрать один производственный процесс, необходимый для микро- и нанолитографии при производстве микроэлектронных чипов".

С помощью нового метода ученые могут производить двумерные структуры любой геометрии. В доказательство этого они сделали карту Новой

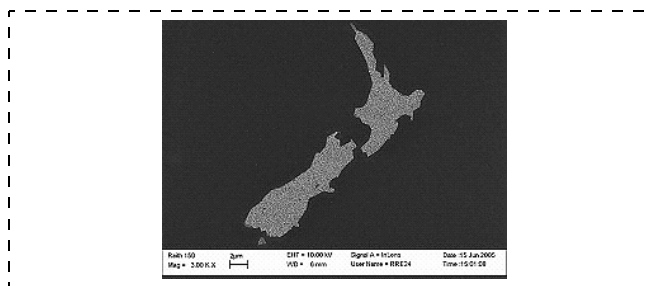


Рис. 3. Микрометровая карта Новой Зеландии

Зеландии размерами в 1000 раз меньше диаметра человеческого волоса (рис. 3). Как говорят представители компании NCD, ее технологии направлены на технологии сборки из отдельных кластеров нанометровых размеров плоских структур заданной формы.

Технология кластеров позволяет решить еще одну проблему, часто возникающую в микроэлектронике. Это проблема "засорения трафарета", используемого в нанолитографии и микроэлектронике для производства нанопроводников. "Представьте себе краскопульт, с помощью которого через трафарет рабочий делает различные узоры. Со временем сопло краскопульта засоряется краской, и распыляет уже не так точно, как это было вначале, — говорит Рене. — Мы же для производства наноструктур пользуемся вместо краски нанокластерами, которые распыляются в условиях, препятствующих их налипанию к рабочему инструменту. Вот почему с помощью нашей технологии мы можем достигать высокой точности в производстве двумерных структур. Также мы делаем очень тонкие и прямые нанопроводники, которые другими методами создать вообще невозможно".

Ранее компания NCD разработала метод производства нанопроводников путем самоорганизации нанокластеров. Совместив этот метод с технологией распыления, ученые получили возможность производить нанопроводники в больших количествах.

Нанопроводники — один из ключевых элементов в микроэлектронике. Они соединяют между собой отдельные части внутри микросхем и применяются в некоторых типах нанотранзисторов. Поэтому технологии, разработанные компанией NCD, очень важны для будущего развития микроэлектроники.

Как мы видим, нанотехнологии не стоят на месте, и с каждым днем ученые сообщают о новых методах производства наноструктур, продвигаясь по размерной шкале все ниже и ниже.

Источники

1. Nanotechweb: Stressed-out microstructures form botanical-style patterns.
2. Nanotech-Now: Nano cluster devices announces new nano-patterning technologies.

Умные нанотрубки в доставке лекарств

Нанотрубки — практически универсальная наносистема. Мы уже видели, как их используют в микро- и нанoeлектронике, различных имплантах и протезах, нередко они выступают в роли сенсоров, а отдельные ученые даже собирают из них каркасы для будущих наномашин. Но до сих пор никому не приходило в голову использовать их в доставке лекарств. Обычно для этих целей используют наночастицы, так как они могут легко проникать через поры в клеточных мембранах и капиллярах.

Правда, это не обычные, уже знакомые нам углеродные нанотрубки, а один из компонентов живых клеток. Это протеиновые нанотрубки-филаменты, входящие в состав более крупных микротрубок, которые клетка использует для транспортировки веществ внутри себя.

Новая терапевтическая система, разработанная учеными из Калифорнийского университета совместно с несколькими цитологическими лабораториями, использует нанотрубки в качестве активных перевозчиков медикаментов. При этом врачи могут контролировать открытие концов нанотрубок таким образом, чтобы они высвобождали целебные грузы в нужном месте. Поэтому ученые назвали протеиново-липидные бионанотрубки "умными".

Кроме медикаментов, нанотрубки могут доставлять в клетки цепочки ДНК, кодирующие определенные гены. Такая адресная генная терапия может помочь в лечении многих генетических заболеваний и рака.

Подобные протеиновые нанотрубки — довольно пластичные наноструктуры, так как двухслойные липидные мембраны могут принимать различную пространственную форму в зависимости от соотношения липид—протеин. Так, нанотрубка может "переключаться" между состояниями "полностью закрыта", "открыт один конец", "открыты оба конца". Внешне нанотрубка может быть и продолговатой, и в виде капсулы.

Организаторы междисциплинарных исследовательских работ, благодаря которым ученые смогли получить уникальные "умные" нанотрубки, — профессор биохимии Калифорнийского университета Лесли Уильсон и профессор материаловедения и

физики из того же университета Цирус Сафинья (рис. 4, см. четвертую сторону обложки).

Микротрубки, сформированные из филаментов-нанотрубок, — одна из основных составляющих цитоскелета клетки. Для того, чтобы получить протеиновые нанотрубки, ученые воспользовались тканью головного мозга коровы. В нервных клетках микротрубки также выполняют роль нейротрансмиттера, т. е. передатчика нервных сигналов между клетками.

"Одна из важнейших частей нашего открытия — самосборка протеиновых нанотрубок в смешанном растворе под воздействием электрических зарядов", — комментирует свою работу Сафинья.

Как далее поясняет Уильсон, ученые добились взаимодействия между отрицательно заряженными микротрубками и положительно заряженными липидными мембранами. В растворе, содержащем смесь этих наноструктур, и происходит самосборка "умных" нанотрубок.

Полученная нанотрубка состоит из трех слоев и ее общий диаметр составляет около 40 нм, а внутренний диаметр капсулы — 16 нм. Поскольку в растворе, содержащем собранные нанотрубки, со временем формируется равновесие электрических потенциалов, то и капсулы для доставки лекарств будут иметь одну форму. Но если воздействовать на раствор дополнительным электрическим потенциалом, то нанотрубки изменят конфигурацию — откроются или закроются в зависимости от полярности потенциала.

Ученые надеются, что такая пластичная капсула доставки лекарств сможет переносить не только лекарства, но и фрагменты ДНК. В своих опытах Уильсон и его коллеги добились того, что нанотрубки инкапсулировали лекарство "Таксол" и затем по электрическому сигналу освобождали груз.

Одно из преимуществ использования нанотрубок состоит в том, что это естественные образования, находящиеся в каждой клетке, и поэтому они не могут вызвать побочных эффектов или интоксикации.

Структура нанотрубок была изучена с помощью новой технологии рассеивания рентгеновских лучей, совмещенной с электронно-лучевой микроскопией. Исследования финансировались рядом организаций: Национальным институтом здоровья США, Национальным научным обществом и Департаментом энергетики.

Источник

1. EurekAlert: 'Smart' Bio-nanotubes Developed; May Help in Drug Delivery.

Разработан эффективный способ массового производства электронных схем на основе нанотрубок

Физики из Университета Пенсильвании (США) разработали принципиально новый метод производства электронных микросхем на основе нанотрубок. Нанотрубки давно используются в прототипах электронных устройств, нанотранзисторов и микрочипов, однако до сих пор технология расположения отдельных нанотрубок на интегральных схемах была несовершенна. Многие исследователи выращивали нанотрубки на месте контактов, некоторые пользовались дорогостоящими наноманипуляторами. Теперь достаточно подготовленную специальным образом заготовку интегральной микросхемы опустить в раствор с нанотрубками, и они образуют наперед заданные наноструктуры на поверхности чипа.

"Благодаря своим удивительным электрическим свойствам нанотрубки давно служат объектом пристального интереса со стороны производителей микроэлектронных компонентов. Электроника на их основе может быть и прозрачной, и гибкой, и высокоскоростной. Плоские панели на основе нанотрубок, например, могут быть гораздо более дешевыми, чем обычные LCD-мониторы. Вот только существовала одна проблема — до сих пор не было технологии, позволяющей размещать нанотрубки на чипе. Но мы решили эту проблему", — говорит Алан Джонсон, профессор из Пенсильванского университета.

Процесс выращивания нанотрубок — довольно сложная операция, ее нелегко выполнить на готовой микросхеме. Гораздо легче было бы сначала их синтезировать, а затем разместить на чипе.

"Сегодня мы добились того, что чип погружается в раствор с нанотрубками, формируя готовую микросхему. Этот процесс похож на приготовление пломбира: мороженое окунают в шоколад и потом охлаждают. А нам удалось еще заставлять нанотрубки присоединяться только к определенным местам на чипе, которые промаркированы заранее", — продолжает объяснять Алан.

"К счастью, другим ученым удалось разработать методику сепарации синтезированных нанотрубок на так называемые "полупроводниковые" и "металлические". Применительно к технологии нанесения нанотрубок на чип это поможет в несколько раз ускорить производство микросхем на нанотрубках", — говорит Арджун Йодх, профессор Пенсильванского университета из отделения физики и астрономии (рис. 5).

Ученые, открывшие процесс отделения одного типа нанотрубок от другого, говорят, что сделали

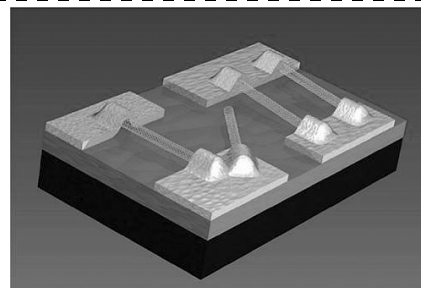


Рис. 5. Нанотрубки, нанесенные на чип по новой технологии

своеобразный "очиститель", который сможет выдавать большое число одинаковых нанотрубок. Это довольно ценное открытие, так как в массовом продукте, получаемом после синтеза нанотрубок, содержится большое количество примесей. А Алан Джонсон и его коллеги узнали, что если в раствор с "очищенными" нанотрубками добавить кремниевый чип со специальными клеевыми маркерами, то нанотрубки сформируют такую электрическую цепь, которую заранее нарисовали на чипе ученые.

"Пока известен только один способ ускорения процессоров: это добавление все большего и большего числа транзисторов. Еще в начале 2000 г. появились транзисторы на основе нанотрубок. Вот только мы не могли тогда скомпоновать из них процессоры. Теперь появился вполне реальный шанс сделать компьютер на основе нанотрубок-транзисторов", — говорит в заключение Алан.

Работа исследователей финансировалась Национальным Научным Обществом США и агентством NASA.

Источник

1. Nanotechnology-Now: Penn Researchers Take a Big Step Forward in Making Smaller Circuits.

Нанотрубка в роли транзистора

Оказывается, для того, чтобы сделать транзистор на основе нанотрубок, уже не нужно прилагать дополнительных усилий — делать между ними полимерные переходы и т. п. Как установили ученые из Калифорнийского университета UCSD и университета Клемсона, Y-образная нанотрубка полностью выполняет функции транзистора, обладая при этом более высоким быстродействием (рис. 6).

В статье, которая опубликована в сентябрьском выпуске журнала *Nature Materials*, а сейчас доступна он-лайн, исследователи описывают Y-нанотрубки, которые, по их мнению, могут заменить совре-

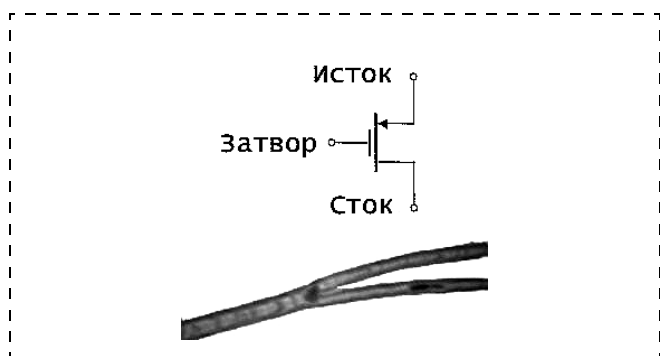


Рис. 6. Схема Y-транзистора

менные МОП (металл-оксид-полупроводниковые) транзисторы и послужить основой новой элементной базы. Теперь сеть разветвленных нанотрубок сможет заменить электронный чип целиком.

"Впервые выращенная нанотрубка становится нанотранзистором без какой-либо дальнейшей обработки, — говорит Прабхакар Бандару, профессор из UCSD. — Использование этих наноструктур в современной электронике позволит существенно уменьшить размеры и ускорить производительность компьютерных чипов и других электронных устройств, работающих на полупроводниковых транзисторах".

Быстрое развитие микроэлектроники в конце XX века обусловлено, в первую очередь, постепенным уменьшением размеров транзисторов, которые стали базовым блоком почти всех бытовых и промышленных устройств. Однако в конце текущего десятилетия будет достигнут предел миниатюризации транзисторов. По словам специалистов *Intel*, изготовление транзистора размером менее 100 нм сопряжено с большими трудностями и без радикального изменения производственного процесса невозможно вообще. Выход из этой ситуации — использование Y-нанотрубок длиной всего несколько десятков нанометров. Как говорит Бандару, благодаря свойствам нанотрубки ее можно использовать в качестве основы для нового класса транзисторов и других полупроводниковых приборов.

Для того, чтобы создать нанотрубку в форме буквы Y, ученые разработали новую технологию выращивания. Сначала была выращена обычная "прямая" нанотрубка, затем на ее поверхность нанесли специально обработанные наночастицы титана, которые выступили в роли катализаторов роста еще одной ветви на поверхности уже сформированной нанотрубки.

Когда Y-транзистор был готов, исследователи изучили его электрические свойства. Как показали результаты измерений вольт-амперных характеристик наносистемы, после прикладывания напряжения на "ствол" нанотрубки, протекание электро-

нов от одной ветви к другой прекращается. Это характерная особенность транзисторных ключей: при подаче напряжения на затвор ток между истоком и стоком не протекает. И наоборот: как только ученые приложили положительный потенциал к "стволу" нанотранзистора, протекание тока через "ветви" возобновилось. "То, что одна, хоть и разветвленная, нанотрубка выполняет функции транзистора — уже большое достижение. Фактически, мы создали наименьший в мире работоспособный нанотранзистор, — говорит Бандару. — Если нам удастся разработать простую и эффективную технологию синтеза Y-нанотранзисторов, то мы придем к еще одной революции, только уже в нанoeлектронике".

Исследователи планируют провести ряд экспериментов с нанотранзистором и использовать различные виды наночастиц для выращивания наноструктур с другими электрическими свойствами Y-перехода (рис. 7).

Если учесть то, что технологии создания разветвленных наноструктур на основе нанотрубок уже разработаны, то создание такого нанотранзистора может помочь в производстве чипов, состоящих из одной сложной сети нанотрубок. Нейросетевые подобиия, сформированные нанотрубками, уже довольно хорошо известны ученым, а их перевод на электронную базу с учетом свойств Y-соединений не вызовет трудностей. Так, электроника будущего будет не только компактной, но и сверхбыстрой, поскольку передача электрических сигналов по металлизированным нанотрубкам является до сих пор одним из самых распространенных направлений в микросхемотехнике. Остается разработать эффективный метод производства нейросетей и других разветвленных структур на основе нанотрубок с контролем конфигурации получив-

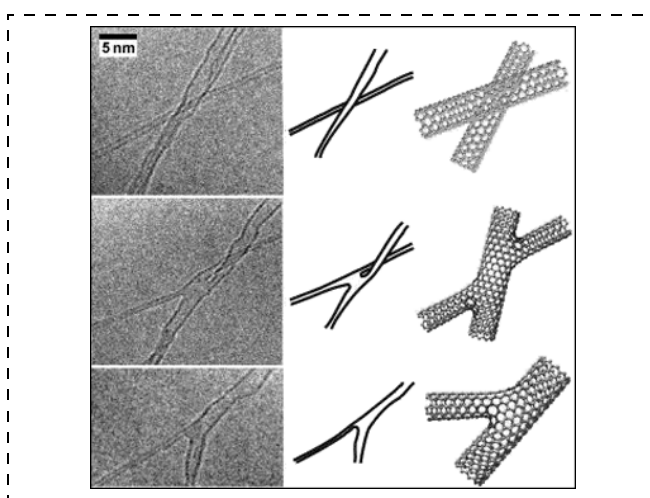


Рис. 7. Нейросетевой чип с Y-переходами

шихся соединений. Вполне возможно, что тогда одна такая сложная наноструктура сможет полностью заменить, например, чип компьютерного микропроцессора.

Источник

1. USCD: CUSTOMIZED Y-SHAPED CARBON NANOTUBES CAN COMPUTE.

Итоги II Всероссийского конкурса молодежных проектов в области нанотехнологий

Нанотехнологии в ближайшие десятилетия произведут такую же революцию в обработке материи, как компьютеры в обработке информации. Эксперты предсказывают большее влияние нанотехнологий на цивилизацию, чем в свое время паровая машина, электричество и железо. Именно это высокотехнологичное направление позволяет вывести страну на путь интенсивного инновационного развития, трудоустроить в России большинство ученых и инженеров, поднять другие отрасли промышленности на качественно новый технологический уровень, улучшить жизнь людей. Невозможно преувеличить значение развития отечественных нанотехнологий в решении актуальнейших проблем медицины, электроники, национальной безопасности и борьбы с терроризмом.

I Всероссийский конкурс молодежных проектов в области нанотехнологий проводился весной 2004 г. и вызвал широкий отклик в научных кругах, особенно среди молодежи. Победителями стали молодые ученые РХТУ им. Д. И. Менделеева, Института биохимии АН РУ и Томского политехнического университета, разработавшие перспективные технологии для новых поколений российской электроники, лечения лучевой болезни и производства материалов с уникальными свойствами.

II Всероссийский конкурс молодежных проектов в области нанотехнологий был призван развить успех предыдущего, не только используя ценный опыт первого конкурса, но и значительно увеличивая его масштаб, аудиторию и социальный эффект для будущего науки нашей страны. Широчайшее освещение в СМИ, прямая реклама в сотнях учебных и исследовательских организаций, уникальные высокотехнологичные и денежные призы позволят привлечь большинство отечественных молодых талантов в области нанотехнологий.

Цель конкурса — выявление и поддержка перспективных молодых ученых России и СНГ в области нанотехнологий, мобилизация талантливой

молодежи на развитие науки и техники в России, а не за рубежом. В конкурсе принимали участие российские школьники, студенты, молодые ученые и специалисты.

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНКУРСА:

Nanotechnology News Network — ведущее информационно-аналитическое агентство России в области нанотехнологий. Компания оказывает инвестиционные, информационно-аналитические и рекламные услуги предприятиям, учреждениям и организациям нанотехнологической промышленности в России и за рубежом.

www.nanonewsnet.ru, www.nanonewsnet.com,
www.nanoshop.ru, www.nanomarket.ru, www.microbot.ru.

Компания POWERCOM — это 63 сервисных центра в 54 городах России, пять современных заводов на Тайване, в Китае, в США и Германии, продажа более чем в 80 странах источников бесперебойного питания мощностью до 120 кВА. В 2005 году — мощностью до 400 кВА с возможностью параллельной работы до 3,2 МВА. www.pcm.ru

Молодежное Научное Общество объединяет более 500 молодых ученых, аспирантов и студентов. Его деятельность направлена на обеспечение устойчивого развития РФ, решение ее актуальных научно-технических проблем, восстановление преемственности в науке и образовании, подготовку кадров для развития в России критических технологий. www.mno.ru

Концерн "Наноиндустрия" — группа научных и опытно-промышленных предприятий, занятых исследованиями и разработками в сфере нанотехнологий. Цель Концерна — создание основ для развития в России принципиально новой отрасли промышленности — наноиндустрии. www.nanotech.ru

"Наука и жизнь" — ежемесячный научно-популярный журнал, на страницах которого с 1890 года академики и нобелевские лауреаты наглядно и достоверно рассказывают широкому кругу читателей о новейших достижениях науки. www.nauka-i-zizn.ru

Информационный спонсор конкурса — интернет-портал SuperJob.ru — лидирующий в России Интернет-проект в сфере поиска работы и подбора персонала. Лучшие резюме и вакансии по всем отраслям. www.superjob.ru

6 августа 2005 г. по адресу: Москва, Даев переулок, 20 состоялось награждение победителей. Победителей награждал генеральный директор компании Nanotechnology News Network и председатель Молодежного Научного Общества Александр Оликевич.

Составил Ю. Свидиенко

АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области физики, математики, информатики, механики, химии и биологии и поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) по итогам конкурса 1999 г. Эти отчеты представляют определенный интерес для специалистов в области микро- и наносистемной техники. Общий список работ опубликован в "Информационном бюллетене РФФИ", № 7, 1999 г. (<http://www.rfbr.ru>).

Исследование зарядового состояния микроступеней и особенностей формирования на вицинальных поверхностях кластерных структур

Номер проекта: 99-02-17795

Год представления отчета: 2002

Проведено исследование деформационного потенциала на краях наноступеней вицинальных граней и его изменения в зависимости от особенностей образования поверхности: в результате скола, химической и электрохимической полировок, теплового отжига. Подтверждено наличие небольшой асимметрии в поведении потенциала, которая зависит от угла отклонения поверхности от сингулярных граней. Показано, что несимметричное изменение потенциала на краях наноступеней принципиально влияет на характер процессов направленного массопереноса на поверхности кристаллов. По эмиссионным исследованиям установлено асимметричное изменение концентрации адатомов на террасах ступеней и асимметричное развитие эшелонов ступеней при электромиграции атомов. Развита анизотропно-диффузионная модель самоорганизации поверхности кристаллов в поле внешних сил и проведена экспериментальная проверка справедливости модели на гранях разной кристаллографической ориентации вольфрама и кремния.

В рамках диффузионной модели рассмотрено поведение эпитаксиальной пленки германия на поверхности кремния. Показано, что структуру с квантовыми точками в системе кластеры германия на поверхности кремния можно сформировать при дополнительном воздействии на систему. Дополнительное воздействие состоит в использовании электромиграции адсорбированных адатомов, во-первых, для формирования структурированной поверхности в виде эшелонов наноступеней и, во-вторых, увеличения эффекта адсорбции атомов германия на краях наноступеней. В результате получены кластеры германия с высокими морфологическими свойствами: размерами 10–20 нм, рас-

положением строго вдоль фронта наноступеней $\langle 110 \rangle$, плотностью до 10^{11} (10 в одиннадцатой степени) островков на 1 см^2 . Проводятся исследования электрофизических и оптических характеристик полученных структур.

Рязанская государственная радиотехническая академия

Нелинейные магнитооптические свойства магнитных сверхрешеток и ультратонких пленок

Номер проекта: 99-02-17830

Год представления отчета: 2002

Рассмотрена задача о состоянии поляризации волны на второй оптической гармонике при отражении от полубесконечной оптически изотропной магнитной среды для трех характерных направлений однородной намагниченности, соответствующих линейным магнитооптическим эффектам Керра. С помощью метода тензорных функций Грина получены выражения для комплексных амплитуд поля волны в случаях падения на среду s -, p -поляризованных волн, а также их плоскополяризованной суперпозиции, через которые определяются нелинейные эффекты Керра: полярный, меридиональный и экваториальный. Приведены полученные в результате численного эксперимента зависимости этих эффектов от угла падения индуцирующей волны. Найдены аналитические формулы для них при малых углах падения. Проведен сравнительный анализ линейных и нелинейных эффектов Керра. Рассмотрено одно из возможных применений нелинейных эффектов Керра — исследование нанообъектов, таких как магнитные вихри (линии Блоха). На основе численного решения уравнений микромагнетизма проанализированы магнитные конфигурации в области магнитного наноконтакта в случае объемных стержней и пленочных структур в зависимости от магнитных и геометрических факторов. Выяснены условия возникновения антипараллельных ориентаций соседних спинов и

доменной границы внутри наноконтакта. Исследованы спин-переориентационные переходы и нелинейные динамические процессы в магнитных однослойных и трехслойных структурах с учетом кубической магнитной анизотропии слоев и квадратичного и биквадратного межслойного обмена и построены их магнитные фазовые диаграммы. Проведен теоретический анализ проблем визуализации распределения намагниченности в наноструктурах методом сканирующей оптической микроскопии ближнего поля. Рассмотрено влияние граничных условий на формирование ближнего поля. Рассмотрены Т-нечетные, т. е. изменяющие знак на обратный при обращении времени, оптические эффекты в антиферромагнитных кристаллах, магнитная структура которых допускает существование тороидного момента, изменяющего знак при отражении времени и инверсии пространства.

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН

Оптическая спектроскопия нанокристаллических оксидных диэлектриков, активированных ионами редких земель и переходных металлов

Номер проекта: 99-02-18279

Год представления отчета: 2002

С помощью золь-гель технологии были впервые получены образцы нанокристаллического (5 нм) кубического $Y_2O_3:Eu_{3+}$, проведено их спектроскопическое исследование. Для получения экспериментальных данных о многофононной релаксации электронных возбуждений примесных центров в нанокристаллах проведены измерения времени жизни возбужденного метастабильного состояния ионов Mn_{4+} в нанокристаллическом золь-гель $?-Al_2O_3:Mn_{4+}$ в области температур 77–600 К. В нанокристаллических образцах $?-Al_2O_3:Mn_{4+}$ наблюдалось значительно более плавное по сравнению с монокристаллами сокращение времени жизни с температурой. Это может быть объяснено модификацией колебательного спектра нанокристаллов, обусловленной пространственным ограничением. Для получения данных об особенностях электрон-фононного взаимодействия в полученном с помощью золь-гель технологии нанокристаллическом $Y_2O_3:Eu_{3+}$ методом выжигания спектральных провалов были проведены исследования температурной зависимости однородной ширины спектральных линий. Обнаруженная специфика температурной зависимости однородной ширины спектральных линий в золь-гель $Y_2O_3:Eu_{3+}$ объяснена повышенной ролью поверхности и связанных с неупорядоченностью двухуровневых систем на по-

верхности. С помощью золь-гель технологии были впервые получены образцы нанокристаллического (5 нм) $MgO:Cr_{3+}$. Детально исследованы спектры флуоресценции ионов Cr_{3+} . Проведены измерения радиационных времен жизни возбужденных состояний примесных Cr_{3+} центров различной симметрии, которые показали существенное увеличение времени жизни в нанокристаллических образцах по сравнению с монокристаллами. Эффект объяснен модификацией эффективного показателя преломления порошкообразной среды. Исследована вибронная структура в спектрах флуоресценции ионов Cr_{3+} в нанокристаллах. Получены образцы, представляющие собой активированные ионами Cr_{3+} сегнетоэлектрические нанокристаллы гептагерманата лития $Li_2Ge_7O_{15}$, внедренные в оксидную литий-германатную стекольную матрицу. Изготовлены образцы, содержащие нанокристаллы различных размеров вплоть до нескольких постоянных решетки. Показано, что спектроскопия примесных центров позволяет с высокой чувствительностью определять фазовый состав образцов. В нанокристаллах гептагерманата лития $Li_2Ge_7O_{15}$ с помощью флуоресцентной спектроскопии примесных ионов Cr_{3+} в области сегнетоэлектрического фазового перехода установлено, что температура фазового перехода слабо зависит от размера нанокристаллов вплоть до 5 нм. В нанокристаллических образцах наблюдалось размытие фазового перехода, обусловленное дисперсией наночастиц по размеру и взаимодействием с разупорядоченной стеклообразной матрицей.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН

Получение, исследование структуры и свойств металлических наноламинатов

Номер проекта: 99-02-17411

Год представления отчета: 2001

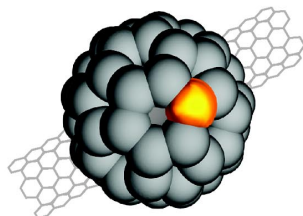
Проведены эксперименты по получению, исследованию структуры и механических свойств многослойных композитов, состоящих из чередующихся слоев Fe—Fe, Cu—Ni, Cu—Nb и Cu—Fe. Композиты получали путем проведения последовательности операций, составляющих технологический цикл: сборка пакета из определенного числа слоев, прокатка пакета в вакууме при температуре 750–800 °С, холодная прокатка на воздухе. Структуру композитов на всех этапах исследовали с помощью световой и электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа. В процессе холодной прокатки и последующего отжига при температурах 400–1000 °С изучали кристаллографическую текстуру и измеряли твердость образцов.

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

SPECIALIZED EXHIBITION OF NANOTECHNOLOGY AND MATERIALS

5-7 декабря 2005 года

ТЕМАТИЧЕСКИЕ РАЗДЕЛЫ:



NTMEX - 2005

Москва, Новый Арбат, 36
здание Правительства Москвы

ОРГАНИЗАТОРЫ

Департамент науки и промышленной
политики города Москвы
Московский комитет по науке
и технологиям

УСТРОИТЕЛЬ

ООО "Компания МКМ ПРОФ"

ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

Производство порошков;
Производство пленок и нанесение покрытий;
Производство объемных наноструктурных материалов;
Технологии производства микросхем и их компонентов
на основе наноматериалов и нанотехнологий;
Применение наноматериалов и нанотехнологий в
контрольно-измерительной и испытательной
аппаратуре и технике

МОДУЛИ И ОРИГИНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Микроробототехника;
Датчики;
Микромеханика;
Волоконная оптика;
Интегральная оптика;
Лазерная техника;
Микроструйная техника;
Микропозиционеры и
микроманипуляторы;
Другие микромеханические
компоненты;
Элементы конструкции

НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ И МИКРОСИСТЕМ

Полимерные материалы;
Функциональная керамика;
Наноструктурные пленки

ДИРЕКЦИЯ ВЫСТАВКИ:

ООО "Компания МКМ ПРОФ"
107140, г. Москва, ул. В. Красносельская, д.2/1, стр.1
Тел./факс: (095) 502-19-38, 775-17-20, 502-19-37
E-mail: mkmprof@mail.ru www.mkmexpo.ru

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Физика и химия процессов нанотехнологий;
Компоненты нанотехнологий;
Классификация по типу (порошки, пленки,
покрытия, объемные наноструктурные материалы);
Основные служебные характеристики
наноматериалов и их преимущества;
Сферы использования наноматериалов и
нанотехнологий

УСЛУГИ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Консультационные услуги;
Передача технологий;
Инновационное применение нанотехнологий;
Специальная литература в области
наноматериалов и нанотехнологий

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТЯХ ГОРОДСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Здравоохранение;
Правопорядок и безопасность;
Строительство и строительная
индустрия;
Топливо-энергетическое хозяйство;
Охрана окружающей среды;
Транспорт;

Московский комитет по науке и технологиям
121069, г. Москва, Борисоглебский пер., д.6, стр.3
Тел.: (095) 202-76-91, 201-23-86;
Факс: (095) 201-30-95 e-mail: pas@mknt.ru

Дж. Фрайден. Современные датчики. Справочник. — М.: Техносфера, 2004.

Справочник по современным датчикам можно назвать настольной книгой исследователя в любой области естествознания, поскольку в нем изложены физические принципы, методы разработки и варианты практического использования широкого спектра датчиков в самых разнообразных областях применений. Книга издана на английском языке уже третий раз, и это не случайно, поскольку любая современная система измерений не обходится без применения датчиков, которые являются "переводчиками" окружающей аналоговой природы на язык цифровой техники, т. е. можно сказать, что датчики являются "глазами, ушами и носами" кремниевых кристаллов. Книга разбита по главам в соответствии с предназначением той или иной группы датчиков: такие названия, как датчики температуры, датчики давления и т. д. говорят сами за себя. Такая организация справочника делает его очень удобным для чтения. Последнее третье издание дополнено описанием датчиков, реализованных по самым современным технологиям. Речь идет об электромеханических микродатчиках (MEMS) и об электрооптомеханических микросистемах (MEOMS), без которых был бы невозможен такой резкий прогресс в областях беспроводных систем телекоммуникации и отдельных областях медицины и техники, наблюдаемый в последние годы.

Автор книги — президент Advanced Monitors Corp., производителя медицинских датчиков и средств мо-

ПРЕДСТАВЛЯЕМ КНИГИ

издательства "Техносфера"

<http://www.technosphere.ru>

нитинга, имеет ученую степень доктора физических наук в области медицинской электроники, а также свыше 30 патентов. Все это позволило ему простым языком (Jacob Fraden придерживается принципа Эйнштейна, что физику надо объяснять так, чтобы она стала понятной даже официанткам) изложить достаточно сложный материал, нисколько не жертвуя его глубиной.

Книга является очень хорошим справочным пособием для студентов, исследователей, проектировщиков датчиков и специалистов, разрабатывающих измерительные системы. Последовательность, логичность, актуальность, доступность и разнообразие рассматриваемых датчиков — все это достоинства данной книги, которая может быть положена в основу учебных курсов по соответствующим специальностям.

Б. Эггинс. Химические и биологические сенсоры. — М.: Техносфера, 2005.

Первое учебное пособие в новой области на стыке аналитической химии, электроники, физики и медицины.

Особенно подробно описаны электрохимические, оптические, гравиметрические, температурные сенсоры, распознавание ионов и молекул, "лаборатории-на-чипе". Для студентов и специалистов в областях медицинских и биотехнологий, пищевой промышленности и контроля окружающей среды, микробиологов, специалистов, разрабатывающих и применяющих микроаналитические системы.

Всероссийская научно-техническая конференция
**"ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ
МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ—2005" (МЭС—2005)**

состоялась

11—14 октября 2005 г. (Московская область, Истринский район)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Стемпковский А. Л. председатель, чл.-
корр. РАН, ИППМ РАН

Рябов Г. Г. заместитель председателя, чл.-
корр. РАН, ИТМиВТ им. С. А. Лебедева

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Норенков И. П. председатель, д.т. н., МГТУ
им. Н. Э. Баумана

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

Борискин В. С.	ИППМ РАН
Гридин В. Н.	д.т. н., ЦИТП РАН
Козлов Ю. Ф.	д.т. н., Минобрнауки России
Мальцев П. П.	д.т. н., СПП РАН
Норенков И. П.	д.т. н., МГТУ им. Н. Э. Баумана
Соколов И. А.	чл.-корр. РАН, ИПИ РАН
Чапкевич А. Л.	д.т. н., ОАО МКНТ
Чаплыгин Ю. А.	чл.-корр. РАН, МГИЭТ(ТУ)
Щелоков А. Н.	к.ф.-м.н., ИППМ РАН

ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА:

Бобков С. Г.	к.т. н., НИИСИ РАН
Корячко В. П.	д.т. н., РГРТА
Курейчик В. М.	д.т. н., ТРТУ
Приходько П. С.	д.т.н, ОАО "НИИМЭ и 3-д "Микрон"
Петричкович Я. Я.	к.т. н., ГУП НПЦ "ЭЛВИС"
Петросяниц К. О.	д.т. н., МГИЭМ(ТУ)
Русаков С. Г.	д.т. н., ИППМ РАН
Скрылев А. С.	д.т. н., ФГУП "Пульсар"
Стенин В. Я.	д.т. н., МИФИ (ТУ)
Сауров А. Н.	к.т. н., ГНЦ РФ ГУ НПК "Технологический Центр" МИЭТ

ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Методы и средства автоматизации проектирования МЭС:

- методы и алгоритмы функционально-логического моделирования;
- методы моделирования электрических характеристик СБИС, методы смешанного и аналогового поведенческого моделирования в схемотехническом проектировании;
- методы и алгоритмы автоматизации топологического проектирования;
- методы приборно-технологического моделирования СБИС;
- методы моделирования межсоединений в СБИС, включая проблемы экстракции и редукции цепей

Опыт разработки МЭС:

- Опыт разработки и методология проектирования цифровых, аналоговых, фоточувствительных и смешанных МЭС и др.

Системы на кристалле и IP-блоки (СНК):

- архитектуры систем, реализуемых в виде СНК;
- средства САПР для СНК и МЭС;
- проблемы включения в СНК компонентов различной физической природы или технологий;
- проблемы использования в СНК продуктов интеллектуальной собственности (IP-блоков).

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА

НА ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ
И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

(С 1999 по 2004 г.
журнал выходил под названием
"Микросистемная техника")

Журнал освещает широкий круг проблем развития, моделирования, проектирования, конструирования, изготовления и применения микро- и наносистемной техники (МНСТ): основы материаловедения и микросистемной технологии; микроэлектромеханические системы (МЭМС, МОЭМС, БиоМЭМС), микроактюаторы, сенсоры и биочипы, молекулярная и биоэлектроника, зондовая микроскопия, рентгеновская оптика, нанотехнологии, наноматериалы, нанофотоника, гетероструктуры и квантовые точки, микромашины, микро- и наносистемы, системы-на-кристалле.

Дальнейшее развитие МНСТ связано с переходом от технологических приемов микроэлектроники к нанотехнологии.

Задачей журнала является освещение современного состояния, перспектив и тенденций развития микро- и наносистемной техники, рассмотрение вопросов разработки и внедрения микро- и наносистем в различные области науки, технологии и производства.

ОСНОВНЫЕ ТЕМАТИЧЕСКИЕ РУБРИКИ ЖУРНАЛА

- Элементы микро- и наносистемной техники
- Материаловедческие и технологические основы МНСТ
- Конструирование и моделирование МНСТ
- Нанотехнологии и зондовая микроскопия
- Молекулярная электроника и биоэлектроника
- Применение МНСТ
- Системы-на-кристалле
- Новости нанотехнологий
- Страничка РФФИ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве
Отделения информационных технологий и вычислительных систем
Российской академии наук.

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России

Главный редактор журнала — д-р техн. наук, профессор П. П. Мальцев

Аннотации статей журнала на русском и английском языках доступны по сети Internet по адресу:
<http://www.microsystems.ru>

Журнал распространяется только по подписке.

Оформить подписку можно в отделениях связи (индекс по каталогу Роспечати **79493**,
по каталогу "Пресса России" **27849**) или непосредственно в редакции.

АДРЕС РЕДАКЦИИ ДЛЯ АВТОРОВ И ПОДПИСЧИКОВ

107076, г. Москва, Стромынский пер., 4

Изд-во "Новые технологии", Редакция журнала "Нано- и микросистемная техника"

Телефоны: (095) 269-55-10; 269-53-97. Факс: (095) 269-55-10

E-mail: microsystems@caravan.ru, it@novtex.ru

<http://www.microsystems.ru> <http://novtex.ru>

CONTENTS

Despotuli A. L., Andreeva A. V., Malsev P. P. Nanoionic Supercapacity with Giant Capacity for NMST 2

Heterostructures of an advanced superionic conductor (ASIC)/electrochemical indifferent electrode (IE) with giant values of electric capacity were created. For the first time it is experimentally shown that the specific capacity (ρ_C) of ASIC/smooth IE heterojunctions with special interface design can considerably exceed $\rho_C \approx 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ at the frequencies $f \gg 10^{-2} - 10^{-1}$ Hz. It is revealed capacitor-like and "battery-like" behavior of the investigated heterostructures. There are observed: (i) the giant capacity $\rho_C \approx 100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ at frequencies $f \approx 2 \cdot 10^5$ Hz, $\rho_C \approx 300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ on $f \approx 10^4$ Hz; (ii) transition from capacitor-like to "battery-like" behavior. The possible application of the created heterostructures for development and manufacture of energy and power microsources for nano(micro)system technology (NMST) and wireless networks (WN) of microsensors and microrobot are considered.

Panfilov Yu. V. Nanostructured Materials and Nanotechnology: State of the Art. Chances and Risks. Part I 13

Analysis of "7th International Conference on Nanostructured Materials" proceeding as well as state of the art in the nanostructured materials and nanotechnology field are carried out. The main attention is paid to chances and risks of activities in the nanostructured materials and nanotechnology fields.

Myatiev A. A., Pomadchik A. I., Kudaev T. M., Prohorenkov D. S., Synthesis of Nanocrystalline Lanthanum Nickelate $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. . 22

The work is dedicated to the topical problem of fabricating lanthanum nickelate nanopowder which is a promising cathode material for high temperature solid oxide fuel cells. The advantages of lanthanum nickelate over cathodic materials on the basis of perovskites $\text{La}_{1-x}\text{S}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{NiO}_3$ are grounded. The advantages are demonstrated by the correlations of such properties as

conductivity, coefficient of oxygen diffusion, coefficient of oxygen exchange, polarization resistance of cathode in pair with stabilized zirconia electrolyte. The results of X-ray phase analysis of powders fabricated by pyrolysis of nickel and lanthanum carboxylates are given. It is shown that the method devised makes possible the fabrication of pure nanopowders of lanthanum nickelate, the grain size being 50 nm at the temperature 1000 °C.

Kozlov Yu. F. Perspectives of Materials for Electronics Development in Russia are Considered. 26

Perspectives of materials for Electronics use, which is the most rapid developed global scientific-technical direction are considered.

Levonyan L. V., Azizyan S. L. The Formation of Phase Contrast in a Three-Block LLL-Interferometer 31

The problem of X-ray diffraction images of a phase object placed in a three-block equal-thickness LLL-interferometer for an incident spherical wave in the case of strongly absorbing blocks is considered. It is shown that the curvature of the wave front essentially affects the X-ray diffraction image even for a high degree of collimation, and it is necessary to take it into account when reconstructing the additional phase contributed by the phase object.

Suris R. A. The Nanotechnologies of Electronics. 35

Perspectives the nanotechnologies of electronics development in Russia.

Chehovoy A. N. Appaise of Nanotechnologies to the Industry . . . 39

Presented the system appaise of nanotechnologies to the industry as a priority line of development of science and engineering.

Zasedatelev A. S. The Biotechnology of Biomicrochips 43

Perspectives the nanotechnologies of biotechnologies and biomicrochips development in Russia.

For foreign subscribers:

Joint-stock company MK-Periodica. E-mail: info@periodicals.ru Tel.: +7(095) 684-5008. Fax: +7(095) 681-3798

The journal bought since november 1999.

Editor-in-Chief Ph. D. Petr P. Maltsev

ISSN 1813-8586.

Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: +7(095) 269-5510.

E-mail: it@novtex.ru; <http://www.microsystems.ru>

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромьинский пер., 4/1. Телефон редакции журнала (095) 269-5510. E-mail: it@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.

Дизайнер Т.Н. Погорелова. Технический редактор И.С. Павлова. Корректор Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 31.08.2005. Подписано в печать 07.10.2005. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 8,01. Заказ 1800. Цена договорная

Отпечатано в Подольской типографии — филиал ОАО "ЧПК", 142110, г. Подольск, ул. Кирова, 15