

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 8 (97) ✧ 2008

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России
и в Российский индекс научного цитирования

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В.

Редакционный совет:

Аристов В. В.

Асеев А. Л.

Гапонов С. В.

Каляев И. А.

Квардаков В. В.

Климов Д. М.

Ковальчук М. В.

Мокеров В. Г.

Нарайкин О. С.

Никитов С. А.

Сауров А. Н.

Сигов А. С.

Чаплыгин Ю. А.

Шевченко В. Я.

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И.

Андреевский Р. А.

Антонов Б. И.

Арсентьева И. С.

Астахов М. В.

Быков В. 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.

Колобов Ю. Р.

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.

Серебряников С. В.

Сухопаров А. И.

Телец В. А.

Тимошенков С. П.

Тодуа П. А.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Безменова М. Ю.

Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство

"Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Вернер В. Д., Мальцев П. П., Резнев А. А., Сауров А. Н., Чаплыгин Ю. А.

Современные тенденции развития микросистемной техники 2

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Тарнавский Г. А. На пути в наноэлектронику: возможные точки роста. 7

Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Кривченко В. А., Пашенко П. В., Суетин Н. В.,

Тимофеев М. А. Наноструктурированные пленки ZnO в зеркалах и датчиках УФ

излучения 9

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Белоус А. И., Емельянов В. А., Дрозд С. Е., Коннов Е. В., Мухуров Н. И.,

Плебанович В. А. Схемотехническое конструирование БИС преобразователя

емкость—напряжение для микроэлектромеханических датчиков. 15

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Яштулов Н. А., Гаврин С. С., Лабунов В. А., Ревина А. А. Пористый кремний

как каталитическая наноматрица для микромощных источников тока 20

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Сигов А. С., Вербицкий С. С., Емохонов В. Н., Шиляев А. А. К вопросу о

пределных характеристиках тепловых приемников электромагнитного

излучения 24

Вавилов В. Д., Глазков О. Н. Исследование стохастической погрешности

микросистемного акселерометра 27

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

Ануфриенко В. Б., Михайлова А. М., Палагушкин А. Н., Сергеев А. П.,

Сигейкин Г. И., Сомов И. Е., Чернов В. А. Использование сверхмногослойных

наноструктур для прямого преобразования ядерной энергии в электрическую 30

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Клещева С. М., Сергеева Н. С., Свиридова И. К.,

Кирсанова В. А., Ахмедова С. А., Урусов В. С., Шванская Л. В. Использование

упорядоченных упаковок наносфер SiO₂ для создания биосовместимых

наноматериалов 38

Трашин С. А., Вагин М. Ю., Карпачева Г. П., Озкан С. Ж., Карякин А. А.

Новый метод электрохимической регистрации белков и нуклеиновых кислот 49

Contents 55

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

ПОДПИСКА:

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

Адрес для переписки:
e-mail: nmst@novtex.ru

УДК 621.3

В. Д. Вернер, д-р физ.-мат. наук, проф.,
П. П. Мальцев, д-р техн. наук, проф.,
А. А. Резнев, **А. Н. Сауров**, чл.-корр. РАН,
Ю. А. Чаплыгин*, чл.-корр. РАН,
НПК "Технологический центр" МИЭТ,
*МИЭТ

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

Рассмотрены основные изменения и тенденции развития микросистемной техники к началу 2008 г. Отмечено существенное повышение роли электронной составляющей конструкции МЭМС вследствие введения систем самотестирования и развития интерфейсных устройств беспроводной связи. Тенденция постоянного снижения цены вызывает поиск новых областей применения МЭМС (бытовая техника), новых материалов (полимеров) и новых технологических решений. Производство МЭМС по-прежнему на 80 % основано на микрообработке кремния, в связи с этим освоены технологии корпусирования на пластине и 3D-сборка, крупные фирмы переводят свое производство на пластины 200 мм. Рассмотрены положительные и негативные аспекты рассмотренных тенденций.

Ключевые слова: микросистемная техника, МЭМС, рынок МСТ, кремниевая технология, темп развития.

Современные тенденции развития микросистемной техники (МСТ) как и раньше определяются возможностью эффективно решать главные проблемы и запросы отраслей — производителей основных технических средств современной цивилизации. Обычно указывают 7—8 направлений областей применения МСТ (МЭМС): автомобильная техника, аэрокосмическая техника, бытовая техника, средства обеспечения безопасности, промышленные системы, медицинская техника, вычислительная техника, техника телекоммуникаций. Определенным ориентиром для изготовителей МСТ (МЭМС) при этом служат темп развития МСТ (МЭМС) и объем рынка по данному направлению. Информацией для выбора служат различные аналитические обзоры. Однако выбор базы статистики у них различен, поэтому цифровые

оценки могут существенно различаться, и реальное значение имеет только качественная оценка. Например, приводятся такие цифры по росту МСТ на период 2007—2012 г.: медицинская техника — 18 %, бытовая техника — 11 % и телекоммуникации — 40 %. Ясно, что с этой точки зрения телекоммуникации имеют преимущество. Вместе с тем, в 2006 г. из общего объема продаж 7,65 млрд. долл. США [1] объемы продаж были распределены так: инъекционные головки — 30 %; датчики давления и потока — 20 %; инерциальные датчики — 16 %; МОЭМС — 13 %; био МЭМС — 7 %; РЧ МЭМС — 4 %; МЭМС для контактирующих устройств — 4 %; ИК-сенсоры — 3 %; МЭМС-микрофоны — 1 %; остальное — 2 %. Сектора рынка с большим объемом продаж в значительной мере монополизированы, поэтому ре-

альный интерес для развивающихся фирм представляют сектора с долей менее 10 %: биоМЭМС, РЧ МЭМС, МЭМС-микрофоны и др. Совпадение этих секторов с направлениями, развивающимися наибольшими темпами, позволяет сформулировать их рост как тенденцию современного развития МСТ.

Следует отметить еще одно обстоятельство: 70—80 % рынка МЭМС практически поделено между ведущими 30 фирмами. Выбирая свою нишу, новый производитель должен четко представлять, с кем он будет конкурировать. При этом следует учитывать постоянный прессинг цен. Это можно проиллюстрировать на примере МЭМС-датчиков и актюаторов, которые составляют 80 % рынка этих наименований. Число кристаллов этой продукции в период 2003—2007 гг. росло с годовым темпом 27 % (1,3 млрд. шт. 2003 г. и 4,3 млрд. шт. в 2007 г.). В период 2007—2012 гг. ожидается прирост на 23 %, т. е. до 12,1 млрд. шт. Вместе с тем, объем продаж ожидается растущим с меньшим темпом 19 % [2], до 12,1 млрд. долл. США. Еще раз обращаем внимание на произвольность выбора базы статистики и на реальность только качественных оценок. Вместе с тем достаточно высокие темпы развития МСТ остаются непреложным фактом, а новой тенденцией следует назвать существенный прессинг цен и, соответственно, рост конкуренции на рынке изделий МСТ.

В последнее время расширение функциональных возможностей бытовой техники стало стимулом более широкого применения в ней микроэлектромеханических систем (МЭМС). В качестве примера можно привести сотовый телефон, который постоянно дополняется новыми функциями: фото-

аппарат, определение координат (GPS), доступ к сетевым структурам и т. д. Нужно обеспечить не только сами новые функции, но и контроль за их выполнением, например, стабилизация изображения фотоаппарата или предотвращение повреждений от случайного удара или падения и т. п. В определенной мере это можно назвать МЭМС-системой безопасности телефона или носимого компьютера. В еще большей степени проблема обеспечения безопасности с помощью средств микросистемной техники касается автотранспорта. Системы активной и пассивной безопасности пассажира и автомобиля практически всегда включают МЭМС-устройства. В автомобилях высокого класса число их типов достигает 100 наименований. В качестве примера приведем последнее требование обеспечения контроля давления в автошинах. Простое умножение числа выпускаемых автомашин (50—60 млн шт./год) на 4 дает представление о потребностях в МЭМС. Революционное значение микросистемы (МС) могут сыграть в обеспечении контроля уровня поддержания жизнедеятельности самого человека. С помощью МСТ может быть решена основная проблема — постоянный контроль психофизического состояния человека и его коррекция за счет индивидуальных носимых или имплантированных МС. Аналогичным образом контроль за состоянием среды обитания человека также может осуществляться в значительной мере за счет МСТ. В последнее время существенное значение приобретают различные МС безопасности и системы предупреждения и предотвращения террористических угроз. С помощью новых типов МСТ совершенно по-новому решаются проблемы контроля состояния промышленных систем, зданий и сооружений. Практически эта форма инженерной деятельности стала возможной именно благодаря МСТ.

Преимущества МСТ, обеспечивающие ей все большее применение, базируются на трех основных тенденциях ее развития: дальнейшей миниатюризации, уменьшении энергопотребления на

функцию и увеличении числа самих функций. Дальнейшая миниатюризация МСТ в основном связана с возможностью использования в ее конструкциях элементов, созданных на основе нанотехнологий. Хотя тенденция применения нанотехнологий в технике является общей, именно микросистемная техника наиболее подготовлена к восприятию средств нанотехнологии с учетом близости размерных факторов микро- и нанообъектов. По этой причине МСТ считают естественным мостом между нано- и макрообъектами. Примерами использования нанотехнологий могут служить датчики физических и химических величин, в которых эффективность чувствительного элемента повышается за счет использования нанозементов (например, углеродных нанотрубок) или наноструктурированных материалов (включая нанопорошки и нанопоры). Поэтому можно считать включение нанокомпонентов в конструкции МС одной из важнейших тенденций современного развития МСТ.

МС обычно разделяют на встроенные и автономные. Пока наибольшее распространение имеют встроенные МС. Однако сами системы верхнего уровня, в которые встраиваются МС, часто являются автономными. В качестве примера приведем тот же сотовый телефон. Это накладывает ограничения на размеры и энергопотребление компонентов МС. В целом можно говорить о тенденции роста автономных МС. Она еще более увеличивается за счет развития сетевых беспроводных МС. В них МС является автономной структурой по задачам и энергообеспечению, но служит элементом распределенной сети с общим целевым назначением, например, известная "умная" пыль. Рост доли беспроводных МС является несомненной тенденцией современного этапа развития МСТ.

Беспроводная связь может быть осуществлена по разным каналам, наибольшее распространение получили разночастотные каналы разных частотных диапазонов. Одинаковые принципы передачи информации для датчиковых беспроводных систем (БПС) и сис-

тем радиоидентификации (RFIT) позволяют организовать на их основе так называемую "всепроницающую" датчиковую систему (*Ubiquitous sensor networks* [3]).

Сетевые МСТ — только часть систем БПС на базе радиоканалов. Вопросы надежности передачи информации в условиях интерференционных помех от других радиоисточников близкого диапазона играют существенную роль в разработке РЧ приемников и передатчиков, особенно в условиях большой концентрации радиоисточников на площади, где расположена сеть. Приемопередающие устройства должны адаптироваться к окружающей обстановке (*cognitive radio network*), для этого они должны обладать определенным интеллектом, заложенным в программном микропроцессоре (*software defined radio platforms*). Существенную проблему такого интеллектуального радио — необходимость точного выделения каналов и переключения между ними — оказалось возможным решить с помощью РЧ МЭМС-ключей и фильтров/генераторов. Явный прогресс РЧ МЭМС в последнее время можно считать еще одной тенденцией современного развития МЭМС. В качестве примера можно привести агрессивную политику молодых американских фирм [4, 5], направленную на частичную замену пьезокварцевых осцилляторов на МЭМС-устройства с ориентацией на миллиардный рынок. Не уступая по техническим параметрам предшественникам, они должны быть существенно дешевле. В определенной мере прогресс РЧ МЭМС связан с тенденцией все более широкого проникновения МЭМС-изделий на рынок бытовой техники (сотовые телефоны, игровые системы). Во всех этих случаях характерным является использование интегрированных МЭМС-устройств. Например, в одном корпусе могут быть (в том или ином составе) датчик температуры, датчик давления, одноканальные микроакселерометры, микрогирометры и т. д. Интеграция компонентов требует расширения их электронной составляющей (ИС-составляющей [6]). Она долж-

на обеспечить обработку сигнала ЧЭ (кондиционирование, коррекция, преобразование АЦП (ЦАП), усиление, формирование нужного интерфейса, самотестирование/самовосстановление, обработка полученной информации, выработка алгоритмов работы, формирование и передача информации внешнему потребителю, включая сети). Большой перечень состава ИС-составляющей МЭМС позволяет сформулировать ее возрастающую роль и роль поддерживающего программного обеспечения как еще одну новую тенденцию развития МЭМС и МСТ в настоящее время.

При решении проблем оптимизации ИС-составляющей по размерам и энергопотреблению многие из них решаются более просто при совместимости технологий изготовления компонентов МЭМС с КМОП-технологией ИС [6]. Однако общее возрастание числа потребителей в составе МЭМС-конструкции требует самостоятельной оптимизации выбора источников энергии. В качестве примера приведем распределение энергетических потребностей между компонентами интегрального датчика (см. таблицу [7]).

В разработке ИМЕС [14] для беспроводного датчика содержания кислорода в крови источником энергии служил термогенератор, содержащий 5000 микротермопар и развивающий суммарную мощность порядка 100 мкВт при градиенте температур 14 °С. При суммарном потреблении около 89 мкВт большая часть энергии использовалась сигнальным процессором и системой оптического чувствительного элемента (~80 %). Для передачи сигнала по БПС по-

треблялось только 5 % энергии. Этот пример показывает, что, в принципе, БПС-датчик может работать в диапазоне десятков микроватт.

В общем, проблема выбора источника энергии для автономных миниатюрных устройств (например того же мобильного телефона) решается одинаково. Выбирается основной источник энергии, дополненный устройствами восполнения (энергосбережения) и накопления энергии. Все они основаны на преобразовании какого-либо вида энергии (механической, химической, электромагнитной, тепловой, ядерной и др.) в электрическую. Каждый из источников может служить основным или дополнительным. Выбор основывается на сопоставлении удельной энергии и удельной мощности источника, приведенной к единице массы, объема или площади источника. В качестве основного источника чаще всего в настоящее время используются ионно-литиевые перезаряжаемые батареи, т. е. химические элементы. В последнее время начинают использоваться и другие химические источники энергии, например топливные элементы. Их преимущество видят в более длительной работе по сравнению с батареями и возможности использования в качестве энергоносителей доступных, недорогих и экологически чистых (углеводороды, H_2 , H_2O и т. д.). С точки зрения долговечности их превосходят ядерные источники (при обеспечении радиоактивной безопасности), но их использование практически ограничивается устройствами, применяемыми для специальных и экстремальных условий эксплуатации. Такие источники, как фотовольтаические, вибрационные,

термоэлектрические на первый взгляд имеют большое преимущество "даровой" исходной энергии. Однако, во-первых, ввиду высокой стоимости устройств преобразования реальная цена 1 Вт электроэнергии может быть дорогой (например, для современныхoltaических источников). Во-вторых, существуют ограничения на параметры источников энергии. Например, для вибрационных источников узким местом является равенство частоты вибрации и собственной частоты механического элемента вибрационного источника электроэнергии. Для термоэлектрических преобразователей важен градиент температур. В реальных случаях он лежит на уровне нескольких единиц или десятков градусов. Поэтому источники подобного рода чаще используются как дополнительные. В условиях эксплуатации может быть важна не запасенная энергия, а удельная мощность источника. В связи с этим эффективным можно считать комплексный источник: основной источник, источник восполнения и сбережения энергии и собственно накопитель энергии. Функциональные особенности такого рода источников были продемонстрированы [8] на примере комплексного источника из батареи, топливного элемента и конденсатора. Их совокупность обеспечивает работу МЭМС в разных режимах энергопотребления. Использование комплексных источников питания можно рассматривать как еще одну тенденцию современного развития МЭМС.

Решение проблемы автономного источника энергии послужило мощным импульсом развития биомедицинских МЭМС индивидуального использования. Рассматривая тенденции современного развития МЭМС, следует отметить быстрый прогресс, в том числе этих МЭМС. От общей идеи возможности использования МЭМС в медицинских контрольных, аналитических и терапевтических устройствах в последние годы удалось перейти к использованию систем анализа по конкретным заболеваниям (туберкулез, рак и т. д.) и развитию методов доставки терапев-

Потребление энергии в компонентах сенсорной беспроводной микросистемы

Компонент	Потенциал, В	Ток, мкА	Время работы, с	Энергия, мДж
Сенсор и цепи питания	5	175	1,2	1,05
Аналоговые цепи	3	250	1,2	0,90
Микроконтроллер в режиме ожидания	3	30	1,0	0,09
Микроконтроллер в рабочем режиме	3	$8 \cdot 10^3$	0,5	12,0
Радио	3	20	0,1	6,0
Общее				20,06

тических средств для лечения конкретного органа. При этом оказалось, что традиционные МЭМС, изготовленные методами микрообработки кремния, часто не являются оптимальными. Лучшие решения стали возможными на базе использования полимеров. Электронные устройства на базе полимеров (политроника) имеют ряд преимуществ [9]. Гибкость и пластичность полимера позволяет использовать для изготовления изделий такие высокопроизводительные операции, как штамповка и прокат. Развитая номенклатура полимеров позволяет получить материалы со свойствами металла, полупроводника и диэлектрика. И хотя их электрофизические свойства могут уступать, например, кремнию или меди, существует достаточно широкий класс изделий, для которых диапазон этих свойств вполне приемлем. Перечень, дополненный списком полимеров, которые могут стать источниками электрической энергии, полученной по разным принципам преобразования, может служить основой для создания широкой номенклатуры полимерных МЭМС. Они могут иметь совершенно новые характеристики, например гибкость, а главное, они могут быть существенно дешевле своих аналогов на базе кристаллических материалов. В определенной мере с полимерными материалами стыкуется так называемый "умный" текстиль. Это материал, в который могут быть включены различные гибкие компоненты электроники и МСТ. В результате одежда человека становится информационным центром, который, с одной стороны, контролирует его психо-физическое состояние, а с другой стороны, обеспечивает его потребности в коммуникационных связях. Суммируя, отметим, что развитие полимерных МЭМС является новой современной тенденцией развития МЭМС.

Применение полимеров МЭМС вносит вклад и в саму технологию МЭМС. Пластичность и электрофизические свойства полимеров позволяют более дешевым способом решать проблемы сборки и

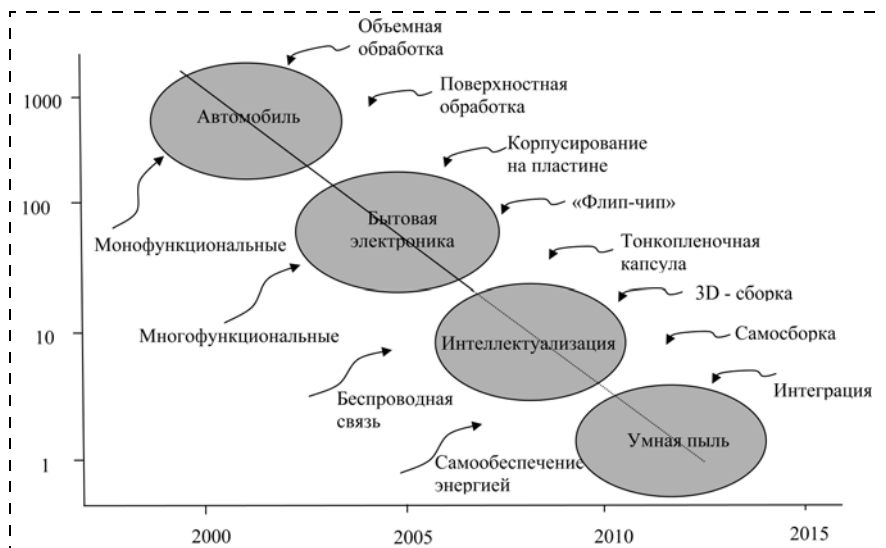
корпусирования МЭМС, включая 3D-сборку.

Следует отметить, что в классическом варианте кремниевых МЭМС именно сборка и корпусирование вносят до 90 % в себестоимость изделия. Известный вариант системы-на-кристалле (СНК) имеет преимущества только при крупносерийном производстве и поэтому был воспринят микроэлектроникой. Для серийного производства меньшего объема более оптимальными являются современные варианты гибридной сборки: этажерочные 3D-конструкции, системы в корпусе, системы корпус на корпусе и т. д. Отличия серийного производства МЭМС от производства ИС стали причиной создания специфических МЭМС-кремниевых технологий. Прежде всего, это высокоаспектное травление, включающее возможность образования сквозных отверстий в полупроводниковой пластине для создания контактов между пластинами с различными изделиями на каждой пластине и образования 3D-структуры изделия. Другим, не менее важным процессом, стало корпусирование на пластине. В этом случае МЭМС-конструкции формируются в полости на пластине и после соединения двух пластин оказываются в изолированном объеме. Разделение на кристаллы в этом случае происходит после, а не до стандартного процесса корпусирования. Условия процесса соединения пластин позволяют автоматически регулировать остаточное давление в полости, содержащей МЭМС-конструкцию. Это важно, например, для осцилляторных структур. Объемы, внутри которых расположены функциональные элементы, могут быть созданы также за счет технологии толсто пленочных эпитаксиальных структур, которые будут выполнять роль второй покрывающей пластины кремния. Эффективность этих технологических процессов МЭМС привела к тому, что микроэлектроника, которая первоначально служила донором идей технологических процессов МЭМС, сама стала использовать технологии МЭМС. Создание собственных важнейших технологий МЭМС следует

считать хотя и уже не новой, но важной тенденцией современного этапа развития МЭМС.

Как и для других современных высокотехнологических изделий, для МЭМС определяющим фактором рыночного успеха является отношение "цена/качество". Если качество зависит от уровня разработки изделия, то его цена определяется технологией массового производства. Критерием эффективности производства МЭМС по технологии кремниевой микрообработки, служит коэффициент выхода годных кристаллов с пластины. Рост размера кристалла вследствие роста функциональной сложности ИС или МЭМС требует увеличения диаметра пластины. В микроэлектронике это означает переход к пластинам 300 мм и в дальнейшем к 450 мм-пластинам, а для МЭМС — к 200 мм-пластинам. В работе [10] это было отмечено в форме тезиса "2008 г. — год 200-мм пластин для МЭМС". Развитие производства МЭМС на 200-миллиметровых пластинах может идти по двум направлениям: создание специального производства МЭМС на 200 мм-пластинах и перепрофилирование производства ИС на 200 мм-пластинах на производство МЭМС. Ограничением первого пути служит стоимость организации такого производства (150—200 млн долл. США). Ограничением второго пути служит уже ясное отсутствие однотипности технологий (и следовательно, оборудования) ИС и МЭМС. И, наконец, серийность изделий микроэлектроники и МЭМС может существенно различаться. Современное оборудование позволяет выпускать десятки и сотни тысяч МЭМС изделий в неделю, но потребность в них может быть гораздо меньше. Например, можно развить производство до 100 тыс. кристаллов в неделю, но если только половину из них можно реализовать, то в этом случае переход к массовому производству на пластинах 200 мм вряд ли оправдан.

Переход на пластины диаметром 200 мм диктуется, прежде всего, снижением цены кристалла. Этот переход имеет не только плюс, но и возможные минусы.



Дорожная карта изменения размеров МЭМС-акселерометров [15]

Специализированное на МЭМС новое производство на пластинах 200 мм дорого. Поэтому оно часто дополняется другим, например, производством полужаказных ИС (БОШ). Использование существующего производства ИС для производства МЭМС требует изменения методов проектирования, дополнительного оборудования и взаимной притирки. Например, фирма *Wi Spry* потратила 2 года на взаимодействие с фирмой *Jazz Semiconductor* для внедрения своих РЧ МЭМС в их производство [11].

В любом случае процесс взаимного проникновения фирм-производителей МЭМС и ИС упрощается, если у них уже сформировался общий круг потребителей и поставщиков. Скептики считают, что вообще нет необходимости добиваться размещения на одной и той же пластине 200 мм с литографическими нормами 0,25 и 0,18 мкм ИС и МЭМС-компонентов. Лучше их разъединить — это проще и дешевле.

Тенденция насыщения рынка ставит свои условия ограничения производства. Например, наблюдается, с одной стороны, рост числа фирм, производящих МЭМС-микрофоны для мобильных телефонов, а с другой стороны, темп роста объема рынка самих телефонов в последнее время стал уменьшаться. При прессинге цен определенные преимущества

будут иметь крупные производители. В производстве МЭМС уже выделилась группа — 30 крупных фирм производителей МЭМС, которые в значительной мере закрывают спектр изделий МЭМС [10]. Для молодых фирм, уже имеющих рыночный продукт, выходом становится вступление в альянс с одним или несколькими предприятиями из 30 корифеев производства МЭМС. Для начинающих фирм, разрабатывающих новые МЭМС, шансом может быть контакт с сетью производственных услуг. Например, такие услуги оказывает известная европейская система *Europactice* [13]. Более жесткую градацию по возможностям проникновения на рынок для производителей МЭМС, которая становится аналогичной ситуации на рынке ИС, можно также назвать новой тенденцией развития МЭМС.

В заключение отметим, что рассмотренные тенденции позволяют сформулировать общие черты современного изделия МСТ (например, МЭМС), способного конкурировать на рынке. Их широкий перечень позволяет выбрать нишевые продукты, которые учитывают хотя бы часть этих тенденций и могут быть реализованы при выбранном производстве. В качестве примера на рисунке приведен генезис развития акселерометров [15]. Цена продук-

та, включая его себестоимость, позволяет корректировать этот выбор в зависимости от областей применения изделий МСТ. Сохранение кремниевой микрообработки в качестве ведущей технологии МСТ позволяет предположить, что основные тенденции развития микроэлектроники с некоторым запаздыванием будут проявляться в развитии МСТ.

Список литературы

1. **Taking the pulse of MEMS industry** // Think small: April 2007 // www.wtc-consult.de
2. **Johnson R. C.** MEMS set to consumer fancy // www.eetasia.com/ARTP_8800497806_590626HTM
3. **Harrop P., Das R.** Active RFID and Sensor Networks 2007—2017 // www.idtechex.com/products/en/view.asp?publicationid=ib6
4. **Discera.** www.discera.com
5. **Si Time.** www.sitime.com
6. **Амеличев В. В., Вернер В. Д., Ильков А. В., Сауров А. Н.** Совместимость технологии микросистемной техники с технологией микроэлектроники // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 1. С. 10—14.
7. **Parker J.** Perpetum Vibration Energy Harvester — Powered Wireless Condition Monitoring Application Note // Perpetum Ltd. 2007. AN001. Issue 1.0—9th. April. 2007. P. 1—6.
8. **Rincon-Mora G. A.** SIP Integration of Intelligent, Adaptive, Self-Sustaining Power Management Solutions for Portable Applications // Int. Conf. on Energy, Environment and disasters (INCEED) USA. NE. 2005.
9. **Organic Electronics Association** — OEA. www.vdma.org
10. **Bouchand J.** The year of 8-inch MEMS fab // WTC — Wicht Technology Consulting. Think Small. March 2008. Issue 1. V. 3. P. 1, 6—8.
11. **Hilbert J. L.** Sealable MEMS manufacturing // www.wispry.com.
12. **Bouchand J.** Taking the pulse of the MEMS industry // Think Small. April 2007. P. 10—15.
13. **Europactice** IC Service Expands to MEMS Prototyping // www.europactice-ic.com
14. **Torfs T., Leonov V., Vullers R. J. M.** Pulse Oximeter Fully Powered by Human Body Heat // Sensors & Transducers journal. 2007. V. 80. № 6. P. 1230—1238.
15. **Van Heeren H., Salomon P., El Fattary A.** // Micronano Systems — Challenger and Opportunities // Micro Nano News. 2007. November. P. 12—15.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

УДК 621.3.049.77

Г. А. Тарнавский, д-р физ.-мат. наук, вед. научн. сотр.,
Институт вычислительной математики и
математической геофизики СО РАН, г. Новосибирск

НА ПУТИ В НАНОЭЛЕКТРОНИКУ: ВОЗМОЖНЫЕ ТОЧКИ РОСТА

*Обсуждается ряд аспектов дискуссионной статьи
Ю. Р. Носова и А. Ю. Сметанова "На пути в нанозлект-
ронику (исторические параллели и сопоставления)".*

Ключевые слова: нанозлектроника, нанотехнологии,
наноматериалы, нанонаука.

В своевременно и превосходно написанной статье [1] анализируются исключительно важные вопросы развития достаточно нового (во всяком случае — для России) и широкого научно-технического направления, называемого "нанотехнологии и наноматериалы". И хотя тематика статьи как бы ограничивается только нанозлектроникой, фактически все справедливо и для других наноотраслей.

Авторы совершенно правильно указывают, что*, как любое крупное общественное явление, нанозлектроника требует своего философского осмысления, и все мы в повседневной деятельности руководствуемся некоторыми априорными установками, чаще всего интуитивными, не отдавая себе в этом отчета... Философия нанозлектроники призвана способствовать гармоничному развитию этого направления. Философия — не отвлеченная заумь (под этой мыслью следует подписаться двумя руками), от того, какую философию исповедуют общество и его лидеры, зависит и решение сугубо практических вопросов финансовых, материальных и людских ресурсов (см., например, [2]).

Следует абсолютно и полностью согласиться с позицией авторов [1] о необходимости именно философского подхода к становлению и развитию новой области знания. Однако, поскольку общий анализ может стать предметом "толстых фолиантов", остановимся лишь на одном из многих вопросов, затронутых в работе [1], имеющих важное, даже фундаментальное значение для развития нанотехнологий в России. Это вопрос о "точках роста" нанотехнологий и способах их инициирования. Для решения этого вопроса нужно определить, что именно может стать такими точками, "центрами кристаллизации" новых технологий.

* Здесь и далее тексты из [1] приводятся курсивом, без дополнительного закавычивания.

И это также является глубоко философским вопросом. На этот вопрос невозможно дать однозначный ответ типа "надо вложить один миллиард в постройку промкомплеса (заводы, КБ, НИИ) где-нибудь в Урюпинске или Заводовуковске".

Такой подход, особенно при копировании действующих западных производств и/или организации НИОКР, не приведет к успеху. Этот путь апробировался в СССР при попытке развить компьютерную индустрию на основе компиляции разработок IBM и кончился полным провалом. В таком подходе уже **заложено отставание** от технического прогресса на годы или на "навсегда".

Авторы статьи [1] видят возможные точки роста в следующем.

Главной проблемой в развитии нанозлектроники являются не деньги, оборудование, кадры — это решаемое, а отсутствие в стране реальной потребности в изделиях нанозлектроники, фактически — отсутствие **великой цели** (как это было при создании транзисторной и микроэлектронной отраслей).

В определенном смысле с этим можно было бы и согласиться. Но только — **"в определенном смысле"**.

"Спрос рождает предложение" — фундаментальный тезис экономики. Спрос действительно является локомотивом производства, но только уже действующего производства, когда свойства выпускаемой продукции известны, а идеология создания продукта уже практически завершена и необходимо лишь только ее усовершенствование (пусть даже кардинальное).

Нет, и не может быть спроса на продукцию, не существующую в чертежах и технологических картах, существующую лишь в замыслах, иногда даже в интуитивном потоке сознания, что может овеществляться лишь в перспективе. Поясним эту важную мысль.

В середине XIX века началось быстрое развитие теоретической электродинамики. Это развитие шло не на пустом месте: явление электричества (янтарь—шкурка) было известно еще древним грекам. Но к 1865 году Д. Максвелл сформулировал законы классической электродинамики и записал свои уравнения, которые тогда казались абсолютно оторванными от реалий времени с бурным развитием промышленности на основе термодинамики (паровые двигатели на твердом топливе, начало создания двигателей внутреннего сгорания на жидком топливе). Это теперь электродинамика держит все здание современной цивилизации. Но тогда не было и не могло быть никакого спроса на электрические приборы, от миксеров до компьютеров. И не было потому, что никто (кроме Ж. Верна) и представить себе не мог их потребительских свойств. Если бы тогда в Англии и других странах финансирования этого научного направления — электродинамики — не было бы или оно было бы "недостаточным" (термин специально взят в кавычки, так как неизвестно, что такое "дос-

таточное" финансирование перспективного научно-го проекта с абсолютно неясными приложениями), цивилизация развивалась бы по другому сценарию.

Разумеется, если рассматривать нанонауку (и порождаемую ей nanoиндустрию) не как смену парадигмы развития определенной области знания, а лишь как изменение ее количественных характеристик, то в этом случае справедливо считать двигателем нанотехнологий спрос на соответствующую (коммерческую или научную) продукцию. Тогда вполне уместным является рекламный слоган "Крем для обуви на основе нанотехнологий" или другие, такого же типа, уже успевшие набить оскомину.

Однако следует напомнить один из основных законов диалектики — закон о переходе количества в качество. Приближение от микро- к наноразмерам на рубеже 100 нм еще не приводит к особо кардинальным изменениям, во всяком случае в нанoeлектронике. Уже можно говорить о нанотехнологиях, но вместе с тем оперировать фактически еще с микротехнологиями, даже существенно улучшая характеристики материалов (например, на базе более современных, см. работы типа [3]).

Приближение же к рубежу 10 нм и далее к 1 нм дает возможность манипулирования непосредственно с атомами и молекулами. Это открывает новые перспективы создания квантовых структур, подчиняющихся уже вероятностным законам квантовой физики, где усредненные модели сплошной среды (т. е. нашего "большого мира") уже не работают.

Появляются возможности проектирования и создания новых устройств, свойства которых сейчас абсолютно непредсказуемы, хотя мы все подготовлены к необычным явлениям и новым перспективам творчеством Струацких, Азимова, Лема и других фантастов. В свое время пионерские работы Циолковского, Кондратюка, Годдарда, Эно-Пельтри подготовили идеологический фундамент современной космонавтики. Подчеркнем, что в те времена потребительского спроса (в конце XIX — начале XX века), даже военного, на ракетную технику еще не было.

И, наконец, последнее. В работе [1] опять-таки справедливо утверждается, что *центральный вопрос любого проекта — распределение финансирования*. От того, кому, как, и сколько будут предоставлены финансовые, а значит, материальные и кадровые ресурсы, кардинальным образом зависит успех проекта. Авторы [1] полагают, что *финансовый поток нанoeлектронного проекта должен потечь в два русла, причем "прикладникам" всегда и во всем надо намного больше, чем "академикам"*. Имеется в виду, с одной стороны, отраслевая, с другой — академическая и университетская науки.

Кажется, следует опять-таки полностью поддаться под этой мыслью: "теория" и "практика" всегда совместно лежат в фундаменте любой технологии, любого производства. Однако вопрос в том, каково должно быть соотношение распределяемых средств: 50:50, 90:10, 10:90? И кому именно надо выделять ресурсы в первую очередь? В работе [1] напоминает, что *первые образцы новой техники рождаются не в специально создаваемых структурах, а на действующих традиционных предприятиях с мощным научно-техническим потенциалом и кадрами. Лишь бы был динамичный лидер, а вышестоящее руководство не мешало*.

Этот тезис содержит внутреннее противоречие. Так что же является определяющим для достижения успеха: мощное предприятие или динамичный лидер? История науки и техники решительно отвечает на этот вопрос однозначно: **лидер** (ученый, инженер или организатор). Без лидера "вылетит в трубу" даже функционирующее много лет производство валенок, что же говорить о новой области знания с неясными, но грандиозными перспективами. Подчеркнем, что "давать деньги" на разработку и последующее применение новых технологий мощным предприятиям просто потому, что они мощные и у них в прошлом имеются большие заслуги, — **нельзя ни в коем случае**. Это будут потерянные время и деньги. Как правило, в новой области знания (и производства) предыдущий успешный опыт играет резко отрицательную роль. Например, опыт производства паровозов вреден при организации производства суперскоростных поездов. Очень трудно, практически невозможно отойти от привычных понятий и сложившихся стереотипов. Мощное производство МЭМС-устройств (процессоров, схем памяти и т. п.) крупнейших фирм типа *Intel*, *AMD* успешно движется по пути миниатюризации (130 нм-, 90 нм-, 65 нм-, 45 нм-, 32 нм-технологии и т. д.), но неспособно ни перейти на производство принципиально новых (например, квантовых) систем, ни предложить принципиально новые типы архитектур. В наших же условиях даже просто повторение "задов" *Intel* можно считать грандиозным успехом.

Все зависит от того, какие ставятся цели. Нанопроект, в сущности, преследует две глобальные цели.

Первая цель очень прагматична: перенесение в российскую науку и технику западных технологий, уже достаточно развитых и отработанных. Опыт реализации целей подобного типа в России имеется (атомный проект). Для реализации этой цели достаточно справедлив анализ, сделанный в работе [1], и подходят данные там рецепты.

Вторая цель более грандиозна и действительно ориентирована в XXI век: создание **новой области науки**. И эта цель может быть достигнута только **новыми людьми**: исследователями, инженерами, организаторами. Это талантливые одиночки, или очень небольшие, но дееспособные группы в академических и отраслевых институтах, университетах и колледжах.

Их надо найти, дать ресурс. Все окупится, даже если только одна группа из тысячи осуществит прорыв в новый мир. И эта задача (а не просто дележ миллиардов) должна быть главной задачей государственной корпорации "Роснано" и "Роснотех".

Дорогу осилит идущий.

Список литературы

1. **Носов Ю. Р., Сметанов А. Ю.** На пути в нанoeлектронику (исторические параллели и сопоставления) // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 2. С. 2—8.
2. **Ковальчук М. В.** Нанотехнологии — фундамент новой наукоемкой экономики // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1—2. С. 6—11.
3. **Тарнавский Г. А., Алиев А. В., Тарнавский А. Г.** Создание специальных наноструктур донорных и акцепторных примесей в базовой подложке кремния для конструирования новых полупроводниковых материалов // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 9. С. 2—7.

А. Ф. Беянин — д-р техн. наук, проф., нач. лаборатории,
М. И. Самойлович — д-р физ.-мат. наук, проф., нач. лаборатории,
 Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш", г. Москва
В. А. Кривченко, аспирант,
П. В. Пашенко, канд. техн. наук, ст. научн. сотр.,
Н. В. Суетин, д-р физ.-мат. наук, гл. научн. сотр.,
М. А. Тимофеев, канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр.,
 Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ZnO В ЗЕРКАЛАХ И ДАТЧИКАХ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

Рассмотрены условия получения пленок ZnO методом магнетронного ВЧ распыления с применением дополнительной магнитной системы, помещенной за подложкодержателем. Изучено влияние строения пленок ZnO на эксплуатационные характеристики чувствительных элементов датчиков УФ излучения и зеркал УФ диапазона.

Ключевые слова: пленки ZnO, магнетронное распыление, устройства микроэлектроники и оптики.

Введение

Оксид цинка — широкозонный полупроводник, обладающий уникальной комбинацией оптических и электрофизических свойств. Пленки ZnO находят применение в устройствах отображения информации (светодиоды, прозрачные проводники), солнечных батареях, устройствах на поверхностных акустических волнах (фильтры, резонаторы, линии задержки, акустооптические и другие приборы). Промышленное использование систем, включающих слои ZnO, сдерживается сложностью получения пленок ZnO с заданными функциональными свойствами. В настоящее время разрабатываются различные методы осаждения пленок ZnO:

- физическое распыление, в том числе магнетронное;
- лазерное испарение;
- газофазное осаждение;
- молекулярная эпитаксия;
- атомное наплавление.

Предполагается, что метод магнетронного распыления наиболее технологически привлекателен, поскольку, с одной стороны, имеется большой выбор оборудования, а с

другой — технология позволяет осаждать пленки ZnO различного строения.

Как было нами ранее показано [1], формирование пленок алмазоподобных материалов, получаемых плазменными методами, происходит в условиях потери морфологической устойчивости гранных (плоских) форм роста. Нарушение когерентности для таких твердотельных систем может осуществляться различными релаксационными механизмами, что обусловлено возможностью снижать суммарную энергию за счет выбора внутренней подструктуры, взаимного расположения когерентных фаз и оптимизации их морфологических форм.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния особенностей магнитного поля магнетронной системы распыления на строение пленок ZnO и связи строения пленок ZnO с эксплуатационными характеристиками чувствительных элементов датчиков УФ излучения и зеркал УФ диапазона.

1. Влияние конфигурации магнитного поля в методе магнетронного распыления на строение пленок ZnO

1.1. Получение пленок

Конструкция распылительной системы. Использовали специально разработанную установку ВЧ распыления, оснащенную цельнометаллическими [2] магнетронами. Возможности вакуумной системы установки были расширены введением дросселирующего устройства, обеспечивающего устойчивую работу магнетронов в диапазоне давлений 0,1–2,5 Па без перегрузки турбомолекулярного насоса. Особенностью конструкции распылительного узла являлось наличие дополнительной магнитной системы, размещенной

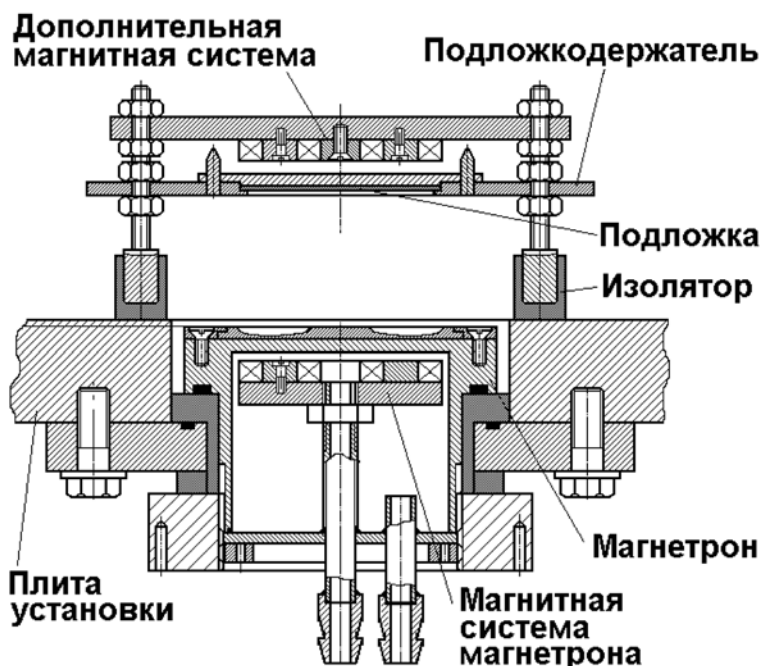


Рис. 1. Конструкция распылительного узла установки магнетронного распыления

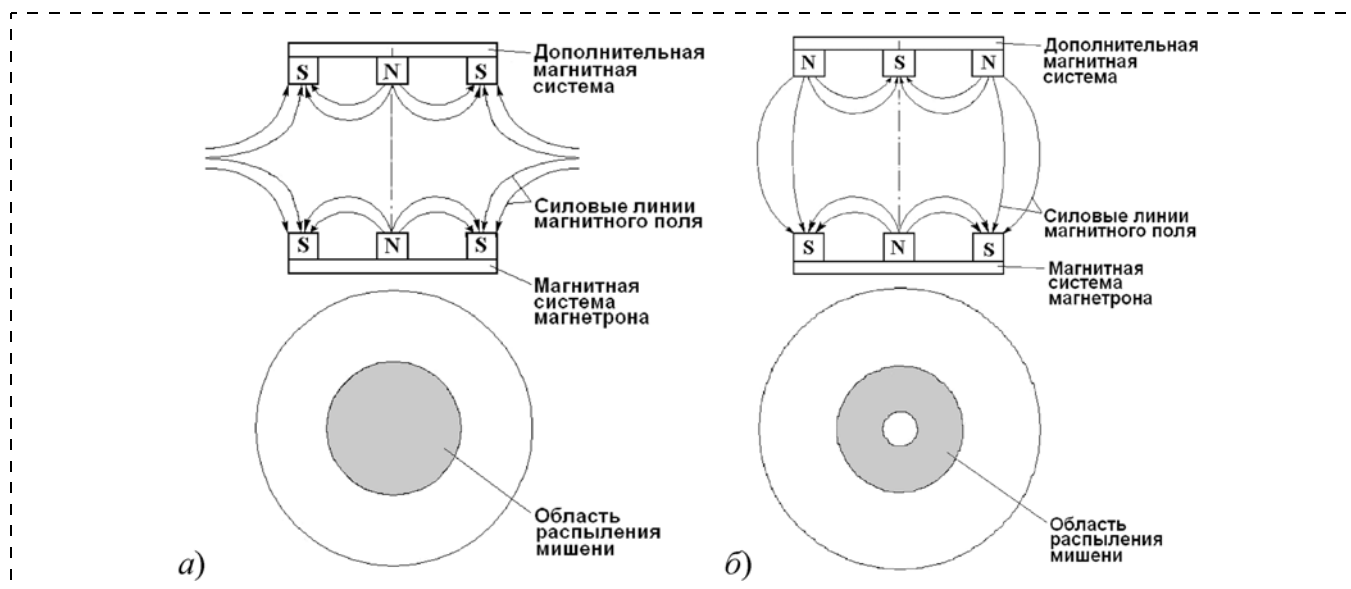


Рис. 2. Распределение силовых линий магнитного поля и форма области распыления мишени при различной полярности магнитов магнетрона и дополнительной магнитной системы:

a — одинаковая полярность; *б* — противоположная полярность

напротив одного из магнетронов [3] (рис. 1). В магнетронах и в дополнительной магнитной системе применялись Co—Sm-магниты КС-37 (остаточная магнитная индукция $\geq 0,77$ Тл, коэрцитивная сила 1300 кА/м, магнитная энергия 55 кДж/м³). Подложкодержатель электрически соединялся с корпусом установки или размещался на изоляторе. В последнем случае, при обратной полярности конфигурации магнитов магнетрона и дополнительной магнитной системы на подложкодержателе (в зависимости от емкости конденсатора согласующего устройства (от 5 до 100 пФ)) устанавливалось автоматическое смещение ($U_{см}$) от +3 В до -11 В.

Параметры процесса. Пленки ZnO толщиной до 3 мкм формировали при давлении 1–1,33 Па и температуре подложки 300–900 К распылением мишени диаметром 130 мм из Zn в газовой смеси Ar + (35–67) об. % O₂ (Ar и O₂ в камеру поступали раздельно) или из ZnO — в Ar, либо в Ar + 10 об. % O₂. При мощности ВЧ разряда 80–250 Вт, расстоянии мишень—подложка 70–80 мм и подложка — дополнительная магнитная система 10–50 мм, скорость осаждения пленок составляла 0,8–3 мкм/ч.

1.2. Строение пленок

Поскольку при магнетронном распылении плотности потоков и энергетический спектр пленкообразующих кластеров неоднородны относительно области распыления мишени, что сказывается на ее форме и размерах, зависящих от биполярности магнитов магнитных систем (рис. 2), соответственно неоднородно и строение пленки по поверх-

ности подложки. В случае, когда полюса магнитов магнетрона и дополнительной магнитной системы имеют одинаковую полярность, силовые линии периферических магнитов оказываются не замкнутыми и плазма может смещаться вдоль силовых линий в центре объема (рис. 2, *a*). В случае биполярной конфигурации силовые линии магнитного поля замкнуты внутри камеры (рис. 2, *б*) и радиальная диффузия плазмы подавлена вследствие замагниченности, что неизбежно приводит к возрастанию концентрации плазмы, а значит, и к росту диссоциации кислорода. Именно так обеспечивается достаточный поток атомарного кислорода на подложку, что препятствует образованию нестехиометрического Zn, который, как известно, является донорной примесью.

Пленки ZnO, сформированные как с дополнительной магнитной системой (вне зависимости от полярности магнитов), так и без дополнительной магнитной системы, состоят из поликристаллической и

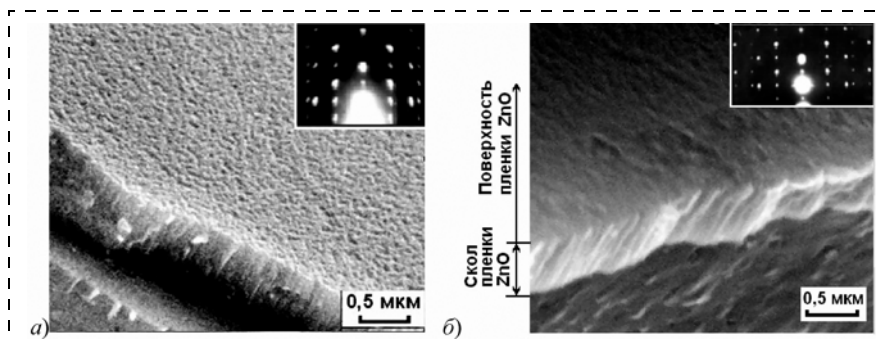


Рис. 3. Строение поверхности и скола пленок ZnO, сформированных на подложках из ситалла методом ВЧ магнетронного распыления при различной полярности магнитов магнетрона и дополнительной магнитной системы:

a — противоположная полярность; *б* — одинаковая полярность. На вставках представлены электронограммы на отражение

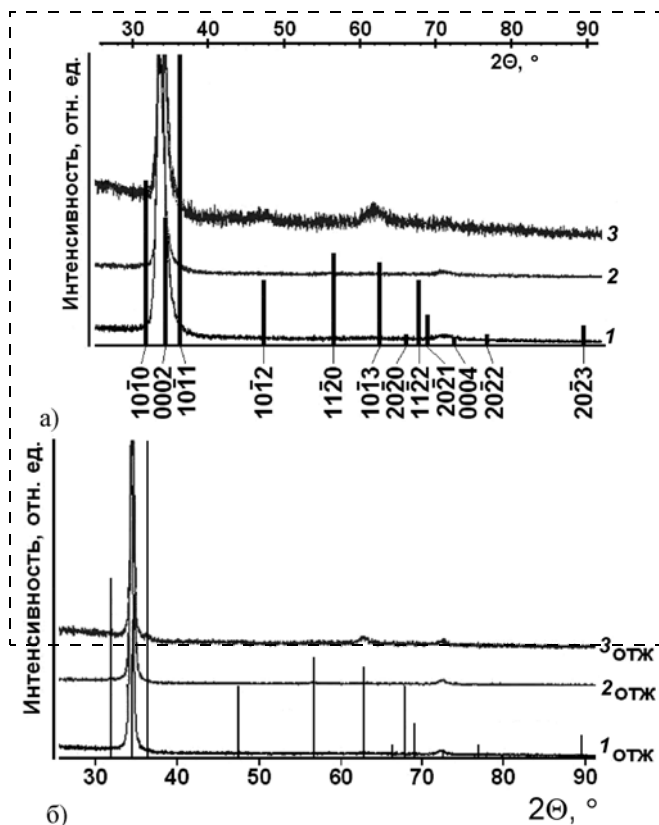


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu } K\alpha$ -излучение) пленок ZnO толщиной 1,5 мкм, полученных на подложках из стекла при биполярной конфигурации магнитов магнитных систем: а — 1–3 — пленки после осаждения при: 1 — $U_{\text{см}} = (-2...-3)$ В; 2 — $U_{\text{см}} = -10$ В; 3 — $U_{\text{см}} = (+2...+3)$ В; б — 1–3 — те же образцы после отжига. На рисунках приведены также штрих-рентгенограммы ZnO по данным картотеки ASTM

рентгеноаморфной фаз и имеют волокнистое (столбчатое) строение. При этом рентгеноаморфная фаза заполняет промежуток между волокнами (рис. 3, растровый электронный микроскоп (РЭМ) LEO1430). На подложках из аморфных и поликристаллических материалов всегда формировалась аксиальная текстура $\langle 0001 \rangle$, так что ось текстуры соответствовала направлению потока пленкообразующих частиц на подложку [1, 4]. Строение поверхности пленок ZnO зависит от условий их формирования (рис. 4, см. третью сторону обложки, атомно-силовой микроскоп Digital Instruments, Nanoscope 3).

В зависимости от условий формирования пленки меняется интенсивность отражений на рентгенограммах. Рентгенограммы, характеризующие строение пленок ZnO, сформированных при различных $U_{\text{см}}$, приведены на рис. 5 (рентгеновский дифрактометр Rigaku D/max-RC; $\text{Cu } K\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). При некоторых параметрах процесса помимо кристаллитов, ориентированных по $\langle 0001 \rangle$, образовывались кристаллиты, ориентированные параллельно поверхности подложки плоскостями $(11\bar{2}0)$ и $(10\bar{1}3)$. Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (L)) в направлении, перпендикулярном поверхности под-

ложки, определяли по уширению (B) на дифрактограммах отражения (0002) :

$$L = k\lambda / \beta \cos \theta_{0002},$$

где k — константа, зависящая от способа определения интенсивности рефлекса; $\lambda = 0,1541$ нм — длина волны рентгеновского излучения; $\beta = (B^2 - b^2)^{0,5}$ (b — уширение рефлекса, вызванное погрешностью дифрактометра); θ_{0002} — угол дифракции отражения (0002) , по которому проводится измерение. Разориентация кристаллитов относительно оси $\langle 0001 \rangle$ текстуры, ориентирование оси текстуры относительно подложки, степень кристалличности (содержание кристаллической фазы в объеме пленки) рассчитывались по рентгенограммам качания отражения (0002) .

Отжиг на воздухе (600–700 К, 2 ч) приводит к обесцвечиванию пленок, а также к уменьшению параметров решетки поликристаллической фазы пленок ZnO, на что указывает смещение дифракционных максимумов в сторону больших брегговских углов 2θ (рис. 5, б и рис. 6). Пленки ZnO имели размер кристаллитов $L = 7 \div 26$ нм — для неотожженных пленок и $L = 21,1 \div 35,4$ нм — для отожженных. Разориентация кристаллитов относительно оси $\langle 0001 \rangle$ текстуры составляла $0,5\text{--}2,3^\circ$, наклон оси текстуры относительно нормали к поверхности подложки $< 2^\circ$, степень кристалличности 49–70 об. %. Параметр решетки a изменялся в зависимости от условий формирования в пределах $0,3261\text{--}0,3318$ нм, а c — $0,5243\text{--}0,5296$ нм. Параметры решетки пленок после отжига становятся равными: $a = 0,3248 \div 0,3258$ нм, $c = 0,5211 \div 0,5236$ нм (теоретические значения параметров решетки $a = 0,3215$ нм, $c = 0,5205$ нм). Отжиг увеличивает степень преимущественного ориентирования зерен, что проявляется в возрастании ин-

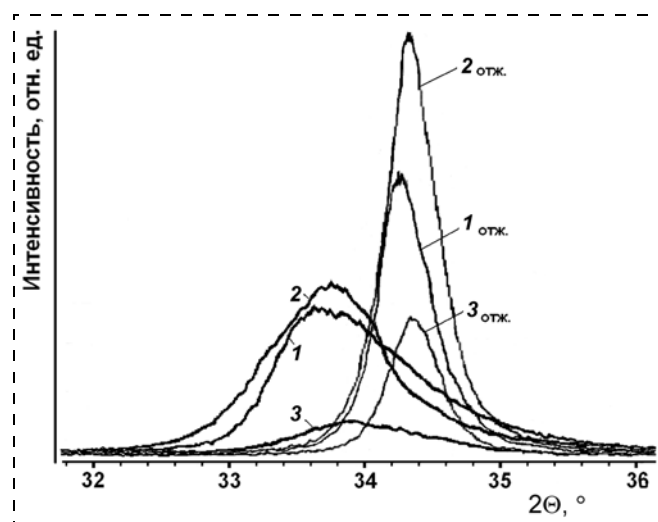


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu } K\alpha$ -излучение, отражение (0002)) пленок ZnO, полученных на подложках из стекла при биполярной конфигурации магнитов магнитных систем: 1–3 — пленки после осаждения при: 1 — $U_{\text{см}} = (-2...-3)$ В; 2 — $U_{\text{см}} = -10$ В; 3 — $U_{\text{см}} = (+2...+3)$ В; 1 отж.—3 отж. — те же образцы после отжига

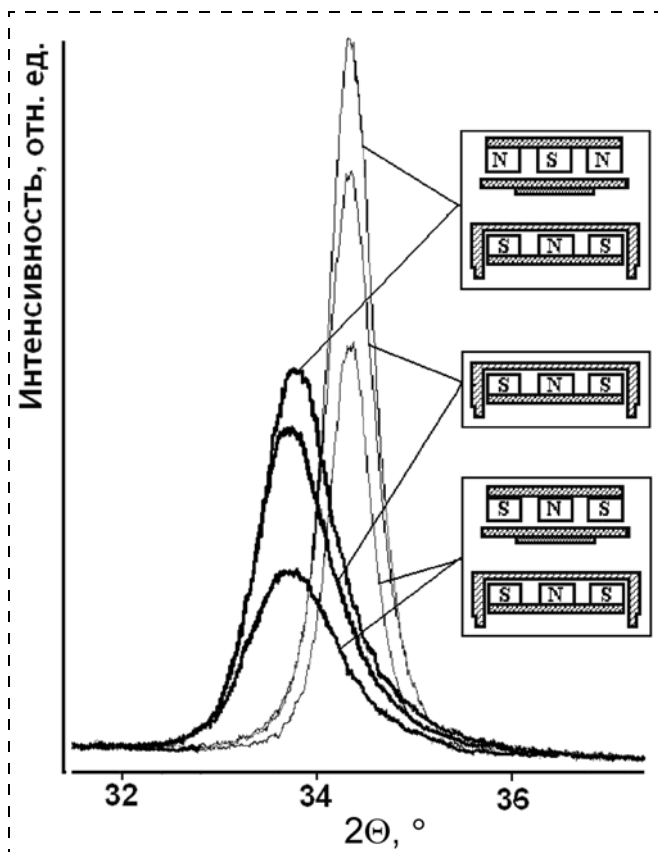


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu } K\alpha$ -излучение, отражение (0002)) неотожженных (кривые слева) и отоженных (650 К, 2 ч) пленок ZnO толщиной 1,5 мкм, полученных на подложках из стекла при различных полярностях магнитов магнитных систем (показаны на вставках)

тенсивности отражений на дифрактограммах и уменьшении полуширины пиков на дифрактограммах качения. Оптимальной для формирования пленок с упорядоченным строением является биполярная конфигурация магнитов магнитных систем.

Содержание поликристаллической фазы в пленках ZnO зависит от полярности магнитов магнитных систем (рис. 7). Превышение параметров решетки для поликристаллической фазы пленок ZnO по сравнению с теоретическими значениями (для монокристалла) объясняется не внутренними напряжениями, а созданием неравновесной концентрации междоузельных атомов Zn как одного из основных типов собственных дефектов в ZnO [5]. Сказанное подтверждается и изменением окраски пленок ZnO при отжиге, обусловленным электронными дефектами [6]. Для неотожженных образцов характерно асимметричное размытие дифракционного максимума (0002) в сторону больших углов 2θ , что связано с присутствием в структуре пленки набора межплоскостных расстояний d/n , меньших, чем d/n (0002) ZnO, обычно наблюдающихся при повышенной концентрации в кристаллах собственных точечных дефектов.

Пленку в определенном смысле можно рассматривать как композит, армированный тонкими воллоками или пластинами, промежуток между кото-

рыми полностью заполнены рентгеноаморфной фазой. Наличие состояния, близкого к области кристаллизации, также вносит вклад в развитие процессов изменения морфологии пленки. По мере возрастания толщины такой пленки химический потенциал, соответствующий молекулярному слою или островковой структуре, будет стремиться к потенциалу для описываемой системы и затем к потенциалу массивной фазы. Отметим, что для жидких кристаллов характерно наличие осей аксиальной симметрии типа C_{∞} , $C_{\infty,v}$, $C_{\infty,h}$, D_{∞} , $D_{\infty,h}$, так что процессы кристаллизации через образование стержневых подструктур приводят к появлению поликластерных (поликристаллических) систем с соответствующими (осаждаемой фазе) кристаллическими осями. Несомненно, определенное влияние могут оказывать различия в свойствах поверхности, на которую происходит осаждение, на различных этапах формирования пленки. Можно предполагать, что рентгеноаморфная фаза представляет собой максимально детерминированную некристаллическую алмазоподобную структуру (МДНАС) [7, 8].

Для адекватного отображения симметрии кристаллитов, являющихся нанокластерами, как правило, невозможно использовать стандартные кристаллографические группы с их бесконечной решеткой и жестким требованием трансляционной инвариантности. Для построения систем из нанокластеров необходимо использовать хорошо разработанный в математике аппарат расслоенных пространств. Для иллюстрации была построена компьютерная модель МДНАС (рис. 8, см. третью сторону обложки), реализующаяся как стержневая структура, собранная из линейных подструктур (каналов), генерируемых порождающими кластерами ПК_A и ПК_{30/11} (рис. 8, а).

2. Применение пленок ZnO в устройствах электронной техники

2.1. Чувствительный элемент датчика УФ излучения

На подложках из стекла К-8 с нанесенной пленкой из Au были сформированы фотолитографией встречно-штыревые структуры (ВШС) (рис. 9, а). Электроды ВШС имели ширину $d = 10$ и 20 мкм (шаг структуры (ширина электрода + расстояние между электродами) соответственно 20 и 40 мкм). Распылением мишеней Zn или ZnO поверх ВШС наносилась пленка ZnO толщиной ~ 2 мкм. Сформированные пленки ZnO имеют удельное сопротивление 10^3 — 10^5 Ом·см, что при использовании их в чувствительных элементах датчиков УФ излучения приводит к закорачиванию электродов ВШС. Для увеличения удельного сопротивления пленки ZnO отжигали. Удельное сопротивление отоженных пленок возрастает на два-три порядка по сравнению с неотожженными и достигает значения 10^6 — 10^7 Ом·см. На электроды подавалась разность потенциалов от 0 до 30 В (рис. 9, б).

Падающие на детектор фотоны могут рождать свободные носители заряда лишь в том случае, если их энергия больше или равна энергии запрещенной зоны. Во всем остальном диапазоне длин волн (λ) па-

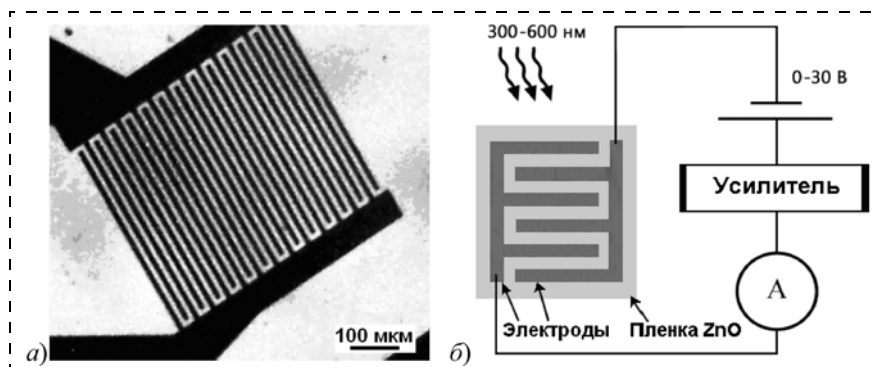


Рис. 9. Датчик УФ излучения:

a — оптическая фотография сформированных электродов; *б* — схема датчика УФ излучения

дающее излучение подобного эффекта вызывать не будет (отсутствует фототок на электродах). Для исследования зависимости чувствительности детекторов от

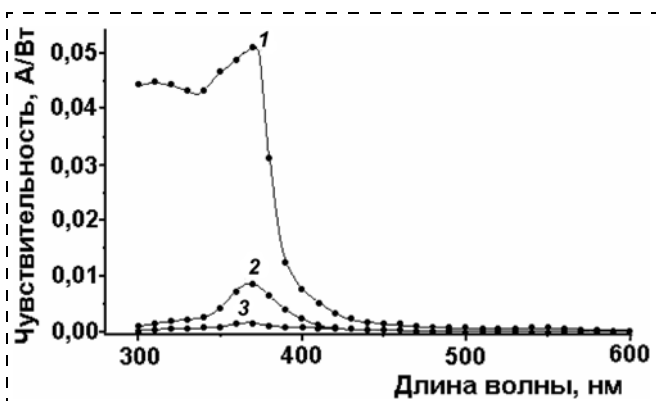


Рис. 10. Зависимость чувствительности детекторов ($d = 10$ мкм) от длины волны излучения.

Пленки ZnO получены распылением в газовой смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$ мишеней из: 1 — Zn ($\text{CO}_2 = 50$ об. %); 2 — Zn ($\text{CO}_2 = 67$ об. %); 3 — ZnO ($\text{CO}_2 = 10$ об. %)

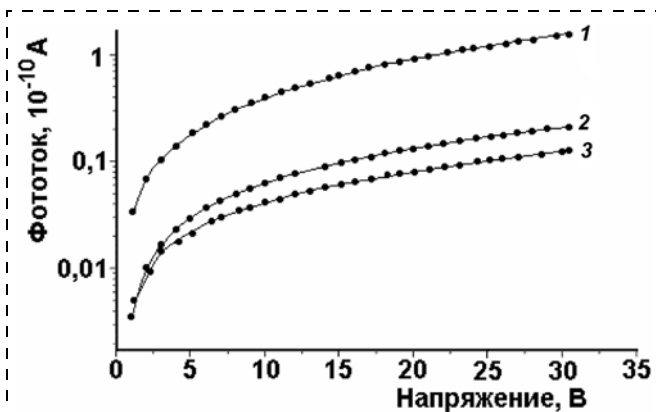


Рис. 11. Зависимость фототока от напряжения между электродами ($d = 10$ мкм) при фиксированной длине волны падающего излучения, равной 370 нм.

Пленки ZnO получены распылением в газовой смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$ мишеней из: 1 — Zn ($\text{CO}_2 = 50$ об. %); 2 — Zn ($\text{CO}_2 = 67$ об. %); 3 — ZnO ($\text{CO}_2 = 10$ об. %)

λ был использован спектр Хе-лампы в диапазоне λ от 300 до 600 нм. По мере смещения длины волны в УФ область чувствительность детекторов растет и ее максимум приходится на $\lambda = 370$ нм (рис. 10), что соответствует ширине запрещенной зоны в ZnO ($\sim 3,3$ эВ) [9]. Наибольшей чувствительностью обладает детектор, изготовленный на основе пленок ZnO, полученных распылением мишени из Zn в газовой смеси $\text{Ar} + 50$ об. % O_2 . Так, максимум чувствительности этого детектора лежит в области 0,052 А/Вт, что соответствует квантовой эффективности, примерно, 18 %.

На рис. 11 представлена зависимость фототока от напряжения между электродами ВШС при фиксированной $\lambda = 370$ нм. Вклад в фототок дадут неравновесные носители заряда, которые успеют за свое время жизни под действием внешнего поля дойти до электродов.

Время жизни, а также подвижность электронов и дырок в полупроводнике зависят от наличия в нем структурных дефектов, поэтому на эффективность сбора свободных носителей заряда влияет строение (тип наноструктурированности) пленки ZnO. Чувствительность детектора зависит от расстояния между электродами ВШС. Так, при $\lambda = 370$ нм чувствительность датчика с $d = 10$ мкм возрастает от 0,0024 до 0,0521 А/Вт, что связано с оптимальным соотношением между длиной сбора носителей заряда и расстоянием между электродами.

2.2. Пленки ZnO — отражающие зеркала УФ диапазона

Оксид цинка является перспективным материалом для тонкопленочных отражающих покрытий в УФ области спектра. Особенностью тонких пленок

Таблица 1

Влияние расположения полюсов магнитов на коэффициент отражения пленок ZnO

Расположение магнитов магнитной системы относительно магнетрона	k_1 , %	k_2 , %
Без дополнительной магнитной системы	80,3	79,6
Полюса магнитов магнитных систем совпадают	73,4	80,9
Полюса магнитов магнитных систем противоположны	81,0	80,3

Таблица 2

Зависимость коэффициента отражения от напряжения смещения

$U_{\text{см}}$, В	k_1 , %	k_2 , %
−6...−11	77,0	82,1
−5...−10	81,5	83,2
−2...−3	81,5	85,0
−1...−3	73,9	83,5
+2...+3	83,6	86,9

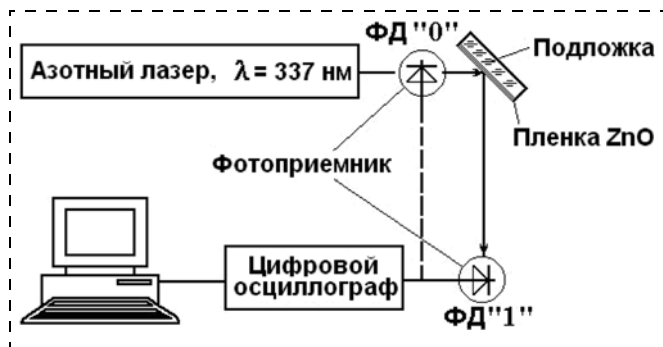


Рис. 12. Схема измерения коэффициента отражения пленок ZnO

является не только высокий коэффициент отражения (80—85 %), но и высокая оптическая прочность, позволяющая использовать их при удельной мощности падающего излучения более 1 МВт/см² при частоте повторения импульсов до 1 кГц и длительности ≈ 1 мкс. Для пленок ZnO характерен достаточно широкий спектральный диапазон отражения, так что указанные свойства в сочетании со значительно меньшей стоимостью (по сравнению с многослойными диэлектрическими зеркалами) делают пленки ZnO перспективным материалом в области покрытий для УФ лазерной техники.

Свойства пленок ZnO толщиной 0,8—1 мкм были исследованы на отражение падающего излучения (рис. 12). В качестве источника света использовался импульсный азотный лазер ($\lambda = 337$ нм). Приемником излучения служили кремниевые PIN фотодиоды (ФД), сигналы с которых поступали на цифровой осциллограф TDS3032 (ТЕКТРОНИХ). Результат измерения усреднялся по 200 импульсам, что обеспечило точность измерения $\pm 0,5$ %. Угол падения излучения на образец составлял $\approx 45^\circ$.

Фотодиодом измерялись интенсивности излучения лазера до его попадания на пленку (I_0) (положение ФД "0") и отраженного пленкой излучения (I_r) (положение ФД "1"). Для всех пленок коэффициент отражения $k = (I_r/I_0)100$ % измерялся до и после отжига (k_1 и k_2 соответственно). В табл. 1 приведены значения k для пленок, полученных в режиме без $U_{см}$ (подложкодержатель заземлен), а в табл. 2 показана зависимость k от $U_{см}$ (расположение полюсов магнитов магнетрона и дополнительной магнитной системы противоположное).

Лучшие параметры наблюдали у отожженных пленок, сформированных при небольшом электрическом смещении на подложкодержателе ($U_{см} \approx -3...+3$ В). Указанные пленки характеризуются малой степенью кристалличности.

Заключение

Разработано оборудование для магнетронного распыления материалов с воздействием на формируемую пленку магнитного поля, создаваемого дополнитель-

ной магнитной системой. Метод позволяет получать при низких температурах (< 420 К) на неориентирующихся подложках наноструктурированные пленки ZnO с упорядоченным строением поликристаллической фазы и обладающих заданными функциональными свойствами, изготавливать на их основе многослойные структуры для создания устройств электронной техники и оптики с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

С использованием магнетронного распыления при воздействии на формируемую пленку магнитного поля, создаваемого дополнительной магнитной системой, на подложках из стекла были получены упорядоченные наноструктурированные пленки ZnO, пригодные для изготовления чувствительных элементов датчиков УФ излучения. Пленки ZnO, сформированные разработанным методом, обладают коэффициентом отражения > 82 % в области ближнего ультрафиолета. При этом наблюдается высокая стойкость к лазерному излучению, что дает возможность использовать пленки ZnO для создания отражающих покрытий в мощных УФ лазерных системах.

Список литературы

1. Самойлович М. И., Белянин А. Ф. Формирование наноструктурированных пленок алмазоподобных материалов. Часть 1, 2 // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 7. С. 21—34. № 8. С. 14—25.
2. Белянин А. Ф., Пашенко П. В., Семенов А. П. Устройство высокочастотного магнетронного распыления для выращивания тонких пленок // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 3. С. 220—222.
3. Белянин А. Ф., Кривченко В. А., Лопасев Д. В., Павлушкин Л. В., Пашенко П. В., Пирогов В. Г., Поляков С. Н., Суегин Н. В. Наноструктурированные пленки ZnO для устройств микроэлектроники и оптики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2006. № 6. С. 48—55.
4. Семенов А. П., Белянин А. Ф., Мохосоев М. В., Манзанов Ю. Е., Халтанова В. М. К вопросу распыления оксида цинка ионным пучком // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 10. С. 78—80.
5. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969.
6. Платонов А. Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1976.
7. Наноматериалы. I. Основы теории симметрии наноструктурных состояний. II. Тонкие пленки алмазоподобных материалов как наноструктурированные системы / Под ред. А. Ф. Белянина, М. И. Самойловича. М.: ЦНИТИ "Техномаш". 2006. 400 с.
8. Samoylovich M., Talis A. A foundation for the theory of symmetry of ordered nanostructures. Moscow. Technomash. 2007. 197 p.
9. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Döğan S., Avrutin V., Cho S., J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of applied physics. 98. 041301. 2005.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

УДК 621.382.001.63

¹А. И. Белоус, д-р техн. наук, зам. дир-ра,

¹В. А. Емельянов, д-р техн. наук, проф., ген. директор,

¹С. Е. Дрозд, нач. отд.,

¹Е. В. Коннов, вед. констр.,

²Н. И. Мухуров, д-р техн. наук,

¹В. А. Плебанович, техн. директор,

¹ НТЦ "Белмикросистемы" унитарного предприятия "Завод полупроводниковых приборов"

² Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси

СХЕМОТЕХНИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ БИС ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ЕМКОСТЬ—НАПРЯЖЕНИЕ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ

Рассматриваются вопросы схемотехнического конструирования БИС преобразователя емкость — напряжение для электронной схемы микромеханического сенсора общего назначения. Предлагаемая структурная схема БИС может быть использована для построения МЭМС с емкостным выходом от чувствительного элемента.

Ключевые слова: дифференциальный конденсатор, измерение емкости дифференциального конденсатора, МЭМС-технология, технология интегральных сил.

Введение

В настоящее время все более широкое применение получают устройства разнообразных датчиков с применением МЭМС-технологии [1–4]. Современные микроэлектромеханические системы (МЭМС), выполненные наподобие ИС, представляют собой сформированные на единой подложке датчики, актюаторы, схемы управления с размерами элементов от нескольких сотен до нескольких единиц микрометров. Но в отличие от микросхем, МЭМС, как правило, имеют трехмерную структуру [1, 5]. Для их изготовления используют соответствующим образом адаптированные технологические операции микроэлектроники. Базовым материалом для 95 % микромехани-

ческих приборов служит кремний. Специфические особенности технологии МЭМС касаются многих операций. Область применения изделий МЭМС непрерывно расширяется [4]. Функционирование изделий, а также их изготовление, в значительной степени опираются на традиционные физические и химические процессы, явления, закономерности и свойства веществ, хотя нередко и в неожиданных сочетаниях.

Исходные данные

Для выбора схемотехнических решений реализации в БИС функций измерения изменения емкостей дифференциального конденсатора (ДК) и преобразования их в постоянное напряжение необходимо выполнить следующие требования:

- обеспечить измерение относительного изменения емкостей обкладок чувствительных элементов (ЧЭ) в диапазонах, определяемых чувствительностью элементов;
- изменение выходного напряжения должно быть прямо пропорциональным изменению емкостей обкладок ЧЭ от внешнего воздействия и отклоняться от опорного напряжения в "+" или "-" в зависимости от знака направления воздействия;
- напряжение питания — однополярное $U_{CC} = 5 \text{ В} \pm 10 \%$;
- диапазон рабочих температур от -40 до $+85$ °С.

Номинальная емкость обкладок ДК может быть в пределах от единиц до десятков пикофард (максимум до 100 пФ), а типовое изменение емкостей — до $\pm 30 \%$ на обкладку в момент максимальных воздействий. Поэтому для выполнения адекватной накачки обкладок ДК в зависимости от его номинальной емкости нужен генератор тактовых сигналов с регулируемой частотой от 10 до 500 кГц. Генератор тактовых сигналов может быть внешним или встроенным. Внешний генератор легко настроить на заданную частоту, но это будет дополнительное устройство в составе гибридной сборки микромеханического сенсора, что экономически невыгодно. Встроенный генератор легко может быть реализован как RC-колебательный контур, но его частоту сложно изменять и она будет иметь высокую погрешность установки — до $\pm 30 \%$. Кроме того, простой RC-генератор является сильным источником шумов для аналоговых схем на кристалле. Для решения проблемы в НТЦ "Белмикросистемы" разработан малошумящий RC-генератор, отличающийся пилообразным напряжением в колебательном контуре для снижения уровня шумов и наличием внешнего резистора для настройки частоты.

Конструктивные решения отдельных блоков

В соответствии с выбранным алгоритмом преобразования, накачка обкладок дифференциального конденсатора проводится по определенному закону. Для этого в БИС преобразователя емкость—напряжение (ПЕН) введен блок формирования временной диаграммы, который распределяет тактовую частоту генератора между аналоговыми ключами, коммутирующими прохождение сигналов через обкладки дифференциального конденсатора и внутри БИС ПЕН. Накачка обкладок дифференциального конденсатора осуществляется определенным напряжением накачки, которое должно быть стабильным, так как от него будут зависеть показания сенсора. Для этого в БИС ПЕН введен блок формирования стабильного напряжения накачки.

Выходное напряжение БИС ПЕН отклоняется от опорного напряжения в плюс или минус в зависимости от знака направления воздействия. Это означает, что у БИС ПЕН должен быть блок опорного напряжения. Более того, от опорного напряжения удобно настраивать все внутренние потенциалы БИС, в том числе и напряжение накачки. Так как БИС ПЕН должна иметь однополярное напряжение питания $U_{CC} = 5 \text{ В} \pm 10 \%$, то опорное напряжение логично установить равным $1/2 U_{CC}$ для обеспечения максимальной и симметричной области работоспособности. С точки зрения стабильности в диапазоне напряжения питания, наиболее отработанными в НТЦ "Белмикросистемы" являются источники опорного напряжения

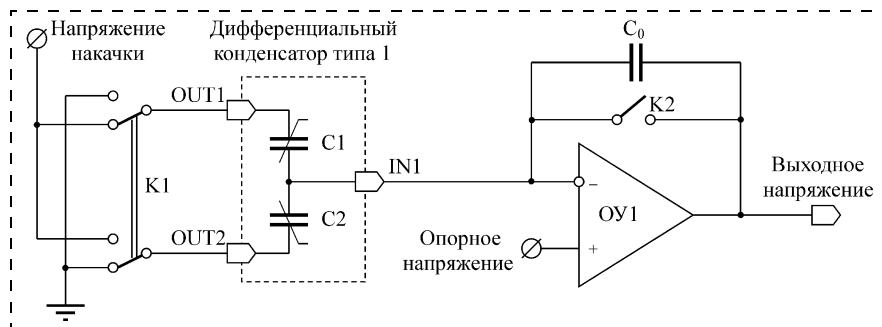


Рис. 1. Структурная схема интегрирующего блока первого типа:

C_0 — интегрирующая емкость; C_1 и C_2 — условно обозначенные обкладки дифференциального конденсатора; K_1 — аналоговые ключи подачи напряжения накачки; K_2 — аналоговый ключ для разряда интегрирующей емкости

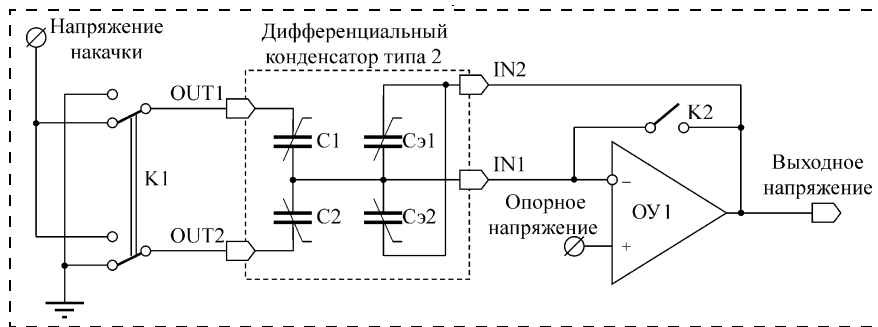


Рис. 2. Структурная схема интегрирующего блока второго типа

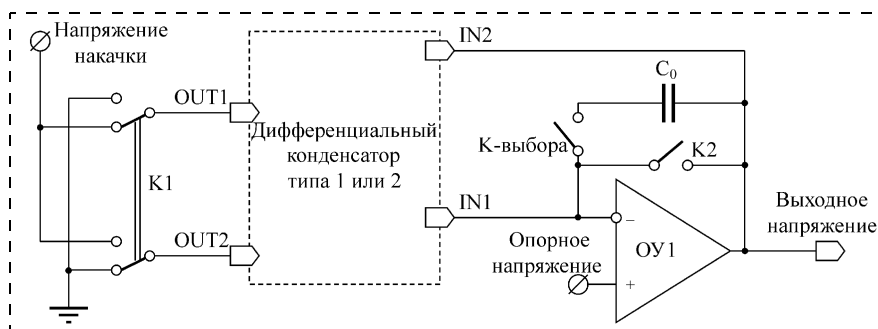


Рис. 3. Структурная схема универсального интегрирующего блока

$U_{REF} = (2,5 \pm 0,1) \text{ В}$. Для более точной настройки опорного напряжения в НТЦ "Белмикросистемы" имеется возможность применения установки лазерной подгонки параметров при измерениях микросхем в процессе их изготовления.

Собственно преобразование емкость—напряжение происходит в интегрирующем блоке. Структурная схема интегрирующего блока первого типа приведена на рис. 1 и реализует наиболее часто применяемый алгоритм преобразования, описываемый формулой

$$Y_1(x) = [C_2(x) - C_1(x)]/C_0. \quad (1)$$

На рис. 1 C_1 и C_2 — условно обозначенные обкладки дифференциального конденсатора.

Такой алгоритм легко реализуется, но имеет один существенный недостаток — преобразование имеет невысокую линейность вследствие того, что интегрирующая емкость C_0 соответствующего конденсатора имеет фиксированное значение и он не изготавливается в едином технологическом процессе с обкладками дифференциального конденсатора.

В литературе [5] встречается другая формула преобразования:

$$Y_2(x) = [C_2(x) - C_1(x)]/[C_1(x) + C_2(x)]. \quad (2)$$

Этот алгоритм существенно уменьшает нелинейность преобразования, но сложно реализуется и поэтому микросхемы с таким алгоритмом преобразования встречаются редко.

Учитывая возможности технологии изготовления дифференциального конденсатора на основе пленок анодного оксида алюминия, представляется возможным создать алгоритм преобразования, обладающий преимуществами алгоритма по формуле (2), но легко реализуемый в соответствии с формулой (1). Для этого в дифференциальном конденсаторе надо создать еще одну пару емкостей C_{31} и C_{32} , эквивалентную рабочей,

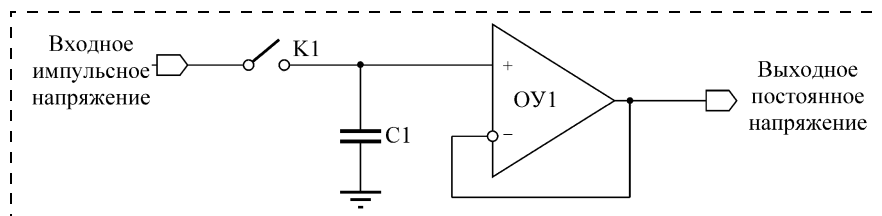


Рис. 4. Структурная схема блока выборки и хранения

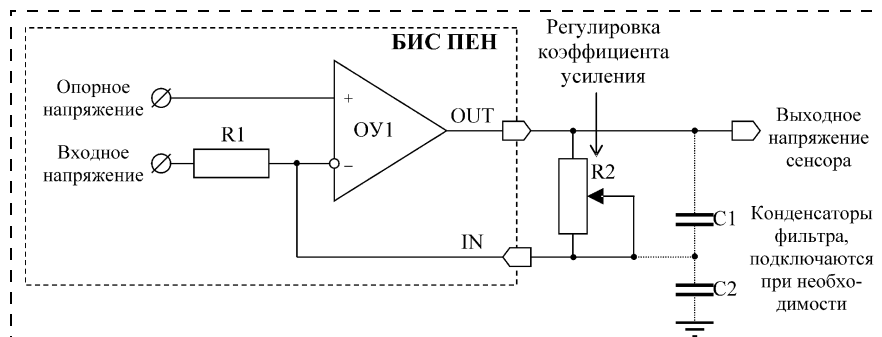


Рис. 5. Структурная схема блока выходного усилителя

и использовать ее в качестве интегрирующей емкости. Тогда формула преобразования будет иметь вид

$$Y_3(x) = [C_2(x) - C_1(x)] / [C_{31}(x) + C_{32}(x)]. \quad (3)$$

Структурная схема интегрирующего блока второго типа приведена на рис. 2. Как следует из рис. 1 и 2, можно достаточно легко реализовать структурную схему универсального интегрирующего блока, приведенную на рис. 3. Она позволяет применять либо простые дифференциальные конденсаторы первого типа, когда ключ К-выбора замкнут и вход IN2 в обрыве, либо сложные дифференциальные конденсаторы второго типа, когда ключ К-выбора разомкнут, и вход IN2 подключается к настроечным емкостям.

Выходное напряжение интегрирующего блока представляет собой импульсную функцию от разности емкостей обкладок дифференциального конденсатора, поэтому его надо преобразовать в постоянное напряжение. Для этого служит блок выборки и хранения, структурная схема которого приведена на рис. 4. Ключ K1 замыкается, когда входное импульсное напряжение достигло установленного уровня (выборка). Выбранное ключом K1 напряжение накапливается и хранится на кон-

денсаторе C1. Операционный усилитель ОУ1 с высоким входным сопротивлением, включенный в режиме повторителя, обеспечивает нагрузочную способность выходного постоянного напряжения.

Так как номинальная емкость обкладок дифференциального конденсатора может изменяться в весьма широких пределах от назначения сенсора, необходимо предусмотреть усилитель выходного напряжения с управляемым коэффициентом усиления. Коэффициент усиления выходного напряжения должен изменяться от единиц до сотен раз. Такое управление целесообразно выполнять на внешних элементах, что позволит одновременно с изменением коэффици-

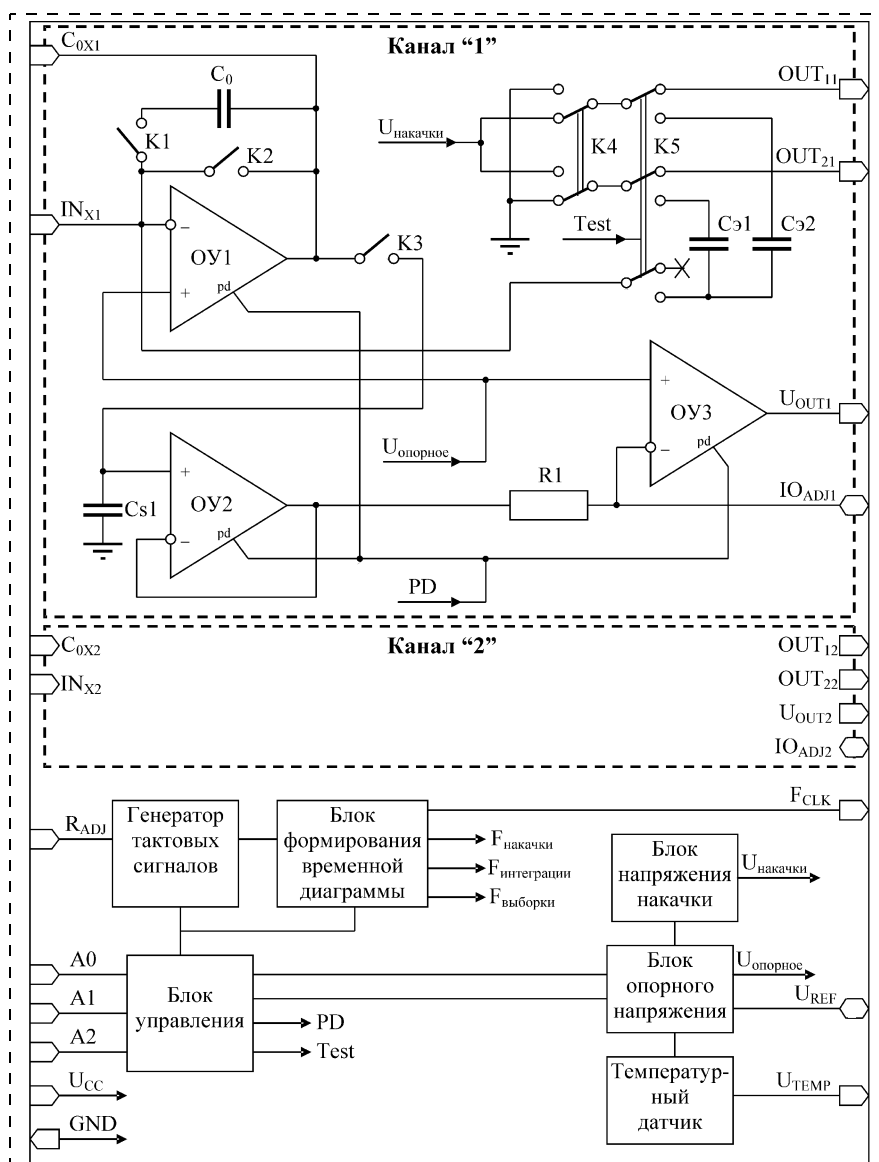


Рис. 6. Обобщенная структурная схема БИС ПЕН

ента усиления реализовать эффективный фильтр шумов на верхних частотах с полосой, например, 100 Гц.

На рис. 5 приведена структурная схема блока выходного усилителя с изменяемым коэффициентом усиления и фильтром верхних частот. Соотношение сопротивлений резисторов R1 к R2 будет определять коэффициент усиления. Операционный усилитель ОУ1 обеспечивает заданную нагрузочную способность по выходу сенсора. Конденсаторы C1 и C2 подключаются при необходимости реализации фильтра.

Схемотехническое решение микромеханического сенсора с чувствительным элементом в виде дифференциального конденсатора

Для эффективного применения микромеханического сенсора у БИС ПЕН необходимо предусмотреть ряд сервисных функций: наличие встроенного температурного датчика с чувствительностью не хуже 2 мВ/°С для обеспечения возможности корректировки показаний сенсора в диапазоне рабочих температур от -40 °С до +85 °С; возможность подачи опорного напряжения от внешне-

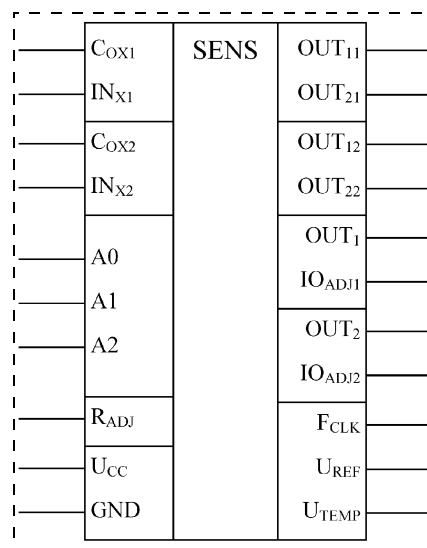


Таблица 1

Назначение выводов БИС ПЕН

Наименование вывода		Назначение вывода
1	C _{OX1}	Вход подключения внешней интегрирующей емкости 1-го канала
2	C _{OX2}	Вход подключения внешней интегрирующей емкости 2-го канала
3	IN _{X1}	Вход 1-го канала дифференциального конденсатора
4	IN _{X2}	Вход 2-го канала дифференциального конденсатора
5	OUT ₁₁	Выход 1 накачки дифференциального конденсатора 1-го канала
6	OUT ₁₂	Выход 1 накачки дифференциального конденсатора 2-го канала
7	OUT ₂₁	Выход 2 накачки дифференциального конденсатора 1-го канала
8	OUT ₂₂	Выход 2 накачки дифференциального конденсатора 2-го канала
9	U _{OUT1}	Вывод выходного напряжения 1-го канала
10	U _{OUT2}	Вывод выходного напряжения 2-го канала
11	IO _{ADJ1}	Вывод подключения резистора регулировки усиления 1-го канала
12	IO _{ADJ2}	Вывод подключения резистора регулировки усиления 2-го канала
13	R _{ADJ}	Вход подключения резистора регулировки тактовой частоты
14	A0	Вход 0-го разряда кода блока управления
15	A1	Вход 1-го разряда кода блока управления
16	A2	Вход 2-го разряда кода блока управления
17	F _{CLK}	Вывод тактовой частоты для синхронизации внешних устройств
18	U _{REF}	Вход-выход опорного напряжения
19	U _{TEMP}	Вывод напряжения температурного датчика
20	U _{CC}	Вывод напряжения питания
21	GND	Общий вывод

Таблица 2

Выполняемые БИС ПЕН функции

Входы блока управления			Выполняемая функция БИС
A0	A1	A2	
0	0	0	Режим с пониженным энергопотреблением
1	0	0	Нормальный режим работы (внутренние U _{REF} и C ₀)
0	1	0	Работа в режиме с внешним U _{REF}
1	1	0	Резервный код
0	0	1	Работа в режиме с внешним C ₀
1	0	1	Работа в режиме с внешним U _{REF} и C ₀
0	1	1	Резервный код
1	1	1	Режим тестирования

Рис. 7. Условное графическое обозначение БИС ПЕН

го прецизионного источника с целью повышения точности и стабильности измерений; возможность перевода в режим с пониженным энергопотреблением в целях применения сенсора в устройствах со ждущим режимом. Кроме того, как показывает опыт, у БИС ПЕН должны быть предусмотрены функции, позволяющие ее тестировать без применения сложной и дорогостоящей оснастки, имитирующей работу внешнего дифференциального конденсатора. С учетом изложенного выше построена обобщенная структурная схема БИС ПЕН (на рис. 6). В табл. 1 приведено назначение выводов БИС ПЕН по обобщенной структурной схеме. В табл. 2 приведены выполняемые БИС ПЕН функции в зависимости от кода по входам блока управления. Условное графическое обозначение БИС ПЕН приведено на рис. 7.

При разработке структурной схемы макетного образца микромеханического сенсора с чувствительным элементом в виде дифференциального конденсатора были учтены его разнообразные возможности по применению. В общем виде следует рассмотреть два варианта структурной схемы: простая одноканальная, с невысокими требованиями по чувствительности и линейности, например, для датчика детонации в ДВС; сложная двухканальная, с высокими требованиями

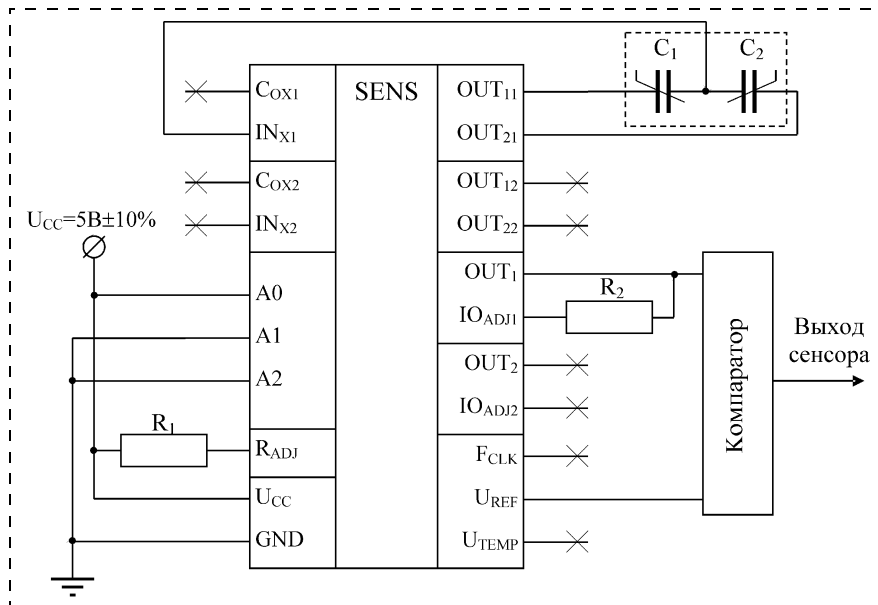


Рис. 8. Структурная схема одноканального микромеханического сенсора

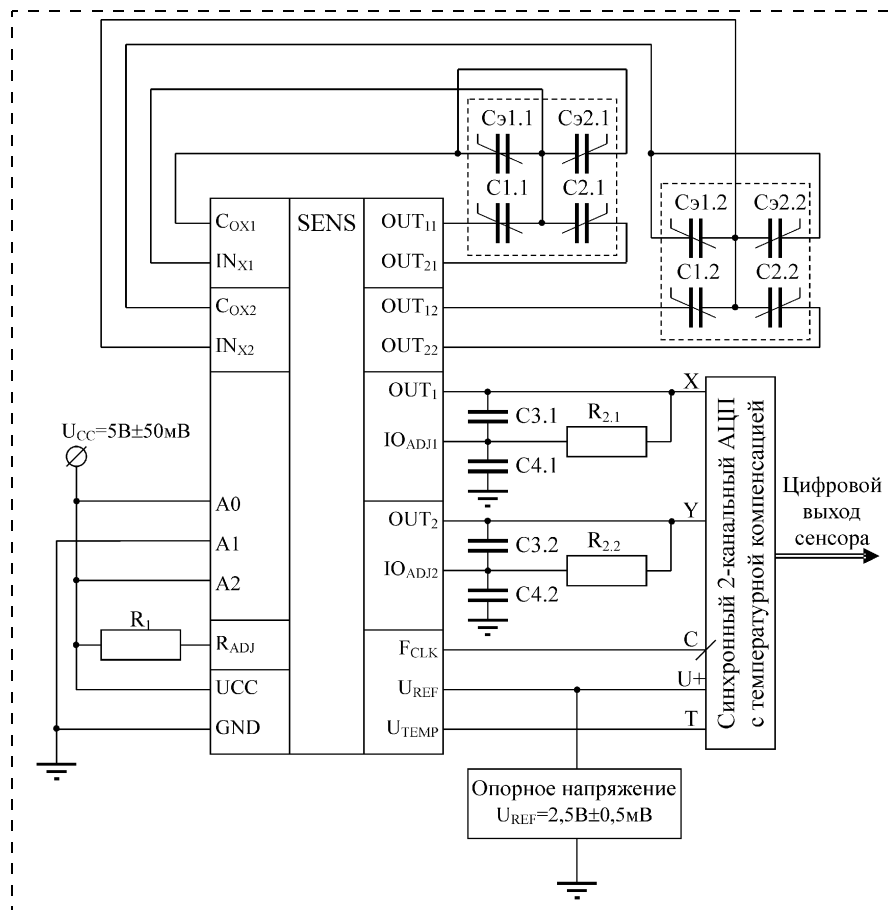


Рис. 9. Структурная схема двухканального микромеханического сенсора

ми по чувствительности и линейности, например, для датчика вертикали. На рис. 8 приведена структурная схема простого одноканального микромеханического сенсора. На рис. 9 приведена структурная схема двухканального микромеханического сенсора с внешним опорным напряжением и интегрирующими емкостями в составе дифференциальных конденсаторов.

Заключение

Предложен один из путей схемотехнического решения БИС преобразователя емкость—напряжение для микроэлектромеханического сенсора общего назначения с чувствительным элементом в виде дифференциального конденсатора. Разработанная структурная схема универсальной БИС преобразователя емкость—напряжение пригодна для построения разнообразных микромеханических датчиков с чувствительными элементами емкостного типа.

Список литературы

1. **Нано- и микросистемная техника.** От исследований к разработкам / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. — 592 с.
2. **Иванов А. А., Мальцев П. П., Телец В. А.** О направлениях развития микросистемной техники // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 1. С. 2—12.
3. **MEMS market to reach \$12,5 billion by 2010** // Military & Aerospace Electronics. 2006. July.
4. **RF MEMS market will reach \$1.1 billion by 2009** // Military & Aerospace Electronics. 2005. 23 Nov.
5. **Мухуров Н. И.** Аллюмооксидные микро-, наноструктуры для микроэлектромеханических систем. Минск: УП "Бестпринт", 2004. 166 с.
6. **Кудряшов Э. А.** Сравнительный анализ алгоритмов работы емкостных преобразователей // Sensors & Systems. 2001. № 7. С. 10—15.

УДК 621.38 + 621.35

Н. А. Яштулов*, канд. техн. наук, ст. научн. сотр.,
С. С. Гаврин*, инженер,
В. А. Лабунов**, д-р техн. наук, акад. БАН,
гл. науч. сотр.,

А. А. Ревина***, д-р хим. наук, вед. научн. сотр.,
*Наносервис МЭИ

**Белорусский государственный университет
информатики и электроники

***Институт физической химии и электрохимии
им. А. Н. Фрумкина РАН

ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ КАК КАТАЛИТИЧЕСКАЯ НАНОМАТРИЦА ДЛЯ МИКРОМОЩНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Представлены результаты формирования нанокатализаторов платиновой группы на матрице из пористого кремния. Рассмотрена возможность направленного роста углеродных нанотрубок на подложке из кремния. Показано влияние типа проводимости, степени пористости, геометрии пор кремния на параметры наночастиц катализаторов для источников тока в электронике.

Ключевые слова: нанотехнологии, пористый кремний, микромощный твердополимерный топливный элемент, нанотрубки, наноэлектрокатализ, обратномиллярный раствор, наночастицы палладия, атомно-силовая микроскопия.

Введение

Поиск альтернативных источников энергии стал особенно актуален в связи с последними успехами нанотехнологии и появлением таких перспективных средств, как нанотрубки, наномембраны, нанопористые подложки и т. д. Источники тока и сенсоры, совместимые с чипами микро- и нанoeлектронных схем по-новому решают проблемы питания, существующие в технике конвергентных микро- и наносистем на кристалле за счет использования пассивного объема чипа, а также вопросы защиты электронного оборудования. Технологическое воплощение таких возможностей является основой создания нового поколения наноэнергетических устройств, отвечающих потребностям рынка беспроводных электронных систем как для спецсредств, так и для массовой электронной аппаратуры.

Принципиальное улучшение характеристик источников энергии для микро- и нанoeлектронной приборной базы предполагается осуществить с использованием наноструктурированного пористого кремния (ПК). Применению ПК для указанных вы-

ше целей посвящены многочисленные публикации как в иностранной научной литературе [1–3], так и в отечественной (например, последние — [4–6]). Ведущие научные журналы России в области нанотехнологии уделяют этому перспективному направлению постоянное внимание [7, 8].

Существующие основы конструирования портативных топливных элементов (ТЭ) в принципе позволяют изготавливать на основе ПК весь мембранно-электродный блок:

- газоподводящие сепарирующие каналы для топлива и окислителя;
- газодиффузионные слои;
- электроды (анод и катод) с высокими значениями удельной внутренней поверхности до $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$;
- наноструктурированные матрицы для формирования активных каталитических слоев;
- униполярные проводящие мембраны.

Осуществляется комбинированный вариант с применением стандартных твердополимерных мембран (например, типа "Nafion") и углеродных нанотрубок для газодиффузионных и каталитических слоев. Опубликованные к настоящему времени данные [1, 2, 3, 5, 6, 8] по конструкциям и выходным параметрам прототипов воздушно-водородных портативных ТЭ с использованием ПК имеют сходные характеристики и демонстрируют значительный прогресс в применении нанотехнологий. Например, значения удельной мощности достигают $80 \text{ мВт}/\text{см}^2$ при напряжениях до 1 В.

Тем не менее, варьирование конструкционных особенностей, оригинальности изготовления анодов и катодов из ПК, подбора катализаторов и мембран пока не приводит к обеспечению достаточной эффективности представленных моделей портативных ТЭ для непосредственного внедрения в серийное производство. В результате завершился начальный, во многом эвристический, этап конструирования портативных ТЭ на основе ПК. Следующий необходимый и сложный этап заключается в дальнейшем продвижении нанотехнологических принципов формирования отдельных элементов мембранно-электродных блоков и разработке фундаментальных основ функционирования портативных ТЭ. Основного внимания требуют замена или кардинальное совершенствование стандартных униполярных мембран и создание особых наноматричных катализаторов на ПК [1].

В настоящей статье рассматривается возможность направленного контролируемого формирования высокоэффективных нанокатализаторов в матричной основе ПК. Исследуется влияние состава исходной жидкофазной среды и характеристик наноматрицы ПК на параметры синтезируемых катализаторов для портативных водородно-воздушных ТЭ.

Методика получения и исследование катализаторов на пористом кремнии

Пористый кремний получали при анодной электрохимической обработке монокристаллического кремния в водно-спиртовых растворах плавиковой кислоты (HF). В качестве исходных использовались кремниевые пластины как *p*-типа проводимости, легированные бором, так и *n*-типа, легированные сурьмой, с концентрациями до 10^{16} ат/см³. Электролитом служили 25 %-ные этанольные (C₂H₅OH) растворы 48 %-ной плавиковой кислоты. Анодирование проводили при плотностях тока от 10 до 80 мА/см². Время анодирования изменяли от 5 до 90 мин для получения пористого слоя необходимой толщины и степени пористости. Затем образцы промывались в спирте и подвергались сушке.

Нанокластеры палладия Pd и платины Pt на ПК и углеродных нанотрубках (УНТ) формировались методом радиационно-химического синтеза [9]. В мицеллярный раствор 0,15 М бис-(2-этилгексил) сульфосукцината натрия (АОТ) в изеооктане вводили раствор соли соответствующего металла (Meⁿ⁺) до необходимой степени гидратации (мольного соотношения $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$). Значения ω изменялись в пределах от 1 до 10. Для АОТ (99 %, Sigma) в качестве растворителя служил изеооктан (хроматографически чистый). Солюбилизацию проводили на установке УЗДН-2Т, затем насыщали инертным газом для удаления кислорода. Радиационное восстановление осуществлялось γ -излучением ⁶⁰Со на установке "ГУРХ 100000" с дозой от 5 кГр. Далее мицеллярная система обрабатывалась *n*-гептаном и промывалась дистиллированной водой для разрушения мицелл и осаждения металлов на подложке.

Термическое и плазмостимулированное осаждение применялось для синтеза УНТ. УНТ и УНТ на кремнии синтезированы при атмосферном или пониженном давлении (10^5 — 10 Па) в реакторе трубчатого типа диаметром 10 мм путем каталитического пиролиза жидких (C₈H₁₀-орто-ксилол) или газообразных (C₂H₂-ацетилен) углеводородов с использованием ферроцена (Fe(C₂H₅)₂) или никеля (Ni) как катализаторов. Рост УНТ в результате термического распада ферроцена вызван осаждаемыми на подложку из газовой фазы микрочастицами железа.

Состояние частиц металлов в исходных растворах контролировалось на спектрофотометрах Specord M-40 и UV-3101 PC в диапазонах длин волн 200—900 нм при температуре 25 °С. Количественная оценка содержания Pd и Pt осуществлялась на атомно-адсорбционном спектрометре "Квант-Z.ЭТА" с двухлучевым двухканальным алгоритмом и автоматической коррекцией помех с использованием обратного эффекта Зеемана. Для исследования наноструктур на поверхности использовались методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) — прибор JSM-7401F (JEOL) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) — прибор NTegra Prima (NT-MDT).

Структура нанопористых электрокатализаторов

Именно на поверхности наночастиц-катализаторов происходят как анодный процесс окисления водорода, так и катодный процесс восстановления кислорода в микротопливных элементах. Поэтому скорость разделения зарядов в электрохимических реакциях должна возрастать при увеличении удельной поверхности частиц-катализаторов. Однако при уменьшении размеров наночастиц резко возрастает их склонность к агрегации и ухудшаются технические характеристики при эксплуатации в источниках тока [1, 3, 6]. Таким образом, чрезвычайно важно ставить и решать задачи управления размерами, формой и стабильностью наночастиц-катализаторов, выяснять закономерности процесса их формирования, изучать влияние условий синтеза и структуры матрицы-подложки на каталитическую активность. Причем диапазон оптимальных условий специфичен для каждой конкретной технологической системы.

В качестве наноструктурирующей матрицы использовался ПК. Промежуточными композитными слоями для увеличения зоны реакции служили УНТ. На рис. 1 приведена микрофотография (РЭМ) одного из полученных образцов ПК. На рис. 2 представлена микрофотография (РЭМ) синтезированных УНТ, которые применялись как газодиффузные и каталитические слои между подложкой ПК и униполярной мембраной.

В результате изменяемых условий анодирования были получены образцы ПК с толщиной пленки до 100 мкм, а степень пористости составила от 5 до 80 %. Для образцов исходного кремния с *n*-типом проводимости характерен набор пор достаточно широкого диапазона — до 1 мкм с различной морфологией, а для образцов с *p*-типом проводимости — в основном удается формировать поры менее 50 нм. Зарождение пор начинается с поверхности исходного кремния на микроуглублениях и дефектах структуры, и далее фронт травления перемещается в глубину кристалла. При наложении анодного потенциала дырки начинают мигрировать к поверхности раздела электролит—кремний. Контакт кремния с

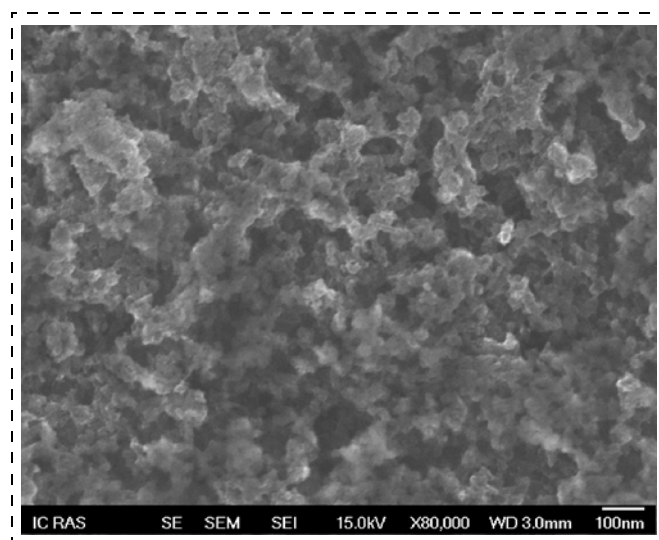


Рис. 1. РЭМ поверхности пористого кремния

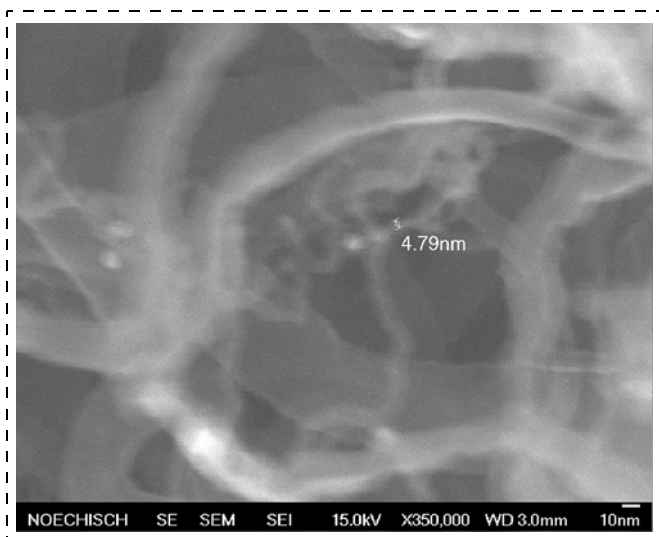


Рис. 2. РЭМ синтезированных УНТ

растворами HF приводит к насыщению поверхности водородом, поверхность покрыта группами кремний—водород. Атомы кремния могут переходить в раствор с образованием фторидного комплекса при снятии блокирующего влияния водорода за счет взаимодействия с дырками. Дальнейший рост пор обусловлен дрейфом дырок к кончикам пор с повышенной напряженностью электрического поля. В этом случае преимущественно формируются поры наноразмеров.

В зависимости от степени пористости и геометрии пор значение внутренней удельной поверхности ПК составляет от 10 до 600 м²/см³. Наличие подобной высокоразвитой поверхности, которая служит стабилизатором — матрицей химически активных наночастиц-катализаторов, определяет рассматриваемую перспективную область применения ПК для мощных источников тока в электронике. Необходимо отметить, что каталитическая структура ПК может быть получена и другими способами [1, 5—7].

Среди широко представленных к настоящему времени методов синтеза УНТ одним из наиболее перспективных зарекомендовал себя метод дозированной инъекции аэрозоля жидких углеводородов с осаждаемым на подложку катализатором из газовой фазы (CVD-метод) [8]. К основным преимуществам, в первую очередь, следует отнести широкое варьирование типа и состава компонентов, экономичность и регулируемость роста по геометрии и виду синтезируемых УНТ.

Для направленного формирования прямого газодиффузионного каталитического контакта ПК и УНТ исследована возможность роста УНТ непосредственно на кремниевой подложке с подавлением роста на участках диоксида кремния SiO₂ вышеуказанным методом (CVD) с катализатором Fe(C₂H₅)₂.

Показано, что селективность роста на фазовой границе Si/SiO₂ варьируется изменением концентрации катализатора, скорости потока реагентов,

температуры рабочей зоны реактора и связана с характером изменения энтальпии адгезии и скоростью диффузии частиц железа к подложкам кремния и диоксида кремния. Одной из главных проблем получения унифицированных УНТ является неравномерность протекания процессов по площади поверхности синтеза. Например, в реакторе трубчатого типа диаметром 10 мм в области зоны стационарной температуры по центру и в периферийной зоне трубы наблюдается эффект смены типа селективности роста и изменения структуры УНТ. Полученные данные, вероятно, свидетельствуют об изменении механизма роста УНТ по объему реактора. Для реакторов трубчатого типа характерны два механизма роста. В первом варианте УНТ формируются на кластере катализатора, фиксированном на поверхности подложки. Во втором варианте кластер катализатора отделяется от подложки и перемещается от нее к переднему фронту роста. Тип и степень легирования кремниевой подложки оказывают существенное влияние на механизм роста УНТ. В данном случае повышенная чувствительность к локальным неоднородностям в реакционной системе всего комплекса параметров синтеза требует дальнейших конструктивных, технологических и теоретических уточнений для разработок функциональных мембранно-электродных блоков.

В наших последних публикациях [4, 8] было проанализировано влияние степени гидратации ω исходных растворов металлов на размеры наночастиц. Обнаружено, что исходная стабилизированная высокоорганизованная жидкофазная среда во многом предопределяет характер последующего синтеза каталитических нанокластеров металлов на поверхности УНТ и ПК. Установлено, что из растворов с меньшим значением ω на подложку адсорбируются наночастицы меньших размеров. Показана необходимость использования наноструктурирующих матриц ПК для стабилизации наночастиц.

В настоящей работе использовался ПК как *n*-типа, так и *p*-типа проводимости. На рис. 3 представлена микрофотография (АСМ) частиц палладия (Pd) на ПК *n*-типа со степенью пористости 5—10 % и значением $\omega = 1,5$. Определение геометрической формы и получение статистического распределения их по размерам проводилось методом обработки сканов, имеющих зернистую или пористую структуру (*Grain Analysis — GA*).

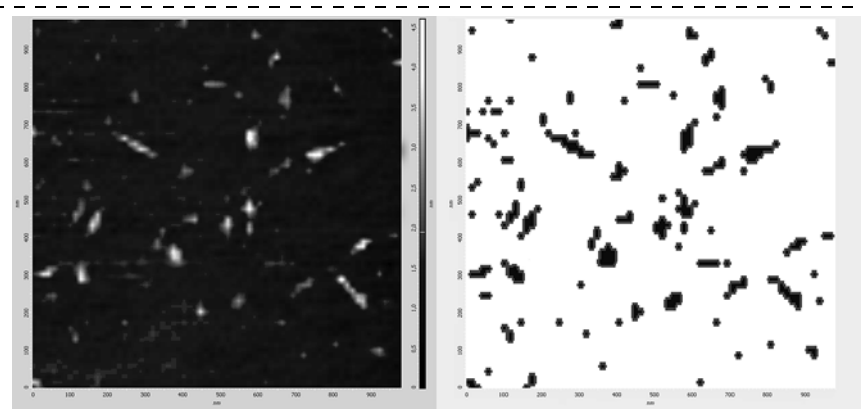


Рис. 3. АСМ наночастиц палладия ($\omega = 1,5$). Слева топология, справа маска GA

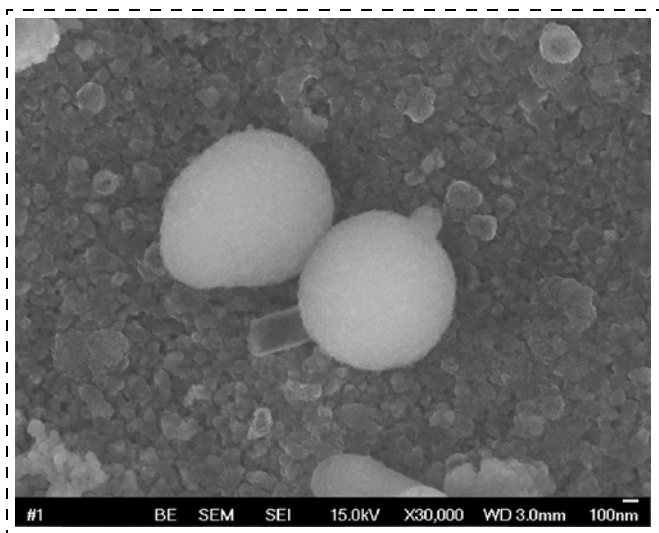


Рис. 4. РЭМ агрегатов палладия на пористом кремнии

На рис. 4 представлена микрофотография (РЭМ) частиц палладия на ПК *n*-типа со степенью пористости 70 % и значением $\omega = 1,5$. Исходные частицы Pd и Pt формируются в пуле обратной мицеллы, которая ограничивает их размер до 5–10 нм и стабилизирует оболочкой молекул АОТ [8, 9]. Изменяя условия синтеза и, в частности, степень гидратации ω , можно управлять размерами растущей частицы. В наших экспериментах для ПК *n*-типа при степенях пористости более 20 % для всех значений ω от 1,5 до 8,0 получены аналогичные результаты, проиллюстрированные на рис. 4. Происходит агрегация мелких наночастиц до размеров 100–600 нм. Для образцов ПК *n*-типа со степенью пористости 5–10 % и $\omega = 1,5$ (см. рис. 3) удастся фиксировать размеры наночастиц в интервале 5–40 нм, но при $\omega \geq 3,0$ общее число адсорбированных на подложке наночастиц в этом случае резко снижается [8].

На рис. 5 представлена микрофотография (РЭМ) частиц палладия на ПК *p*-типа со степенью пористости 40 % и значением $\omega = 1,5$. Для образцов ПК *p*-типа определяющим фактором по размерам наночастиц является степень гидратации, а не пористость. Для всех степеней пористости от 10 до 70 % фиксировались наночастицы с размером менее 50 нм и преимущественной фракцией до 10 нм. При увеличении степени пористости от 10 до 70 % растет общее число адсорбированных наночастиц. Увеличение же степени гидратации ω от 1,5 до 8,0 вызывает уменьшение числа адсорбированных наночастиц. В действительности на поверхности ПК присутствуют наночастицы разных размеров, а сама поверхность ПК по геометрии и форме пор неоднородна.

Приведенные выше результаты могут быть интерпретированы в рамках размерных эффектов соответствия исходных наночастиц металлов в водно-органической фазе структуре пор наноматрицы ПК. Действительно, для ПК *n*-типа характерны поры большого размера, которые не препятствуют агрегации наночастиц из раствора. Исключение составляет ПК *n*-типа с низкой степенью пористости, в котором преобладают мезопоры от 2 до 50 нм и соответственно форми-

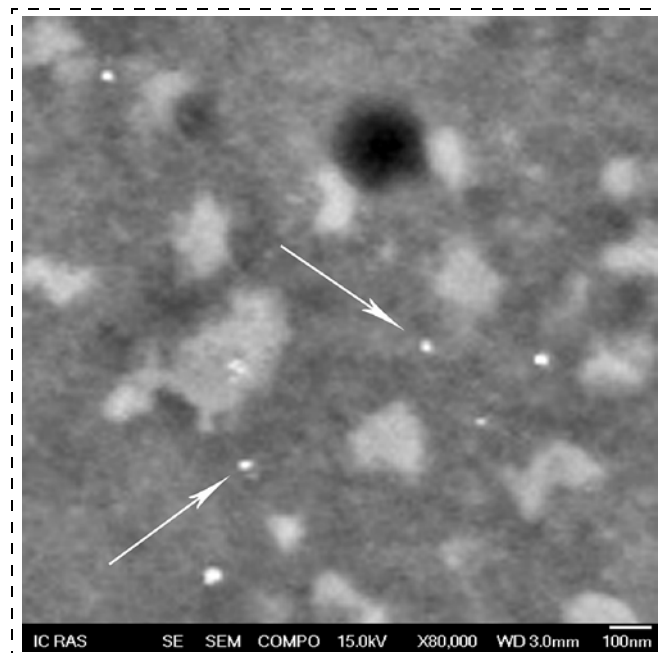


Рис. 5. РЭМ наночастиц палладия на поверхности пористого кремния

руются наночастицы аналогичных размеров. В ПК *p*-типа доминируют поры с размерами менее 10 нм, и при адсорбции в них наночастиц с такими же или меньшими размерами действительно происходит стабилизация наночастиц.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-08-00496-а.

Список литературы

1. Chunhua Feng, Philip C. H. Chan, I.-Ming Hsing. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrole / Nafion composite film for microfabricated fuel cell applications // *Electrochemistry Communications*. 2007. N 9. P. 89–93.
2. Wainright J. S., Savinell R. F., Liu C. C., Litt M. Microfabricated fuel cells // *Electrochimica Acta*. 2003. N 48. P. 2869–2877.
3. Meyers J. P., Maynard H. L. Design considerations for miniaturized PEM fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2002. N 109. P. 76–88.
4. Гаврин С. С., Яштулов Н. А., Кезиков А. Н., Ревина А. А. Исследование размерных эффектов наночастиц палладия // Матер. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Граница. 2007. Т. 3. С. 165.
5. Гринько В. В., Лапин Н. В., Вяткин А. Ф. Изготовление мембранно-электродного блока на основе макропористого кремния для портативного топливного элемента // Матер. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Граница. 2007. Т. 3. С. 167.
6. Забродский А. Т., Гуревич С. А. Микро- и нанотехнологии для портативных воздушно-водородных микротопливных элементов // Матер. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Граница. 2007. Т. 3. С. 135.
7. Старков В. В. Монолитные топливные элементы на основе кремния // *Нано- и микросистемная техника*. 2006. № 3. С. 26–30.
8. Яштулов Н. А., Гаврин С. С. Нанопористые композитные катализаторы для микромошных источников тока // *Наноиндустрия*. 2007. № 2. С. 36–39.
9. Магомедбеков Э. П., Козлов А. И., Кезиков А. Н., Грунский В. Н., Ревина А. А. Радиационно-химический синтез стабильных наночастиц палладия и их каталитические свойства // Матер. конф. "Прикладные аспекты химии высоких энергий". М., 2004. С. 63–64.

УДК 681.586

А. С. Сигов, д-р физ.-мат. наук, проф., ректор Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет),

С. С. Вербицкий, канд. физ.-мат. наук, вед. научн. сотр.,

В. Н. Емохонов, д-р физ.-мат. наук, проф., директор,

А. А. Шилиев, канд. физ.-мат. наук, вед. научн. сотр., Институт энергетических проблем химической физики РАН

К ВОПРОСУ О ПРЕДЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ТЕПЛОВЫХ ПРИЕМНИКОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Теоретически и экспериментально исследована возможность изготовления тепловых детекторов излучения с максимальной обнаружительной способностью и высоким быстродействием. Получено соотношение, связывающее физические параметры и геометрические размеры чувствительных элементов детекторов, при которых функция преобразования электромагнитной энергии не зависит от частоты. Предложена новая комбинация физических принципов поглощения энергии излучения и последующего ее рассеяния в детекторе.

Ключевые слова: тепловой приемник, максимальная обнаружительная способность, высокое быстродействие, широкий диапазон длин волн.

Введение

Тепловые приемники излучения являются наиболее универсальными приборами, с помощью которых можно регистрировать излучение практически любой длины волны — видимый, инфракрасный (ИК), субмиллиметровый (СММ) и СВЧ диапазоны.

К настоящему времени зарубежные фирмы, несмотря на сильное противодействие фирм-производителей фотонных приемников, достаточно полно решили проблему ИК-тепловизора на основе многоэлементных (матричных) тепловых приемников (основная длина волны 10 мкм). Основным фактор, позволивший создать матричные приемники и видеокамеры на их основе, — это технология микромеханики, которая применяется для создания различных микроминиатюрных конструкций в кремнии — основном материале микроэлектроники, а также успехи в области вычислительной техники.

Несмотря на успехи, достигнутые в области разработки тепловых приемников, отсутствуют необходимые теоретическое и экспериментальное обоснования их работы, что затрудняет улучшение их рабочих характеристик и не позволяет достичь предельных параметров.

Решены некоторые теоретические и экспериментальные проблемы создания приемников с предельными характеристиками: максимальной чувствительностью при заданном быстродействии [1].

Рассматриваются две ситуации, возникающие при изготовлении образцов детекторов:

- в первом случае (рис. 1, а) приемный элемент (ПЭ) детектора располагается на подложке из кремния с высокой теплопроводностью μ_1 и соответственно с большой температуропроводностью χ_1 покрытого слоем диэлектрика с низкой теплопроводностью μ_2 (в основном используются SiO_2 , Si_3N_4 , Carpton), что соответствует быстрому прогреву (охлаждению) при поглощении ПЭ импульса электромагнитной энергии; такой приемник имеет высокое быстродействие;
- во втором случае (рис. 1, б) чувствительный элемент располагается на тонкой мембране с низкой температуропроводностью из SiO_2 , Si_3N_4 на кремниевой подложке, но кремний из-под мембраны вытравлен, т. е. теплоотток в окружающую среду мал и нагрев ПЭ, площадь которого S , внешним излучением оказывается самым высоким.

Приемная площадка S обычно покрывается поглощающим покрытием — черной (сажей, золотой чернью т. д.) или полупоглощающим покрытием с коэффициентом поглощения A .

Падающее излучение поглощается на площади S , нагревает ее до температуры ΔT за время τ (τ — быст-

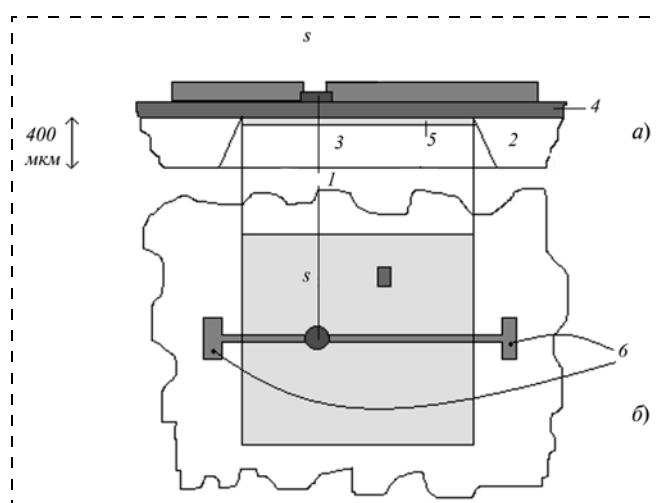


Рис. 1. Тепловой приемник:

а — полость не вытравлена; б — кремний из-под мембраны вытравлен: 1 — ТЧЭ — терморезистор из полупроводника; 2 — подложка из кремния (не вытравлена); 3 — полость (вытравлена); 4 — мембрана (SiO_2 , Si_3N_4); 5 — полупоглощающая пленка; 6 — контакты

родействие — время выхода на стационарное состояние при воздействии на приемник прямоугольным импульсом). Далее необходимо зарегистрировать величину ΔT каким-либо термочувствительным элементом (ТЧЭ) площади s (например, тонкопленочный терморезистор или термопара). Необходимо, чтобы $S/s \gg 1$, за исключением случаев, когда материал ТЧЭ совмещает в себе функцию поглотителя и регистратора ΔT .

Теория теплового быстрогодействия детекторов

Показано, что в случае, когда требуется повышенное быстродействие τ , необходимо увеличить скорость теплооттока в подложку от ПЭ за счет уменьшения его геометрических размеров и увеличения температуропроводности.

Решена трехмерная тепловая задача изменения средней температуры $\langle T(t) \rangle$ ПЭ при поглощении им импульса электромагнитной энергии прямоугольной формы с плотностью потока P_0 (рис. 2).

Для решения этой задачи рассмотрена модель в виде полубесконечного тела с теплопроводностью μ_1 , покрытого тонким теплоизолирующим слоем толщиной l , причем $\chi_2/\chi_1 \ll 1$. Приемный элемент имеет форму прямоугольника с размерами $2a \times 2b = S$. Задача решена с помощью численных расчетов на ЭВМ, а также получены аналитические асимптотические значения зависимости $\langle T(t) \rangle$ от времени t (рис. 2).

Изменение средней температуры $\langle T(t) \rangle$ при выходе ее на стационарное значение описывается выражением

$$\langle T(t) \rangle = (P_0/2\pi\mu_1)(L + 2\pi\mu_1 l/\mu_2)(1 - (\tau/t)^{1/2}), \quad (1)$$

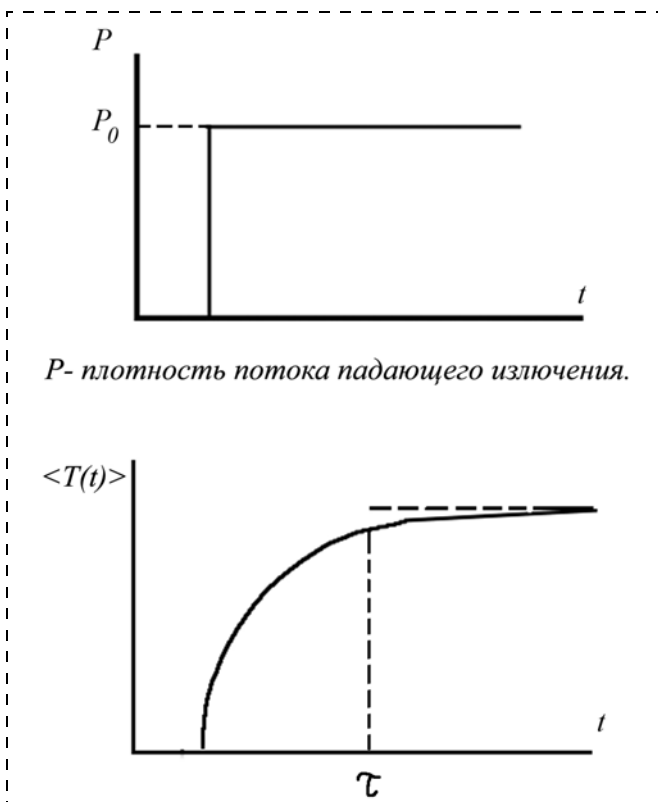


Рис. 2. Зависимость усредненной по поверхности S температуры приемника $\langle T(t) \rangle$ от времени

где $L = 4/ab\{b^2 a \ln(a/b + (1 + a^2/b^2)^{1/2}) + a^2 b \ln(b/a + (1 + b^2/a^2)^{1/2}) + 1/3[a^3 + b^3 - (a^2 + b^2)^{3/2}]\}$ при $t \gg \gg L^2/\chi_1, l^2/\chi_2$, величина τ является функцией $L, I, \mu_2, \mu_1, \chi_2, \chi_1$.

Здесь следует отметить, что на начальном участке зависимости $\langle T(t) \rangle$ ($t < L^2/\chi_1$) имеет корневой характер $\langle T(t) \rangle \propto t^{1/2}$, т. е. теплоотток от ПЭ происходит одномерно. Асимптотическое значение величина $\langle T(t) \rangle$ принимает только тогда, когда отток теплоты от чувствительного элемента происходит в телесный угол, близкий к 2π .

Экспериментальные исследования быстродействующих тепловых детекторов проводились на образцах, где в качестве подложки применялся Si, BeO, в качестве теплоизолирующего слоя — SiO_2 , Si_3N_4 и Carpton, толщиной 0,1–0,5 мкм. Для величины τ получены значения от $0,3 \cdot 10^{-6}$ с до $3 \cdot 10^{-8}$ с, максимальное значение пороговой чувствительности $\text{NEP} \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$.

Не проводились специальные исследования детекторов с чувствительным элементом на мембране по увеличению его быстродействия, так как имеется обширная литература по экспериментальным исследованиям такого типа приемников [1].

Обычно этот тип детекторов используется там, где нужна максимальная чувствительность, например в тепловизорах, и не нужно высокое быстродействие. Можно ограничиться значением $\tau \sim 10^{-2}$ с.

Термочувствительные материалы для тепловых детекторов

Разработаны новые монокристаллические пленки термочувствительных материалов, в основном для медленных детекторов, которые изготавливаются на мембране. Здесь важно получить максимальное соотношение сигнал/шум.

Получены монокристаллические тонкопленочные термопары на основе Bi, Pb, Sb, Sn, в которых отсутствуют шумы типа $1/f$, и полупроводниковые пленочные резисторы с высокой степенью монокристалличности, обладающие высоким значением температурного коэффициента сопротивления $\alpha \approx 5 \dots 8 \%$. В этом случае значение сигнала V_c максимальное. Зависимость изменения сопротивления резистора ΔR от приращения температуры ΔT имеет вид

$$\Delta R \approx R_0 \alpha \Delta T, \quad (2)$$

где R_0 — значение сопротивления ТЧЭ при начальной температуре T_0 .

При разработке тепловых приемников большое значение имеет расположение ТЧЭ в приемном элементе и его геометрические размеры. Как уже отмечалось, необходимо, чтобы $S/s \gg 1$. Это позволит при нанесении черни на ПЭ избежать возможности ее попадания на ТЧЭ. Как правило, поглощающие покрытия обладают электропроводящими свойствами и шунтируют терморезистор, что уменьшает величину α и ухудшает его шумовые характеристики. Кроме того, усложняется задача максимального поглощения электромагнитной энергии приемным элементом.

Из литературных данных следует, что принципиальным пределом увеличения соотношения сигнал/шум $\rightarrow V_c/V_{ш}$ являются флуктуации температуры.

Фактически авторы основополагающих (invited) статей [2] ориентируют разработчиков на прямую ошибку. Предельным считается значение $V_c/V_{ш}$, которое определяется флуктуациями температуры приемника $(\Delta T)^2 \sim K_B T^2/C_v$. Здесь соответственно K_B , T , C_v — постоянная Больцмана, температура и теплоемкость приемника.

Существует обширная литература, в которой убедительно доказано, что таких флуктуаций не существует (школа Онсагера, де Гроота, Н. Н. Боголюбова) [3]. "Избыточный шум" тепловых приемников обусловлен скорее плохой технологией изготовления термочувствительных элементов, которую можно улучшить (т. е. здесь нет принципиальных физических ограничений, как в случае с флуктуациями температуры).

Основной принципиальный механизм возникновения шумов в терморезисторах на основе полупроводников связан с флуктуациями числа носителей потока заряда в объеме полупроводника (p — n -переходе, диоде Шоттки). Остальные типы шумов, имеющие зависимость от частоты f как $1/f$, связаны с технологическими дефектами полупроводниковых пленок, используемых в тепловых приемниках в качестве ТЧЭ. К таким известным дефектам можно отнести наличие дендритных острий на границе контакта металл—полупроводник (диод Шоттки), а также то, что тонкая пленка полупроводника обычно представляет собой поликристалл. В обоих случаях флуктуации возникают вследствие пространственных неоднородностей.

Устранение этого типа шумов оказалось возможным при использовании в качестве ТЧЭ контакта металл — полупроводниковая пленка германия, выращенная термическим испарением в вакууме по схеме пар—жидкость—кристалл. Температура подложки во время роста пленки составляла 500...600 °С. Размеры кристаллитов в пленке (10...30 мкм) превышали расстояние между металлическими контактами (2 мкм). Оценочные измерения показали, что таким образом удается практически полностью исключить шумы, обусловленные пространственной неоднородностью. Преобладающими флуктуациями в выбранной контактной системе является дробовой шум:

$$V_{ш}^2 \approx 2qI_0(R_0)^2\Delta f, \quad (3)$$

здесь q — заряд электрона; I_0 — ток питания; $V_{ш}$ — напряжение шума.

Тонкопленочное неселективное покрытие для поглощения излучения (НПП)

Хорошо известны поглощающие покрытия типа черни (например, сажа), материалом для изготовления которых является графит, золото, платина и др. Эти поглотители несовместимы с технологией микроэлектроники и микромеханики, так как имеют плохую адгезию к подложке, на которой они находятся. Разработаны тонкопленочные неселективные покрытия, хорошо поглощающие излучение как в ИК, так и в СММ диапазонах. Используется комбинация из диэлектрической пленки, в которой выращиваются тонкие металлические нити из "плохого" металла (с точки

зрения его электронных свойств — число электронов в зоне проводимости металла не должно быть меньше, чем это следует из критерия превращения металла в экситонный диэлектрик [4]). Благодаря наличию в диэлектрической основе тонких металлических нитей, диаметр $D \approx 0,03$ мкм которых значительно меньше глубины скин-слоя, электромагнитное излучение глубоко проникает в толщу поглотителя и возбуждает в нитях замкнутые токи и плазменные колебания, поглощение энергии происходит за счет Джоулевых потерь.

Диэлектрическая основа представляет собой протяженно-волоконную полимерную мембранную структуру из полиакрилонитрила, на которую осаждением в вакууме наносился слой металла (полуметалла). Число последовательных циклов осаждения мембранная структура — металл определяется диапазоном длин волн, в котором используется поглотитель (покрытие на металлической подложке с числом слоев порядка 300...1000 имеет коэффициент отражения ≥ -20 —23 дБ в СВЧ области).

Отметим, что поглощающих покрытий для СММ диапазона практически не существует.

Для поглощения энергии приемниками в этой области спектра используются микроантенны. Недостатки такого способа очевидны: всякая антенна узкополосна и требуется ее согласование с импедансом нагрузки. Учет этих факторов приводит к усложнению конструкции приемника и потери чувствительности. Анализ литературных данных показывает, что в этом случае невозможно создать многоэлементный тепловой приемник для "визорной" системы.

Коэффициент поглощения $A \approx 90$...94 % в интервале длин волн λ от 8 до 16 мкм при толщине НПП 0,08—0,2 мкм. В СММ диапазоне в заданном интервале длин волн от λ_1 до λ_2 значение $A \approx 70$...80 % при толщине покрытия 0,2...0,6 мкм (при $\lambda_2/\lambda_1 = 2$).

Из условия $V_c/V_{ш} = 1$, а также с учетом (1)—(3) нетрудно найти значение предельной пороговой чувствительности приемников на основе тонких пленок германия при условии, что технологические дефекты в них отсутствуют:

$$P_{пор} = (NEP) = V_{ш}(4\pi\mu S)/(U_0 L\alpha). \quad (4)$$

При напряжении смещения на терморезисторе $U_0 = 10$ В, $\alpha = 0,05$, $S = 2a2b = 4a^2$, $2a = (50$...100) мкм, $R_0 = 10^5$ Ом, $\mu = 2 \cdot 10^{-4}$ Вт/см · К и теплооттоке от ПЭ в воздух в телесный угол 4π получим:

$$P_{пор} \approx (4$$
...10) $\cdot 10^{-12}$ Вт $\approx 10^{-11}$ Вт.

Аналогичное значение для $P_{пор}$ может быть получено в случае использования металлических тонких пленок в качестве терморезисторов ПЭ, например из никеля. При этом необходимо, чтобы пленка была бездефектной.

Список литературы

1. Прохоров А. М., Валиев К. А., Шилиев А. А. и др. А. С. № 1394883, 08.01.1988. СССР.
2. Invited Paper, Paul W. Kruse. Uncooled IR Focal Plane Arrays // Proceedings of SPIE. 1994. V. 2552. P. 556.
3. Термодинамика необратимых процессов. Лекции в летней международной школе физики им. Энрико Ферми. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 90 с.
4. Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971. 116 с.

Вавилов В. Д., д-р техн. наук, проф.,
Глазков О. Н., аспирант,
 Арзамасский политехнический институт (филиал
 Нижегородского технического университета)

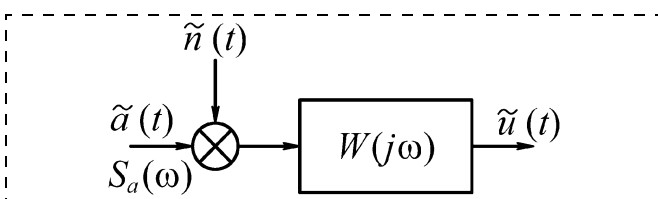
ИССЛЕДОВАНИЕ СТОХАСТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ МИКРОСИСТЕМНОГО АКСЕЛЕРОМЕТРА

Целью данной работы является исследование влияния стохастического процесса, например "белого шума", на нулевой уровень и крутизну статической характеристики микросистемного акселерометра. Эти данные могут быть получены на начальном этапе проектирования до изготовления опытных образцов для экспериментальных исследований.

Ключевые слова: акселерометр, погрешность стохастическая, белый шум, МЭМС, нулевой уровень.

Все процессы в природе и технике носят вероятностный характер, например, тепловой дрейф в электронных усилителях, интенсивность атмосферной турбулентности, вынужденные вибрации в механических узлах и пр. Соответственно, все вероятностные процессы имеют прямое отношение к погрешностям измерительных устройств. Чисто детерминированные модели для оценки погрешностей измерительных устройств, какими бы детально разработанными они ни были, не являются полными. Применяя стохастическую теорию к исследованию конкретных измерительных устройств с детерминированными свойствами, спектральную интенсивность случайной помехи выбирают в разумных пределах. Практически неизвестны обоснованные методы выбора непосредственного значения самой случайной помехи. В идеальном случае помеха, проходя совместно с полезным сигналом через измерительное устройство, должна быть полностью отфильтрована. Но чаще всего наличие помехи приводит к некоторой погрешности. В связи с этим измерительное устройство должно быть разработано таким образом, чтобы погрешность от влияния помехи была допустимой. Применение стохастических теорий оправдано в основном для сравнительных исследований однотипных устройств, но с разными свойствами.

В целях приближения математических моделей к реальным рассмотрим обобщенную структурную схему, которая в равной степени применима как для



микромеханического акселерометра, так и для датчика угловых скоростей (см. рисунок). Устройства могут быть как прямого измерения, так и компенсационного типа. Допустим также, что процесс является эргодическим, а на входе устройства действуют два сигнала: полезный и помеха. Полезный сигнал будем представлять стационарным со значением $\tilde{a}_0$, а помеху в виде двух вариантов: "белого шума" со средним значением помехи $\tilde{n}$, что должно соответствовать спектральной плотности с интенсивностью N , и широкополосной случайной вибрации (ШСВ) с теми же параметрами, но с конечной полосой пропускания. Передаточную функцию исследуемого устройства будем считать известной [1]. На остальные узлы и элементы акселерометра, не связанные со входом, также действует помеха. Поскольку рассматриваемый акселерометр является микросистемным, т. е. конструктивно сконцентрированным в точке, допустимо предположить, что интенсивность шума по всему акселерометру одинакова.

Из спектрального анализа [2] известно следующее соотношение между входными и выходными спектрами случайных сигналов:

$$S_u(\omega) = |W_a(j\omega)|^2 S_a(\omega) + |W_n(j\omega)|^2 S_n(\omega), \quad (1)$$

где $W_a(j\omega)$ — частотная передаточная функция устройства по каналу полезного сигнала; $W_n(j\omega)$ — частотная передаточная функция устройства по каналу помехи.

Учитывая, что передаточная функция по полезному сигналу и по помехе одна и та же, можно записать:

$$S_u(\omega) = |W_a(j\omega)|^2 [S_a(\omega) + S_n(\omega)] = A^2(\omega) [S_a(\omega) + S_n(\omega)], \quad (2)$$

где $A(\omega)$ — амплитудно-частотная характеристика.

Из соотношения (2) найдем среднее квадратическое отклонение (СКО) для выходного сигнала устройства:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} A^2(\omega) [2\pi a_0^2 \delta(\omega) + N] d\omega}. \quad (3)$$

Сначала рассмотрим действие на устройство только помехи. Этот случай, например, соответствует равномерному движению объекта применения, на котором установлен акселерометр. Причем на акселерометр действуют широкополосные шумы от двигательных установок, систем жизнеобеспечения или внешнего взаимодействия с атмосферой. В этом случае СКО для всего диапазона частот можно записать в виде:

$$\sigma = \sqrt{\frac{N}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} A^2(\omega) d\omega}. \quad (4)$$

Воспользуемся далее понятием полосы пропускания [3]:

$$\Delta f = \frac{1}{2\pi K^2} \int_{-\infty}^{\infty} A^2(\omega) d\omega, \quad (5)$$

где Δf — полоса пропускания устройства в герцах; $K = A(0) = u_{\max}/a_{\max}$ — статический коэффициент передачи устройства; $u_{\max}$ — максимальное выходное напряжение; $a_{\max}$ — максимальное ускорение на диапазоне.

Если заменить "белый шум" широкополосной случайной вибрацией (ШСВ), отличающейся тем, что полоса пропускания у нее ограничена, формально для СКО выходного сигнала получим

$$\sigma = K \sqrt{\frac{N\Delta f}{2\pi}}. \quad (6)$$

Полученное выражение характеризует СКО выходного сигнала, которое зависит от интенсивности спектральной плотности и полосы пропускания. Акселерометр (в том числе микросистемный) — низкочастотный прибор, что обусловлено спецификой его применения. Например, для акселерометров навигационного класса групп исполнения аппаратуры 3.3.2, 3.3.4, 3.3.5 по ГОСТ РВ 20.39 [4] полоса пропускания составляет около 20 Гц, а для акселерометров общего назначения — порядка 50...2000 Гц. Как видно из формулы (5), полосу пропускания устройства можно задавать посредством выбора соответствующих параметров. Интенсивность же спектральной плотности в отмеченной полосе пропускания и выше является величиной постоянной [5].

Теперь вернемся к действию на акселерометр двух сигналов: стационарного ускорения $\tilde{a}_0$ и рассмотренной помехи $\tilde{n}$. Спектральная плотность постоянного сигнала равна нулю во всем диапазоне частот за исключением начала координат, где дельта-функция $\delta(0) = 1$. Следовательно, действие постоянного ускорения не оказывает влияния на СКО. Однако к значению ускорения, действующего на акселерометр, добавляется среднее значение помехи, что, естественно, отразится на нулевом сигнале статической характеристики.

Для структурной схемы (см. рисунок) и определения СКО получим выражение для математической модели выходного сигнала акселерометра:

$$u_{\text{вых}} = K(\tilde{a}_{\max} + \tilde{n}).$$

При $u_{\text{вых}} = u_{\max}$ можно найти следующее соотношение между средним квадратическим значением сигнала помехи и интенсивностью спектральной плотности помехи:

$$2\pi\tilde{n}^2 = N\Delta f. \quad (7)$$

Соотношение (7) является согласующим для выбора интенсивности сигнала помехи. На основании

формул (6) и (7) относительную погрешность нулевого уровня δ_0 можно записать следующим образом:

$$\delta_0 = \frac{1}{\tilde{a}_{\max}} \sqrt{\frac{N\Delta f}{2\pi}}. \quad (8)$$

Анализ формулы (8) показывает, что погрешность нулевого уровня δ_0 зависит от интенсивности спектральной плотности шума и конструктивных параметров микросистемного акселерометра, заложенных в формуле для полосы пропускания. Таким образом, при проектировании акселерометров сначала необходимо установить его передаточную функцию, затем по ней вычислить полосу пропускания и по формуле (8) найти случайную погрешность нулевого уровня. Если значение погрешности нас не удовлетворяет, то необходимо соответствующим образом менять параметры разрабатываемого устройства, приближая его к оптимальному. Вычисление значений для полосы пропускания удобно осуществлять программными методами (см. численный пример в приложении 1 к статье, выполненный на Maple 9.5), поскольку в процессе участвуют свыше 30 параметров. В программе приведены полная передаточная функция, расчетные формулы, а также все значения параметров узлов акселерометра и значения физических констант в системе СИ. Пояснения к программе даны в комментариях. Сравним теоретические и экспериментальные данные для микросистемного акселерометра с магнитоэлектрической обратной связью типа АТ1104:

Метод исследований	$\delta_0, \%$
Тест при $N = 0$	0
Теория при $N = 1,92, \text{ м}^2/\text{Гц} \cdot \text{с}$	0,1826
Эксперимент	0,192

Испытания проводили в помещении с постоянным микроклиматом на массивной инструментальной плите, динамически развязанной от корпуса здания и выверенной с помощью оптического уровня. При работе использовали стабилизированные источники питания и пятиразрядный вольтметр. Тем самым обеспечивалась высокая точность измерений и независимость показаний вольтметра от внешних возмущений и флуктуаций питающего напряжения. Интенсивность помех при теоретическом расчете задавалась в соответствии с рекомендациями, приведенными в работе [5]. Экспериментальные данные, приведенные выше, получены посредством осреднения для 10 акселерометров.

Выводы

1. Получено аналитическое соотношение между интенсивностью спектральной плотности широкополосной случайной вибрации (ШСВ) и квадратом среднего значения ШСВ в заданной полосе пропускания.

2. Теоретические результаты определения погрешностей нулевого уровня δ_0 дали несколько заниженные (с разницей менее 5 % по сравнению с экспериментальными) значения, по сравнению с проведенными на центрифуге для партии из 10 акселерометров с использованием программы на Maple 9.5.

Список литературы

1. Вавилов В. Д. Интегральные датчики: Учебник. Н. Новгород: Изд-во НГТУ, 2003. — 503 с.
2. Пупков К. А. и др. Анализ и статистическая динамика систем автоматического управления. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2000. — 748 с.
3. Ройтенберг Я. Н. Автоматическое управление. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1978. 552 с.
4. ГОСТ РВ 20.39.304—98. Требования стойкости к внешним воздействующим факторам.
5. ГОСТ РВ 20.57.405—98. Методы испытаний на воздействие механических факторов.

Приложение 1. Программа для расчета полосы пропускания акселерометра

```
> restart;
> #Акселерометр с магнитоэлектрической
обратной связью
> #Плотность кремния. Модуль Юнга для
кремния в плоскости (100).
> rho: = 2328: E100: = 1.295e11:
> #Ускорение свободного падения
> g: = 9.80665:
> #Длина, ширина и толщина маятника
> am: = 2.5e-3: bm: = 2.5e-3: cm: = 0.38e-3:
> #Длина, ширина, максимальная и мини-
мальная толщина упругих подвесов
> ap: = 1e-4: bp: = 1e-4: cpm: = 1e-4:
cpm: = 15e-6: q: = (cpm - cpm)/cpm:
> #Длина плеча маятника
> l: = (am + ap)/2:
> #Динамическая вязкость азота при нор-
мальных условиях
> mu: = 17.9e-6:
> #Масса маятника. Момент инерции маят-
ника
> m: = rho*am*bm*cm: J: = m*l^2 + m*(am^2
+ cm^2)/12:
> #Функция кривизны
> f: = 3*arctan(sqrt(2*q))/(4*sqrt(2*q))
+ (5 + 6*q)/(4*(1 + 2*q)^2):
> #Момент инерции подвесов. Число под-
весов
> Jp: = (Pi*bp*cpm^3)/64: k: = 2:
> #Угловая жесткость
> Gy: = (k*E100*Jp)*f/ap:
> #Зазор между маятником и неподвижной
обкладкой (электродом)
> h: = 7e-6:
> #Осевой и маятниковый коэффициент демп-
фирования
> Kd: = mu*((am*bm)^2)/h^3: Kdy: = Kd*l^2:
> #Коэффициент передачи чувствительного
элемента
> Kche: = m*1:
> #Напряжение опоры
> Uop: = 5: B: = 0.5:
```

```
> #Число катушек
> n: = 2: lo: = 2.5e-3: Rn: = 1.33e3:
R0: = 20: Koc: = B*lo*1*n/(Rn + R0):
> #Коэффициент передачи датчика угла
> Kpp: = Uop*1/h:
> #Постоянная времени интегрирования
> R: = 1e6: C: = 1e-8: T: = R*C:
> #Коэффициенты при s в знаменателе
> a0: = Koc*Kpp: a1: = T*Gy + Koc*Kpp*T:
a2: = T*Kdy: a3: = T*J:
> #Передающая функция
> W: = s -> Kche*Kpp/(a3*s^3 + a2*s^2 +
a1*s + a0);
> #Расчет статической характеристики
> K: = evalf(abs(W(0)));
> deltaf: = int((abs(W(I*omega))^2)/
(2*Pi*K^2), omega = 0..10^6);
```

Приложение 2. Программа для расчета СКО по экспериментальным данным

```
> restart;
> with(stats, describe, importdata,
statplots):#включение библиотек
> процедура определения средней квадра-
тической погрешности
> q: = proc (x) global m, y;
> y: = convert(evalm(x - m), list) ;
> sigma = sqrt(evalm(linalg[transpose]
(y)&y)/(n - 1));
> end proc:
> #nizm - число рядов измерений
> #n - количество измерений в одном ряду
(проверка правильности ввода данных: коли-
чество измерений в разных рядах должно быть
одинаковым)
> #m - среднее квадратическое значение
> #sigma - средняя квадратическая погреш-
ность
> #i - номер ряда измерений
> nizm: = 13;
> x: = [importdata('C:\\ProgramFiles\\
Maple9.5\\U\\data.txt',nizm)]; # операция из-
влечения данных из таблицы
> for i from 1 to nizm do'';
> i: = i;
> n: = describe[count](x[i]);
> m: = describe[mean](x[i]);
> #процедура расчета средних арифмети-
ческих значений
> q(x[i]);
> statplots[histogram](y, area = n, num-
bars = 13);
> #графическая операция построения диа-
грамм
> end do;
```

УДК 539.121.6

В. Б. Ануфриенко*, д-р техн. наук, проф.,
А. М. Михайлова**, д-р хим. наук, проф.,
А. Н. Палагушкин***, **А. П. Сергеев*****,
Г. И. Сигейкин****, д-р хим. наук,
И. Е. Сомов*, канд. техн. наук,
В. А. Чернов*, канд. физ.-мат. наук
 *ФГУП "ГНЦ" РФ — Физико-энергетический ин-т
 им. Лейпунского
 **Саратовский государственный технический
 университет
 ***НИИ системных исследований РАН
 ****Межведомственный центр аналитических
 исследований при Президиуме РАН

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХМНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ПРЯМОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ

Рассмотрено применение нанотехнологий для решения одной из проблем прямого преобразования ядерной энергии в электрическую, минуя тепловую стадию преобразования. Установлено, что применение тонких слоев (толщина в десятки нанометров) в ячейке преобразователя ядерной энергии в электрическую позволяет примерно на два порядка повысить КПД преобразователя, работающего на вторичных электронах, по сравнению с ячейкой с "толстыми слоями". Обоснована целесообразность изготовления гибридных источников тока, включающих в себя преобразователи энергии на вторичных электронах и суперконденсаторы.

Ключевые слова: прямое преобразование ядерной энергии, вторичные электроны, гибридные источники тока, суперконденсаторы, многослойные металл—диэлектрик—металл структуры.

Основы метода прямого преобразования ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах

Современные технологические схемы преобразования ядерной энергии в результате радиоактивного распада ядер или деления атомных ядер основаны на цепочке

$$\begin{array}{l} \text{Распад} \\ \text{Деление} \end{array} \rightarrow \text{Теплота} \rightarrow \\ \rightarrow \begin{array}{l} \text{Машинный} \\ \text{Безмашинный} \end{array} \text{Тепловой цикл} \quad (1)$$

Эта цепочка определяет конструкцию, условия эксплуатации, уровень безопасности и ресурс уст-

ройств, КПД преобразования и стоимость производимой энергии. Достигнутые значения КПД существующих ядерно-энергетических устройств ниже (и порой в значительной степени) предельно возможных значений. Так, КПД радиоизотопных термоэлектрических генераторов (РТЭГ) малой мощности (~1 мВт) составляет около 0,5 %, средней (~1 Вт) — 5 %, большой мощности (~10 Вт) — 7 %, КПД термоэмиссионных преобразователей (ТЭП) — 10 %, КПД атомных электростанций (АЭС) — 30—40 %.

Сам по себе процесс преобразования ядерной энергии в электрическую не предполагает обязательного прохождения теплового цикла. Можно осуществить цикл преобразования энергии первичных частиц, образующихся при распаде/делении ядер, непосредственно в электрическую, а оставшуюся часть непреобразованной первичной энергии сбрасывать в виде теплоты через тепловой цикл.

Прямой нетепловой цикл

$$\begin{array}{l} \text{Распад} \\ \text{Деление} \end{array} \rightarrow \text{Электрoэнергия} \quad (2)$$

позволяет увеличить КПД технологической цепочки (1). При этом потенциально возможны новые конструкционные решения как твердопливного элемента (ТВЭЛ) и атомного реактора, так и РТЭГ. Реализация цикла (2) открывает возможности создания низкотемпературных источников энергии, обладающих повышенной технологической безопасностью. В целом цикл (2) можно воспринимать как альтернативу развития современной концепции атомной и радиоизотопной энергетики.

Первые работы по осуществлению цикла (2) были выполнены в начале XX века. Пик интереса к нему достиг в 1950-е годы, когда были сформулированы основные концепции ядерно-электрического генератора (ЯЭГ), реализующего этот цикл.

Цикл (2) послужил основой для создания нескольких типов атомных (ядерных) электрических батарей [1].

Позже интерес к ЯЭГ спал, что можно объяснить недостаточным уровнем развития технологии в те годы и успехами в разработке схем по цепочке (1).

В известных атомных батареях с вторичной электронной эмиссией происходит преобразование тока падающих на эмиттер частиц высокой энергии в значительно больший ток вторичных электронов, выходящих из эмиттера.

При взаимодействии с веществом осколки деления ядер урана теряют до 90 % энергии на ионизацию и возбуждение атомов среды, образуя каскад вторичных электронов, которым передается свыше 60 % энергии. Энергетический спектр вторичных электронов, генерируемых внутри среды, имеет вид

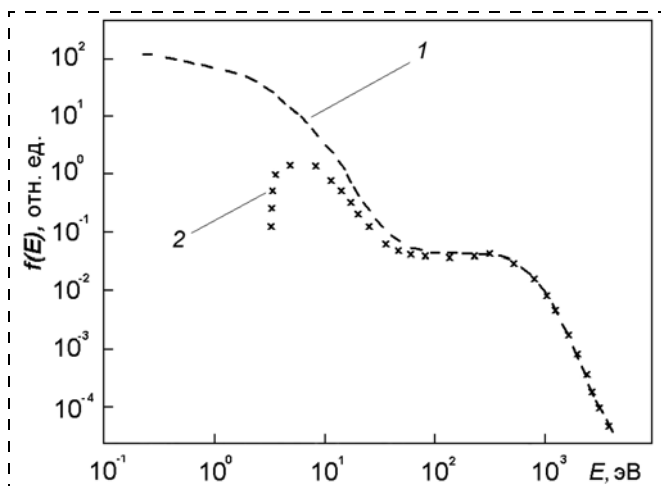


Рис. 1. Энергетические спектры вторичных электронов из Al_2O_3 : 1 — внутри пленки; 2 — в вакууме

нисходящей кривой в диапазоне энергий от долей электронвольта до нескольких килоэлектронвольт (рис. 1), средняя энергия спектра электронов внутри среды составляет несколько десятков электронвольт. Спектр вторичных электронов с выходом в вакуум после преодоления потенциального барьера проходит через максимум в области энергий 4–5 эВ; средняя энергия спектра в вакууме составляет 230–300 эВ. Выход вторичных электронов из слоев тяжелых металлов толщиной несколько десятков нанометров равен ~500 эл./оск. Спектры вторичных электронов, эмиттируемых различными материалами, близки по форме [3].

Существенным недостатком атомных батарей всех типов с циклом (2) является низкий КПД. Одна из первых батарей на вторичных электронах с источником α -частиц описана в работах [1, 2], ее КПД не превышает долей процента. КПД батареи на вторичных электронах можно увеличить на несколько порядков, используя параллельное соединение пар эмиттер—коллектор, состоящих из тонких слоев толщиной от 10 до нескольких десятков нанометров. Такое решение было предложено в 1981 г. для создания батареи с источником осколков деления. В ячейках с тонкими слоями преобразование энергии первичной заряженной частицы в электрическую энергию осуществляется на всей ее траектории. По сравнению с батареей, описанной в [1], в которой имеется лишь одна ячейка с "толстыми" эмиттером и коллектором, в батарее число ячеек увеличивается в сотни раз, соответственно повышается КПД.

Выбор толщины эмиттера и коллектора в десятки нанометров обусловлен тем, что выход вторичных электронов из тонкого слоя вещества пропорционален произведению потери энергии частицей в веществе dE/dx на длину неупругого рассеяния электронов. Отсюда следуют требования и к выбору материалов для эмиттера и коллектора. Материал эмиттера должен удовлетворять требованию, чтобы

произведение dE/dx на длину неупругого рассеяния вторичных электронов в эмиттере значительно превышало эту величину для электронов в коллекторе. Данному требованию соответствуют пары медь—бериллий, уран—алюминий, уран—бериллий, вольфрам—алюминий, возможны и другие комбинации. Толщину эмиттера следует выбирать равной порядку глубины выхода вторичных электронов (для металлов ~10 нм), что обеспечивает максимальный выход электронов. Для коллектора толщина должна быть порядка 3–5 длин неупругого взаимодействия электронов в материале коллектора, при этом достигается близкий к 100 % сбор вторичных электронов, приходящих на коллектор.

На длине пробега осколка деления ядер в твердом веществе (~10 мкм) укладывается несколько сотен пар тонкослойных ячеек "эмиттер—коллектор". Конструкцию сотен таких ячеек в вакууме ("вакуумных" ячеек) трудно реализовать практически. В работе [3] исследован преобразователь энергии с источником осколков деления и вариант, эквивалентный "вакуумной" ячейке. В такой ячейке в качестве диэлектрика используется аэрогель Al_2O_3 пористостью 99,4 %. Толщина слоя аэрогеля составляет 0,4 мкм, что эквивалентно по количеству материала плотной пленке Al_2O_3 толщиной 4 нм [4]. Пленка такой толщины будет прозрачной для вторичных электронов.

В рассматриваемой в [3] "вакуумной" ячейке материалом эмиттера служит уран с 20 %-м обогащением по изотопу ^{235}U , материалом коллектора — алюминий. Толщина и эмиттера, и коллектора равна 10 нм. Коммутация большого числа таких ячеек обеспечивает высокую выходную мощность преобразователя энергии (рис. 2, б). При толщине слоя урана 10 нм достигается выход электронов, близкий к максимальному. По экспериментальным и расчетным данным [5] длина неупругого взаимодействия вторичных электронов в алюминии для основной части спектра составляет 0,5–2,5 нм. Коллектор толщиной 10 нм способен собирать практически 100 % приходящих электронов. Возможна конструкция модуля-преобразователя с большим числом ячеек и внешним источником заряженных частиц (рис. 2, а). Число ячеек "эмиттер—диэлектрик—коллектор" в модуле определяется пробегом заряженной частицы в материалах слоев ячейки, а общая мощность преобразователя зависит от числа коммутируемых модулей.

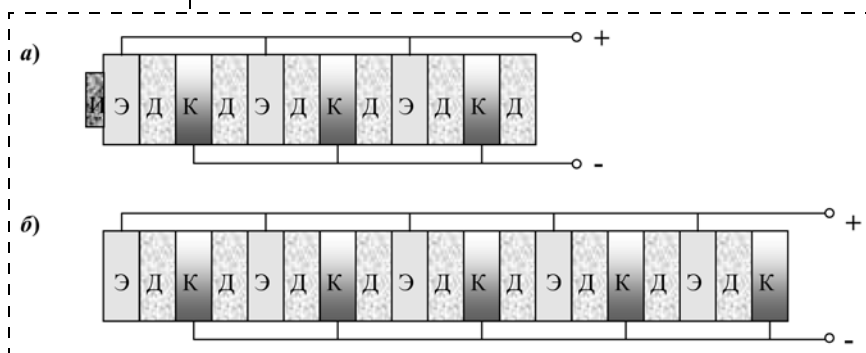


Рис. 2. Многокаскадный источник тока с параллельным соединением элементарных модулей:

а — с внешним источником частиц; б — с источником частиц в эмиттере; И — источник; Э — эмиттер; Д — диэлектрик; К — коллектор

Коэффициент $K(V)$, если принять угловое распределение вторичных электронов косинусоидальным, для плоских бесконечных электродов определяется соотношением:

$$K(V) = \frac{eV \int_0^{E_{\max}} f(E) \left(1 - \frac{eV}{E}\right) dE}{\int_0^{E_{\max}} f(E) dE}, \quad (3)$$

где $f(E)$ — спектр вторичных электронов; $E_{\max}$ — максимальная энергия электронов в этом спектре; V — разность потенциалов между эмиттером и коллектором.

КПД ячейки η определяется выражением

$$\eta = \frac{I_0 K(V) V}{W}, \quad (4)$$

где $I_0 K(V)$ — ток; V — напряжение на сопротивление нагрузки; W — мощность, теряемая в ячейке осколком ядерного деления, для рассматриваемой ячейки "эмиттер—диэлектрик—коллектор"

$$W = (dF/dx)_3 T_3 + (dE/dx)_d T_d + (dF/dx)_k T_k, \quad (5)$$

где dE/dx , T — потери энергии осколком на единицу длины в слоях ячейки и толщина этих слоев соответственно.

Значение I_0 определяется выходом вторичных электронов Q и рассчитывается по формуле $I_0 = Qe$ (e — заряд электрона).

Оценки КПД ячейки проводились в предположении, что электрический спектр вторичных электронов близок к спектру 2, представленному на рис. 1, при этом $K \approx 0,4 \div 0,3$. Оценки проводились для средних потерь энергии осколком:

$$(dE/dx)_3 = 15 \cdot 10^3 \text{ эВ/нм}, \quad (dE/dx)_d = 8 \cdot 10^3 \text{ эВ/нм}, \\ (dE/dx)_k = 6 \cdot 10^3 \text{ эВ/нм}.$$

При этих параметрах с учетом пористости Al_2O_3 КПД ячейки составляет $\approx 25\%$. Коммутируя ячейки "эмиттер—диэлектрик—коллектор" (ЭДК), можно сконструировать электрогенерирующий канал заданной мощности и размеров.

Для "вакуумной" ячейки серьезную проблему вызывает эффект распыления эмиттера и коллектора заряженными частицами, в особенности осколками деления. Чтобы снизить влияние этого эффекта, можно использовать ячейки ЭДК с толщиной слоя плотного диэлектрика порядка десятков нанометров. Современная нанотехнология позволяет посредством послойного напыления в вакууме изготавливать такие ячейки. В этом случае коэффициент распыления будет значительно меньше, чем в преобразователе с "вакуумной" ячейкой.

Введение тонкого диэлектрика в ячейку рассматриваемой структуры смещает рабочее напряжение в область нескольких вольт. В связи с этим особую важность приобретают электрическая прочность диэлектрика в условиях облучения и энергетический спектр вторичных электронов, приходящих на коллектор. Форма спектра электронов, выходящих из эмиттера в диэлектрик, зависит от высоты энергетического барьера на границе металл—диэлектрик, ко-

торый ниже барьера на границе металл—вакуум, что увеличивает выход вторичных электронов из металла в диэлектрик по сравнению с выходом в вакуум.

В случае ячейки со сравнимыми толщинами слоев необходимо иметь в виду, что вторичные электроны будут генерироваться также и в диэлектрике, причем в большем количестве, чем в эмиттере и коллекторе, так как энергия E_s , идущая на образование одного вторичного электрона в диэлектрике ($\sim 5\text{--}10$ эВ), в несколько раз меньше, чем в металле (~ 25 эВ) [1].

Первые эксперименты по измерению тока вторичных электронов в ячейке "эмиттер—диэлектрик—коллектор" при облучении осколками деления были проведены нами с использованием трехслойного преобразователя $\text{Au—Al}_2\text{O}_3\text{—Al}$. Ячейка располагалась в канале графитовой колонки $1200 \times 1400 \times 1400$ мм на физическом стенде. Максимальная плотность потока тепловых нейтронов в месте расположения ячейки составляла $1,5 \cdot 10^8$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Оцененное значение сопротивления изоляции преобразователя составило $1,5 \cdot 10^{10}$ Ом.

На рис. 3 представлена зависимость суммарного тока вторичных электронов в преобразователе, обусловленного осколками деления и фотонами, от потенциала на алюминиевом электроде. При потенциале ~ 6 В наблюдается насыщение суммарного тока, нулевое значение тока получено при отрицательном потенциале $\sim 3,2$ А.

Измерения показали, что суммарный ток вторичных электронов линейно зависит от плотности потока тепловых нейтронов при различных потенциалах на алюминиевом электроде. Это согласуется с представлением, что ток вторичных электронов пропорционален числу падающих на преобразователь осколков деления.

Наряду с прямым преобразованием ядерной энергии в электрическую в ядерном реакторе важными преимуществами обладает рассматриваемый способ преобразования в изотопных источниках тока.

В связи с развитием работ по микросистемной технике возникает необходимость миниатюризации источников электропитания для использования в такой технике. Априори не очевидно, что большинство используемых в обычной технике источников электро-

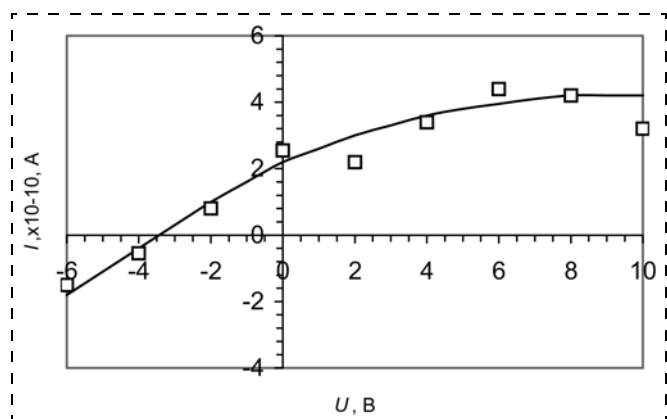


Рис. 3. Зависимость суммарного тока вторичных электронов I в преобразователе, обусловленных осколками деления и фотонами, от потенциала на алюминиевом электроде U при плотности потока тепловых нейтронов в месте расположения ячейки $1,2 \cdot 10^8$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$

питания (химические батареи, топливные элементы, традиционные изотопные источники тока с термоэлектрическим преобразованием энергии) способны к миниатюризации до размеров микросистемной техники. Источники тока на вторичных электронах наряду с высоким КПД преобразования состоят из наноразмерных преобразовательных элементов, при этом максимальная эффективность преобразования достигается в элементах, по толщине равных длинам пробега α -частиц с энергией 5 МэВ, которые составляют в рассматриваемых материалах ~5 мкм.

Несмотря на значительное снижение электропотребления элементами микросистемной техники к источникам их питания предъявляются максимально высокие требования по удельным характеристикам вследствие высоких требований к их миниатюризации. Если удельная энергия изотопного источника тока с преобразованием на вторичных электронах с изотопом ^{241}Am составит 10^9 Дж/кг, что на три порядка выше других источников тока, то рекордно высокую мощность такой источник может выдавать только периодически, работая совместно с суперконденсатором в гибридном источнике тока. Достоинствами предлагаемого источника тока на вторичных электронах в составе гибридного источника тока являются:

- миниатюрность;
- большой срок службы, обусловленный большим периодом полураспада используемых радиоактивных веществ;
- высокий КПД.

В составе предлагаемого гибридного источника тока целесообразно использовать суперконденсатор с низким током утечки (доли микроампера), работающий при относительно низких температурах.

Отличительными особенностями суперконденсаторов являются следующие: очень высокая обратимость и циклируемость, приблизительно линейный характер разрядных и зарядных зависимостей при постоянном токе. Ионисторы характеризуются большими удельными емкостями (до $10 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-3}$) и малыми токами утечки (удельное сопротивление утечки 10^{10} Ом/см), что обеспечивает сохранность заряда с погрешностью 3–5 % в течение 1,5–2 лет. Малое внутреннее сопротивление при заряде и разряде приборов (десятые доли и единицы ома) позволяет в импульсном режиме разряда отдавать в нагрузку достаточно большие энергии (объемная плотность энергии $1,3\text{--}2 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3}$).

Гибридный источник тока будет обладать всеми достоинствами традиционных суперконденсаторов, а также иметь в своем составе более эффективный источник тока для подзарядки суперконденсатора.

Изотопные источники тока по своим электрическим характеристикам хорошо согласуются с суперконденсаторами на основе ионисторов с объ-

емно-распределенными электродами на основе твердых электролитов.

Наноструктуры, используемые для преобразования ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах

Для дальнейшего исследования характеристик преобразователей ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах были изготовлены шесть ячеек ЭДК, представленных на рис. 4. Параметры ячеек и условия их изготовления представлены в табл. 1. Условия изготовления ячеек соответствуют условиям, описанным в работе [6].

Слои нанесены на установке электронно-лучевого вакуумного напыления L-560Q (Leybold-Heraeus) с использованием комплекта апертурных масок.

Вакуум в рабочей камере установки создавался турбонасосом (поэтому остаточные газы не содержат следов масла). Нагрев подложки проводился с использованием инфракрасного излучателя. Подложки с масками располагались в тепловом контакте с диском вращаемой карусели. Нагрев распыляемых материалов, помещаемых в медный водоохлаждаемый тигель, проводился сфокусированным (размер фокуса $5 \times 5 \text{ мм}$) электронным лучом при ускоряющем напряжении 12 кэВ. Контроль толщины и скорости напыления осуществлялся кварцевым монитором "INFICON".

Для получения качественных многослойных структур необходимо выбирать температуру подложки по материалу, имеющему наиболее низкую оптимальную температуру конденсации (в нашем случае это Al, $T_{\text{опт}} = 120^\circ \text{C}$, оптимальный адгезионный подслои V). При больших температурах слой рекристаллизуется

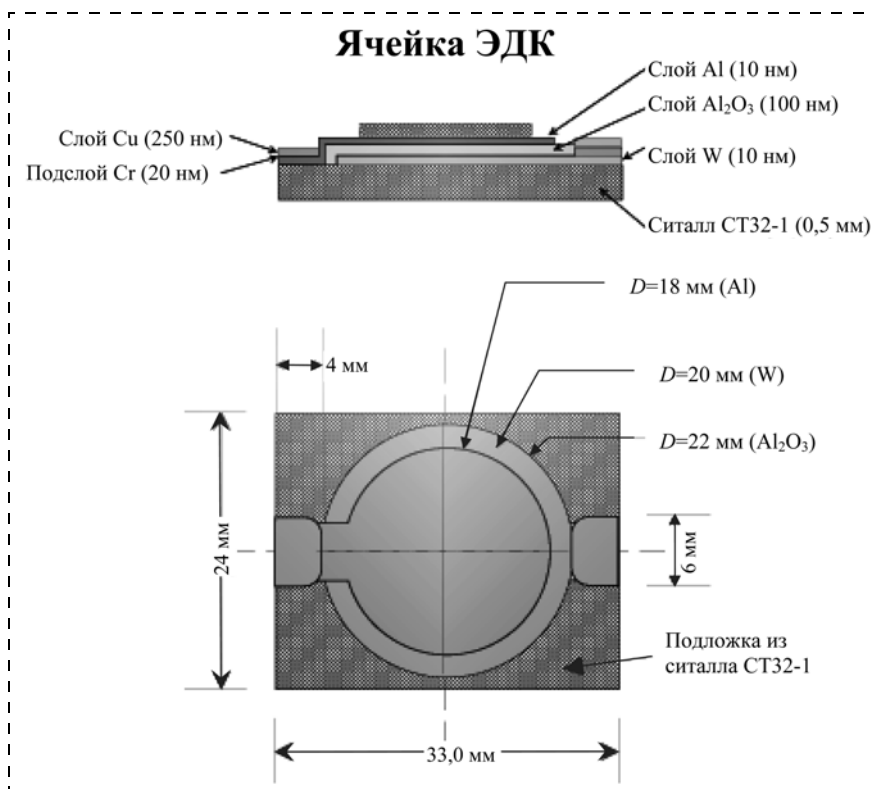


Рис. 4. Схема ячейки ЭДК

Условия изготовления и параметры ячеек ЭДК

№	Слой	Температура плавления, °С	Температура испарения, °С	Температура подложки, °С	Толщина слоя, нм	Скорость, А/с	Остаточное давление, Па
1	W	3410	3410	300	10	1,5	$2 \cdot 10^{-7}$
2	Al ₂ O ₃	2072	1600	300	100	4	10^{-7}
3	Al	660	1000	200	10	5	$4 \cdot 10^{-8}$
4	Cr	1857	1200	200	20	3	$2 \cdot 10^{-8}$
5	Cu	1083	1100	200	250	5	$4 \cdot 10^{-8}$

(возрастает размер кристаллитов и происходит дендри-тообразование, особенно с возрастанием толщины покрытия, что ухудшает качество его внешней поверхности). Поэтому, если структура содержит слои с высокой оптимальной температурой конденсации (W, Al₂O₃, Cr (V), Cu — 250...300 °С), то обычно их наносят на подложку первыми. Поэтому первым напыляемым слоем был слой W, затем Al₂O₃ и далее Al.

Распыление Al (дозированные гранулы чистотой 99.9 ЕТО.021.051 ТУ) осуществлялось из тигля-вставки, изготовленной из BN.

Исходным материалом для напыления Al₂O₃ был раздробленный кристалл лейкосапфира, массы стандартных таблеток Al₂O₃ ТУ 6-09-17-170—81 было недостаточно для получения толщины покрытий 100 нм.

Для напыления слоя W использовались таблетки, вырезанные из монокристалла, которые помещались в медный тигель на сетку из вольфрамовой проволоки марки ВА ГОСТ 18903—73 (тепловой экран). При разогреве таблетки до температуры 2600—3000 °С наблюдалось заметное газовыделение ($P \sim 5...7 \cdot 10^{-7}$ Па), происходящее в течение 30—40 мин, и только затем можно было медленно увеличить температуру до плавления W (3410 °С) и начать распыление. Максимальная скорость (при мощности луча 1,4 кВт) составляла 0,15 нм/с, ее превышение приводило к разбрызгиванию расплава металла. Наиболее вероятно, это связано с наличием примеси углерода, который испаряется при температурах, близких к температуре распыления W, возможно он присутствует в виде карбидов вольфрама с температурой плавления 2860 °С.

Оценка сопротивления изготовленных структур ЭДК проводилась с помощью электронного универсального прибора М-3860В (Metex). Напряжение, подаваемое на образец, при измерении сопротивления не превышало 1 В. Все изготовленные ячейки показали сопротивление утечки более 40 МОм.

Для исследования характеристик ячеек ЭДК как преобразователей ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах использовался источник осколков деления. Источник представлял собой тонкую пластину из алюминия диаметром 50 мм, на которую нанесен слой металлического урана-235 диаметром 30 мм и удельной массой 2 мг/см².

Облучение образцов осуществлялось на физическом стенде. Максимальная плотность потока нейтронов в единицу времени в месте расположения образца была следующей:

- для нейтронов всех энергий — $6,65 \cdot 10^9$ нейтр./((см² · с));
- для тепловых нейтронов — $2,56 \cdot 10^9$ нейтр./((см² · с));

Таблица 2

Значения тока в одной из ячеек ЭДК в зависимости от плотности потока нейтронов

Плотность потока нейтронов в долях от максимального значения	Ток, нА
0	0
0,25	0,03
0,5	0,07
0,75	0,10
1,0	0,13

- для быстрых нейтронов — $2,70 \cdot 10^9$ нейтр./((см² · с)).

Максимальная мощность поглощенной дозы гамма-излучения в месте размещения образцов составляла 118 Гр/ч.

В каждом эксперименте определены значения плотности потока и флюенса нейтронов (в том числе тепловых, промежуточных и быстрых) и осколков деления, а также значения мощности поглощенной дозы и накопленной поглощенной дозы гамма-излучения.

Схема для исследования характеристик ячеек ЭДК приведена на рис. 5. В табл. 2 приведены значения тока в одной из ячеек ЭДК в зависимости от плотности потока нейтронов в относительных единицах. Установлено, что ток вторичных электронов пропорционален току осколков деления на образец.

В табл. 3—4 приведены типичные результаты исследований ячеек ЭДК. Кроме ячеек с твердым диэлектриком, исследовались ячейки с воздушным диэлектриком (U—воздух—Al), образованные источ-

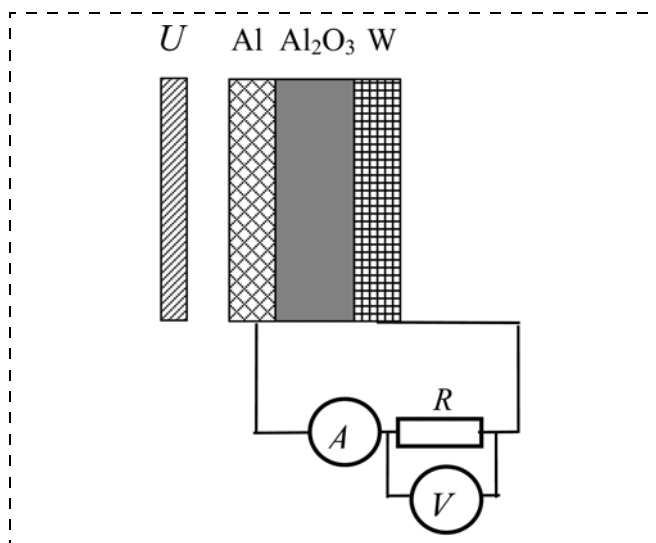


Рис. 5. Схема для исследования характеристик ячеек ЭДК

Таблица 3

Значения тока в ячейках ЭДК
при максимальной плотности потока нейтронов

Сопротивление нагрузки	Ток, нА	
	Ячейка W—Al ₂ O ₃ —Al	Ячейка U—воздух—W
K3	0,15	2,05
47,6 кОм	0,15	2,05
462 кОм	0,14	2,05
1,01 МОм	0,13	2,00
8,72 МОм	0,13	1,87
86,8 МОм	0,11	1,42
647 МОм	0,03	0,48
962 МОм	0,02	0,35
10 ГОм	0,02	0,05
100 ГОм	0,01	0,01
1000 ГОм	0,01	0,01

Таблица 4

Значения напряжения в ячейках ЭДК
при максимальной плотности потока нейтронов

Сопротивление нагрузки	Напряжение	
	Ячейка W—Al ₂ O ₃ —Al	Ячейка U—воздух—W
47,6 кОм	8,2 мкВ	53 мВ
462 кОм	87,8 мкВ	0,40 мВ
1,01 МОм	0,18 мВ	0,86 мВ
8,72 МОм	1,94 мВ	7,5 мВ
Разрыв цепи	0,14 В	0,55 В

ником осколков деления, слоем алюминия и воздушным зазором между ними толщиной 0,2 мм.

На рис. 6 представлена зависимость силы тока в ячейке ЭДК от сопротивления нагрузки. Сопротивление нагрузки, при котором сила тока уменьшается в 2 раза, составляет примерно 10^8 Ом.

Поток всех осколков деления на каждую из обеих одновременно облучаемых ячеек ЭДК с твердым диэлектриком составил $6,4 \cdot 10^6$ оск./с при максимальной плотности потока нейтронов.

Анализ полученных результатов показывает следующее.

- ♦ Ток электронов направлен от вольфрама к алюминию в ячейке ЭДК с твердым диэлектриком и

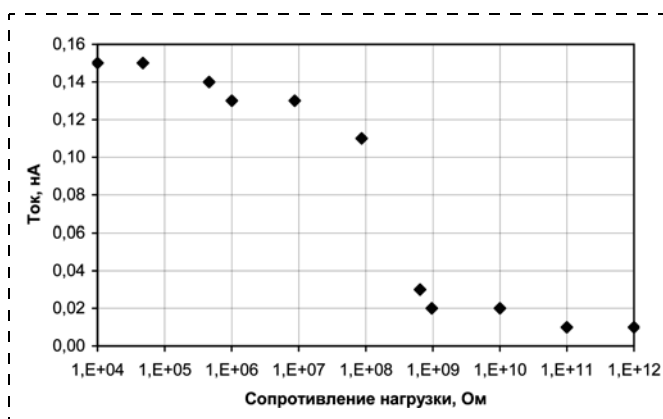


Рис. 6. Зависимость силы тока в ячейке ЭДК от сопротивления нагрузки

от урана к алюминию в ячейке ЭДК с воздушным диэлектриком. Таким образом, вольфрам и уран являются эмиттерами электронов, а алюминий — коллектором.

- ♦ Ток электронов пропорционален потоку осколков деления на ячейку ЭДК.
- ♦ Сопротивление ячеек с твердым диэлектриком составляет $(1-2) \cdot 10^8$ Ом.
- ♦ Значения напряжения (табл. 4), деленные на сопротивление нагрузки, соответствуют значениям тока, приведенным в табл. 2.
- ♦ При разрыве электрической цепи наблюдается зарядка конденсатора, которым является ячейка ЭДК. По истечении определенного времени достигается насыщение заряда, напряжение при насыщении приведено в табл. 4. При насыщении скорость зарядки ячейки за счет тока вторичных электронов равна скорости разрядки ячейки через сопротивление вольтметра.

Полученные данные являются опорными для оценок энергетического распределения вторичных электронов и КПД ячеек ЭДК, оценки эффективности прямого преобразования ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах.

Дальнейшие исследования прямого преобразования ядерной энергии в электрическую в многослойных наноразмерных структурах определяются развитием технологии изготовления многоэлементных (до 100 и более ячеек) МДМ-структур.

Суперконденсаторы для гибридных источников тока, использующих преобразователи ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах

Развитие промышленности создает потребность в конденсаторах, обладающих высокой удельной емкостью. Наибольшей способностью к накоплению заряда на единицу объема обладают объемно-распределенные электроды на основе твердых электролитов. На данный момент времени предлагаемые опытные образцы конденсаторов с твердым электролитом не могут быть рекомендованы к массовому и серийному изготовлению, поскольку отсутствует отработанная технология их изготовления, а также вследствие дороговизны составных частей. Задача разработки конструкции конденсатора с высокой удельной емкостью, адаптированного к промышленному производству, является актуальной [7].

В целях создания ионисторов с высокими удельными емкостными характеристиками были задействованы гетерогенные системы электронный проводник — ионный проводник на основе саже-графитовой смеси и твердых электролитов: Ag₄RbJ₅, β-Al₂O₃. В качестве полимерных связующих применялись раствор полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФА), раствор поливинилового спирта (ПВС) в ДМФА, раствор поливинилбутирала (ПВБ) и раствор тетрацианохинодимерана (ТЦХМ) в этом же растворителе. Для улучшения электрических характеристик макетов ионисторов в электродную массу добавлялись металлы: титан, никель.

Характеристики использованных в работе веществ

Графит	марки ОСЧ-7-4, высокой чистоты
Сажа	марки ПС 100, "х.ч."
Титан.	марки ПТОМ, ГОСТ 141-3086—80, "х.ч."
Никель	марки ПНК 118, "х.ч."
ПАН	ГОСТ 13232-70, "ч"
ПВС	ТУ 43-5122-69, "ч"
ПВБ	марки BUT WAL, производство Чехии
ДМФА	ГОСТ 20289—74, "х.ч."
ТЦХМ	ТУ 6-09-3152—73, "х.ч."
Аргон	марки А, ГОСТ 10157— 79, "х.ч."
Фенолформальдегидная смола.	ГОСТ 14151—82, "ч"

Электролиты на основе двойной соли серебра и полиалюмината натрия синтезировались по известным методикам.

Соединение Ag_4RbI_5 получали сплавлением компонентов RbI и AgI , быстрым замораживанием расплава, растиранием и отжигом около 16 ч при 165 °С согласно [8].

Для синтеза полиалюмината натрия в качестве исходных компонентов использовались гидроксид алюминия и карбонат натрия безводный, которые предварительно просушивались в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение трех часов. Карбонат натрия растворяли в дистиллированной воде, затем добавляли гидроксид алюминия и необходимые легирующие добавки. Полученную суспензию упаривали, осадок сушили и отжигали при температуре около 1400 °С. Детальные условия синтеза соответствовали методике, изложенной в [9].

Физико-химическое изучение твердых электролитов и их смесей с дисперсными электропроводными фазами проводилось с помощью рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3М в CuK_α -излучении при скорости сканирования брэгговского угла 0,5—2 °/мин. Фотографирование микроструктур выполнялось с помощью устройства МКУ-40.

Для исследования электрических и электрохимических характеристик ионисторов применялся гальваностатический метод, с помощью которого снимались как стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ), так и нестационарные зависимости напряжения заряда-разряда от времени. Эти эксперименты проводились на потенциостате П-5848 с графопостроителем Н306.

Импедансометрические параметры ионисторов измерялись на мосте переменного тока Р-521 в диапазоне частот $f = 10 \div 100$ кГц.

Конструкция ячейки для исследования электродных процессов на границе распределенный электрод/электролит представлена на рис. 7.

Зарядно-разрядные характеристики используемых ионисторов представлены на рис. 8—10.

Выполненные исследования позволили сделать вывод о хорошей совместимости электрических характеристик изотопных источников тока (напряже-

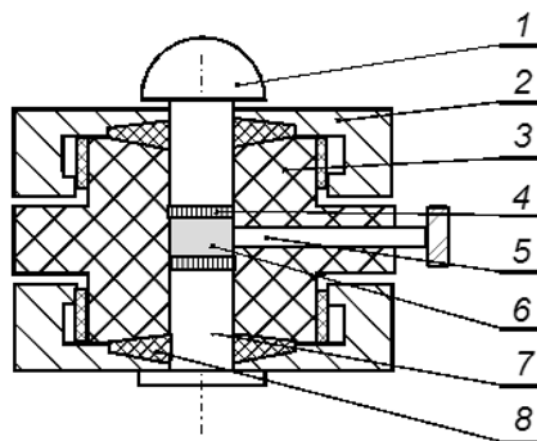


Рис. 7. Конструкция трехэлектродной ячейки:

1, 7 — пуансоны; 2 — металлический стакан; 3 — корпус из органического стекла; 4 — электрод; 5 — электрод сравнения; 6 — твердый электролит; 8 — герметик

ние, внутреннее сопротивление) с характеристиками исследованных ионисторов.

Проведено исследование влияния давления поджима на емкость двойного электрического слоя. Импедансным методом определено влияние давления на параметры импеданса границы $\text{Ag}/\text{Ag}_4\text{RbI}_5$. Полученные результаты свидетельствуют о наличии зависимости между давлением, оказанным на границу металл/электролит, и емкостью двойного электрического слоя.

При поляризации анодным током инертного электрода в ячейке этого типа исключается протекание фарадеевского процесса, тем самым в диапазоне напряжений, верхняя граница которого не превышает напряжение разложения твердого электролита (для Ag_4RbI_5 — +0,67 В), можно получить на границе контакта электрод/твердый электролит двойной электрический слой — аналог конденсатора, емкость которого на основе указанной выше системы достигала значений до 10 $\text{Ф}/\text{см}^2$ с рабочим напряжением 0,6 В. Работа ионисторов осуществляется в режиме постоянного тока.

Результаты проведенных исследований по выбору состава объемно-распределенного электрода на основе β -глинозема показывают, что лучшие характеристики имеют макеты ионисторов, в которых в качестве углеродного материала использовалась са-

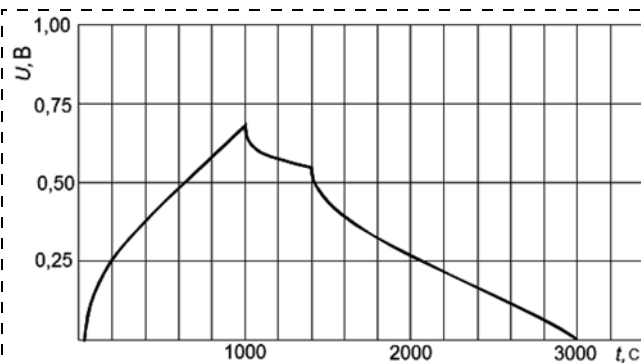


Рис. 8. Зарядно-разрядная характеристика ионистора с распределенным Ag_4RbI_5 -электродом

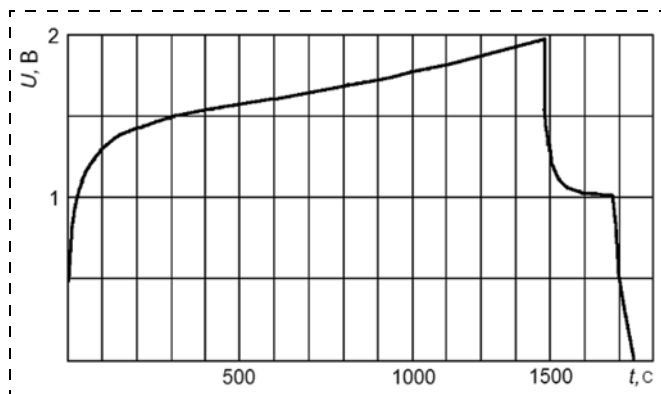


Рис. 9. Зарядно-разрядные характеристики макета ионистора с электродами, содержащими 30 % графита

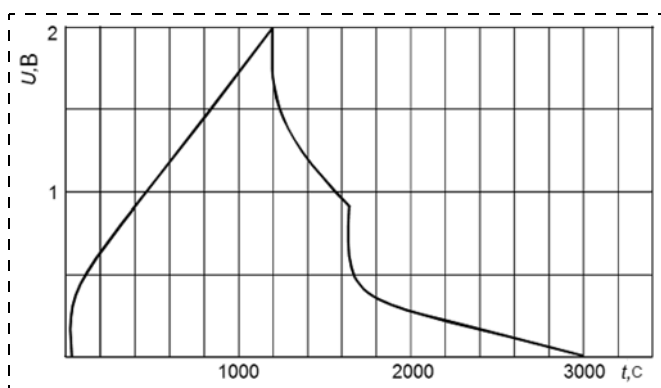


Рис. 10. Зарядно-разрядная характеристика ионистора с электродами, содержащими 35 % саже-графитовой смеси и 30 % ПАН

же-графитовая смесь (30 % графита и 70 % сажи). Установлено оптимальное содержание саже-графитовой смеси в электродной массе: от 30 до 45 %.

Для получения объемно-распределенного электрода необходимо введение полимерного связующего. Из исследованных полимерных связующих материалов (поливинилового спирта, поливинилбутирала и полиакрилонитрила) лучшими свойствами для получения объемно-распределенного электрода обладает раствор полиакрилонитрила в диметилформамиде. Оптимальная концентрация раствора составляет 8 %, оптимальное количество полимерного связующего в электродной массе составляет 30 %.

Установлено, что введение в состав электродной массы тетрацианохинодимера, образующего электропроводный комплекс с полимерным связующим, позволяет несколько повысить емкость макетов.

Более эффективным по сравнению с механическим смешением полиалюмината натрия с углеродным материалом в электродной массе является пиролитическое нанесение углерода на полиалюминат натрия, но в этом направлении необходимо дальнейшее продолжение работ в целях оптимизации технологических параметров пиролиза.

Замена углеродсодержащего материала в электродной массе на титан позволяет получить более высокое разрядное напряжение, но при этом другие электрические характеристики ячеек понижаются. Электроды на основе полупроводниковых материалов (полиалю-

минат натрия, легированный оксидом железа) позволяют получить высокие плотности тока.

Таким образом, разработан оптимальный состав распределенного электрода на основе двойной соли серебра. Вольт-амперные характеристики такого электрода подтверждают перспективность использования этой системы при создании накопителей энергии при реализации равномерности распределения дисперсной фазы электропроводных Ag-частиц по объему распределенного электрода. Выполненные исследования позволили сделать вывод о хорошей совместимости электрических характеристик изотопных источников тока (напряжение, внутреннее сопротивление) с характеристиками исследованных ионисторов.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что применение тонких слоев (толщина в десятки нанометров) в ячейке преобразователя ядерной энергии в электрическую позволяет примерно на два порядка повысить КПД преобразователя, работающего на вторичных электронах, по сравнению с ячейкой с "толстыми слоями". Уточненные параметры преобразователя могут быть получены на основании экспериментального изучения вольт-амперных характеристик многоэлементных электрогенерирующих каналов с числом ячеек, обеспечивающим преобразование энергии осколков деления атомных ядер или α -частиц на всей длине их пробега.

Для обеспечения высоких удельных характеристик изотопных источников на вторичных электронах целесообразно их совместное использование с суперконденсаторами на основе ионисторов в гибридных источниках тока. Выполненные исследования свидетельствуют о хорошей совместимости электрических характеристик изотопных источников тока (напряжение, внутреннее сопротивление) с характеристиками исследованных ионисторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-13531 офи-ц).

Список литературы

1. Корлисс У., Харви Д. Источники энергии на радиоактивных изотопах. М.: Мир, 1967. 412 с.
2. Дьяченко П. П., Рыков В. А. Функция распределения электронов по энергиям внутри тонких пленок из окиси алюминия. Препринт ФЭИ № 2255. 1992. 19 с.
3. Ануфриенко В. Б., Казанцев Г. Н., Ковалев В. П. и др. "Холодный" ядерный реактор с прямым преобразованием ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах в рамках проблемы нераспространения ядерных материалов // Изв. вузов. Ядерная энергетика, 2001. № 2. С. 22—29.
4. Лаврова О. В., Мартынов П. Н., Сысоев Ю. М. Способ получения азрогеля оксида алюминия. Патент РФ № 2092437, приоритет от 19.12.95.
5. Ануфриенко В. Б., Ковалев В. П., Куликов А. В., Чернов В. А. Преобразователи ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах // Российский химический журнал. 2006. Том L. № 5. С. 120—125.

6. Мордвинцев В. М., Кудрявцев С. Е., Левин В. Л. Особенности процесса самоорганизации углеродистых проводящих наноструктур при электроформовке открытой "сэндвич"-структуры металл-изолятор металл с нанометровой изолирующей щелью // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 11. С. 85—93.

7. Ковалев В. П. Вторичные электроны. М.: Энергоатомиздат, 1987. 177 с.

8. Иванов В. Е., Данилов А. В., Алесковский В. Б., Никольский В. А. Получение и свойства твердого электролита RbAg_4J_5 // Ж. прикл. химии. 1974. Т. 47. № 3. С. 670—672.

9. Букун Н. Г., Укше Е. А., Москвина Е. И., Доросинский А. Л. Твердофазный синтез полиалюмината натрия // Ж. неорг. химии. 1976. Т. 21. № 7. С. 1722—1726.

10. Михайлова А. М., Шпак И. Е., Ефанова В. В. Электрохимические преобразователи информации низкочастотного диапазона с долговременной памятью. Саратов: Изд-во Саратовского госуд. тех. ун-та. 2001. 112 с.

11. Иванов В. Е., Данилов А. В., Алесковский В. Б., Никольский В. А. Получение и свойства твердого электролита RbAg_4J_5 // Ж. прикл. химии. 1974. Т. 47. № 3. С. 670—672.

12. Букун Н. Г., Укше Е. А., Москвина Е. И., Доросинский А. Л. Твердофазный синтез полиалюмината натрия // Ж. неорг. химии. 1976. Т. 21. № 7. С. 1722—1726.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 54.11: 54.12: 57.085.23

М. И. Самойлович, д-р физ.-мат. наук, проф., нач. лаборатории,
А. Ф. Белянин, д-р техн. наук, проф., нач. лаборатории,
С. М. Клещева, канд. геол.-мин. наук, ст. научн. сотр.,
Центральный научно-исследовательский технологический институт
"Техномаш", г. Москва,

Н. С. Сергеева, д-р биол. наук, проф., зав. отделом,

И. К. Свиридова, канд. биол. наук, ст. научн. сотр.,

В. А. Кирсанова, ст. научн. сотр.,

С. А. Ахмедова, научн. сотр.,

Московский научно-исследовательский онкологический институт
им. П. А. Герцена,

В. С. Урусов, акад. РАН, зав. каф.,

Л. В. Шванская, канд. геол.-мин. наук, ст. научн. сотр.,

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ УПАКОВОК НАНОСФЕР SiO_2 ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Показана возможность применения природных гейзеритов и синтетических опаловых матриц для культивирования клеточных систем, включая мезенхимальные стволовые клетки. Рассмотрены особенности формирования и строения структур: опаловая матрица (гейзерит) — культура клеток. Выявлено, что природные гейзериты, характеризующиеся разупорядоченной структурой с системой пор нано- и микроразмеров, обладают лучшей способностью выполнять функции каркаса большего размера — матрикса для имплантируемых клеточных культур по сравнению с синтетическими опаловыми матрицами — трехмерными наноструктурами на основе правильных упаковок наносфер SiO_2 .

Ключевые слова: опаловые матрицы, гейзерит, мезенхимальные стволовые клетки, наноструктуры.

Введение

Прогресс в реконструктивно-пластической хирургии в различных разделах медицины в значительной мере зависит от внедрения современных нанобиоматериалов в качестве трехмерных

матриксов для клеточных и тканевых культур. Следовательно, одной из ключевых проблем создания биоискусственных органов и тканей является разработка каркасных матрикс (носителей) для клеток с использованием наноча-

стиц различных материалов. В последние годы внимание исследователей в указанном направлении привлекли мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки (ММСК) в связи с их уникальной пластичностью: *in vitro* такие клетки могут дать начало остео-, хондро-, адипо-, кардиомиоцитам и другим клеточным линиям. Исследования возможностей дифференцировки негемопоэтических стволовых клеток из костного мозга, жировой ткани, периферической крови и других источников позволяют надеяться на возможность восстановления (с использованием таких клеток) структурных и функциональных органов и тканей. Для разработки адекватных гибридных структур необходим поиск в области моделирования, синтеза и изучения взаимодействия соответствующих биологических тканей и наночастиц как основы композиционных материалов.

Выбранный для технологической проработки метод формирования наноструктур должен обеспечивать получение на их основе биоматериалов нового поколения (с учетом результатов моделирования свойств живых биологических тканей) таким образом, чтобы при необходимости они могли замещать структурные и (по возможности) функциональные дефекты, возникающие при оперативных вмешательствах, а также иметь высокую биологическую безопасность.

Область применения подобных материалов достаточно широка:

- имплантаты жизненно важных органов;
- трансплантация клеток;
- трансдермальные или имплантируемые системы с контролируемым и регулируемым выходом биологически активных веществ;
- изделия с "памятью формы" для ортопедии и сердечно-сосудистой хирургии;
- биосенсоры;
- различные биотехнологические способы сепарации, очистки и идентификации биологических структур на молекулярном и клеточном уровнях.

Известны различные физико-химические способы формирования микрогетерогенных мозаичных структур, в которых исследователи пытаются имитировать морфологические и энергетические свойства поверхности биологических структур. Поэтому представляется необходимым изучение взаимодействия синтетических опаловых матриц и природных аналогов подобных материалов, в частности, гейзерита с клеточными системами в целях создания биосовместимых материалов для реконструктивно-пластической хирургии. В работе показана возможность получения и применения биосовместимых опаловых матриц (природных и искусственных) для культивирования клеточных систем, включая ММСК, а именно: рассмотрены особенности формирования и строение структур вида "опаловая матрица (гейзерит) — культура клеток".

Материалы и методы

При разработке клеточных технологий необходимым этапом является создание наноструктурированного биосовместимого матрикса как композиционного материала на основе наночастиц со специфическими свойствами. Однако все ранее полученные данные свидетельствуют, что без учета эффектов биоспецифического распознавания, характерных для стволовых клеток, невозможно создание биоматериалов-матрикс для искусственных биоорганов. Таким образом, главная методическая особенность получе-

ния биоматериалов нового поколения заключается в моделировании свойств и взаимодействия наночастиц и живых биологических тканей.

Процесс получения образцов опаловых матриц (трехмерных наноструктур на основе правильных упаковок наносфер SiO_2 с размерами сфер ~ 200 нм) с применением ранее разработанных технологических принципов и специального технологического оборудования описан в работах [1, 2]. Удаление из образцов опаловых матриц химических веществ, используемых при их получении, достигалось термообработкой ($500\text{--}700^\circ\text{C}$) в вакууме (~ 1 Па). Строение использованных образцов, сформированных из правильных упаковок наносфер SiO_2 диаметром 200 нм, представлено на рис. 1, а (растровый электронный микроскоп (РЭМ) CARL ZEISS LEO 1430 VP).

Полученные образцы дробились, и с использованием стандартных сит из такого материала выделялись фракции $5\text{--}40$ мкм, которые применялись в экспериментальной части работы. Для некоторых опытов использовались образцы опаловых матриц, полученные методом центрифугирования, для которых было характерно уско-

ренное диспергирование (в клеточных системах), вплоть до образования отдельных наносфер. Сформированные массивные образцы опаловых матриц после рассеивания до необходимых размеров обрабатывали специально подготовленными растворами, промывали и просушивали.

Гейзериты (или кремнистые туфы) — отложения аморфного кремнезема, образующиеся из термальных вод горячих источников, важной особенностью которых является участие микроорганизмов в их формировании [3, 4]. Микроструктуры современных и древних образцов гейзеритов субкавального происхождения имеют четкие следы биогенной природы: фоссилизированные нитевидные формы бактерий длиной от 5 до 80 мкм (рис. 1, б и рис. 2, а, в, растровый электронный микроскоп JSM-5610LV). Глобулы кремнезема конденсируются и на внутренних, и на внешних поверхностях оболочек микроорганизмов, что позволяет предположить, что для них основным механизмом образования является улавливание коллоидных частиц кремнезема поверхностью водорослей и бактерий с последующим заполнением пространства между ними плотным опало-

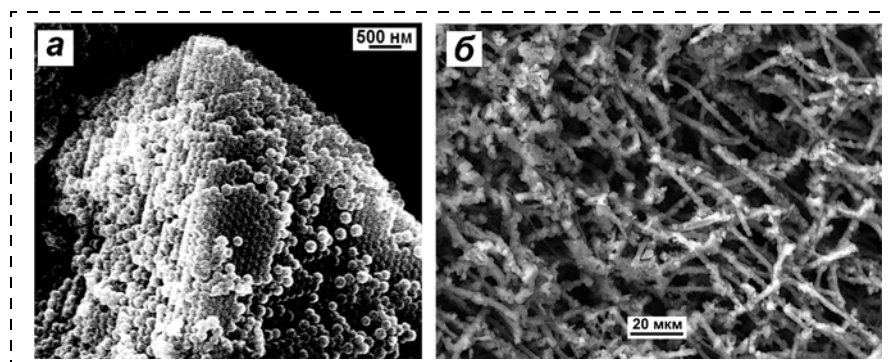


Рис. 1. Строение (РЭМ) образцов, использованных при создании клеточных структур: а — объемный фрагмент образцов на основе правильной упаковки наносфер SiO_2 ; б — скол гейзерита

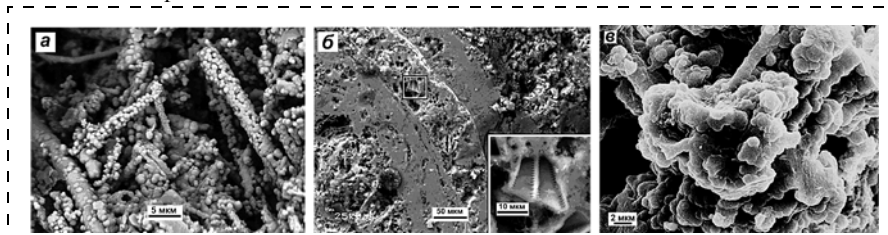


Рис. 2. Микротекстуры (РЭМ) опалов гейзеритов различных генетических типов. На правой части снимка (б), внизу, представлен увеличенный выделенный участок: силифицированный обломок створки раковины диатомеи

видным материалом, выступающим в роли цемента. Размер наблюдаемых глобул кремнезема составляет от 0,8 до 1 мкм, причем периодически упорядоченные структуры не возникают. Природные образцы использованных в работе гейзеритов (строение скола представлено на рис. 2, б) растерли в агатовой ступке, тщательно промывали, просушивали и подвергали ступенчатому отжигу в течение 3 ч при максимальной температуре 300 °С.

Опаловые матрицы, гейзериты и комплексные биологические структуры (клеточных систем) на основе опаловых матриц и гейзеритов были изучены методом электронной микроскопии [5, 6]. Образцы размещались на подложках из кремния или плавного кварца. Анализируемую поверхность сформированных структур для отвода заряда покрывали рентгеноаморфной пленкой Ti толщиной <7 нм. Пленки Ti формировали магнетронным распылением Ti-мишени на постоянном токе.

Условия осаждения пленок Ti магнетронным распылением

Материал мишени	Ti
Состав газа	Ar
Давление газа, Па	2
Мощность разряда, Вт	1000
Температура образца, °С	20

Продолжительность процесса осаждения Ti-пленки составляло 12 с, при этом процесс проводился без подогрева подложки в установке, снабженной шлюзовой камерой, поэтому образцы находились при низком давлении (2 Па) менее 3 мин.

Специально разработанный цельнометаллический магнетрон [7] позволял получать сплошные пленки при толщине 3—7 нм, что обеспечивало эффективный отвод заряда и не искажало рельеф изучаемой поверхности.

Образцы анализировали при ускоряющем напряжении электронов 9 кВ, токе пучка <1 мА. Температура образца в процессе исследований не превышала 20 °С. Указанные режимы снижали искажения, вносимые в исследуемый образец, и давали возможность изучать образцы практически в естественном состоянии [8],

так как ионная чистка поверхности не проводилась. Поскольку нанесение токоотводящей Ti-пленки, а также анализ и фотосъемка образцов проводятся в вакууме (остаточное давление газа в камере образца электронного микроскопа $\sim 10^{-4}$ Па), следует учитывать, что на снимках наблюдаются только фрагменты клеток.

Биомедицинские испытания биоконплексов

в экспериментах *in vitro* и *in vivo*

Перед началом исследований все образцы частиц опаловых матриц тщательно отмывали в дистиллированной воде в объеме 130—150 мл с последующим осаждением и высушиванием (150 °С). Данную операцию повторяли дважды и затем стерилизовали образцы в сухожаровом шкафу (150 °С, 120 мин). Скрининг представленных образцов осуществляли в 24-луночных платах (Costar, США). При проведении эксперимента в планшеты помещали заранее подготовленные стерильные материалы (200 мг на лунку) и вносили 1 мл ростовой среды для полного их насыщения культуральной жидкостью. Каждый образец в платах был представлен в триплетах.

Приготовление и внесение ростовой среды, а также биологического материала проводили по стандартной методике [9]. Особенности строения структуры опаловая матрица — прикрепляющиеся клетки изучались на модели иммортализованных фибробластов человека (ФЧ, (клон № 1608), полученной из Коллекции типовых клеточных культур Медико-Генетического научного центра РАМН, Москва). Эксперименты *in vitro* по оценке биосовместимости указанных материалов и динамики нарастания на них клеток также были выполнены на модели клеточной линии иммортализованных нормальных ФЧ.

Эксперименты *in vitro* по оценке острой цитотоксичности данных материалов и динамики нарастания на них клеток выполнены на модели клеточной линии иммортализованных нормальных ФЧ (клон № 1608). Клеточную линию поддерживали в полной ростовой среде следующего состава: 10 %-ная эмбриональная телячья

сыворотка (ФУРО, Москва), глютамин (600 мг/л), гентамицин (50 мкг/мл) (среда ДМЕМ, Институт полиомиелита и вирусных энцефалитов им. М. П. Чумакова РАМН, Москва). В экспериментах использовали клетки в логарифмической фазе роста (предконфлюэнтный монослой). Для получения суспензии одиночных клеток монослой ФЧ обрабатывали 0,25 %-ным раствором трипсина (Sigma, США), а полученную взвесь клеток дважды отмывали центрифугированием в большем объеме полной ростовой среды, проводили подсчет клеток и оценку их жизнеспособности, окрашивая клеточную суспензию 0,04 %-ным раствором трипанового синего. В платы с исследуемыми образцами (опыт) и без них (контроль) помещали ФЧ (190 тыс. клеток/см², 380 тыс. клеток в лунке) в объеме 1500 мкл полной ростовой среды и инкубировали: для определения острой цитотоксичности в течение 4—24 ч, для оценки матричных свойств микрочастиц опаловых матриц — 3, 7, 14 сут. (а частиц гейзерита также 24, 60 и 90 сут.) с регулярной (дважды в неделю) заменой полной ростовой среды. Культивирование проводили в атмосфере влажного воздуха (37 °С), содержащего 5 об. % CO₂.

Жизнеспособность ФЧ в динамике эксперимента оценивали с использованием метода, основанного на способности дегидрогеназ живых клеток восстанавливать 3-(4,5-диметилтиазолил-2)-2,5-дифенилтетразолий бромистый (МТТ, Sigma, США) в голубые кристаллы формазана, нерастворимые в воде (МТТ-метод). Как было показано ранее [5], количество образовавшегося формазана может характеризовать пролиферативную активность различных клеток человека и животных (жизнеспособность/число).

Для проведения МТТ-теста в опытах *in vitro* по окончании культивирования ФЧ на культуральном пластике-полистирене (контроль) и ФЧ на образцах частиц опаловых матриц (опыт) из каждой лунки отбирали по 1000 мкл среды и вносили по 125 мкл раствора МТТ в концентрации 5 мг/мл. Через 3 ч инкубации (5 %-ный CO₂, 37 °С) из каждой лунки декантировали по 250 мкл среды. Образовав-

шийся формазан растворяли в изо-пропиловом спирте (2-пропанол, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 750 мкл на лунку). От осадка, образующегося в результате преципитации белков в изо-пропанол, освобождались центрифугированием плат в течение 10 мин при 3000 об/мин. Далее из каждой лунки переносили по 100 мкл супернатанта в 96-луночный плоскодонный планшет (Costar, США) и оценивали оптическую плотность D раствора формазана с использованием спектрофотометра МСС-340 при длине волны 540 нм. В качестве спектрофотометрического контроля (бланк) использовали пробы с чистой полной ростовой средой и пробы, содержащие тестируемые образцы в полной ростовой среде (без клеток). Для определения цитотоксичности материалов рассчитывали фракцию выживших клеток (ФВК) после 4–24 ч инкубации с ними по формуле

$$\text{ФВК} = (D_{\text{опыт.}}^* / D_{\text{контр.}}) 100 \%,$$

где D^* — оптическая плотность раствора формазана, усл. ед.

При оценке матричных свойств образцов (опаловые матрицы или гейзериты) определяли изменение пула ФЧ (Δ) для фиксированного периода по формуле

$$\Delta = ([D_{\text{наст.}} - D_{\text{пред.}}] / D_{\text{пред.}}) 100 \%,$$

где $D_{\text{наст.}}$ — оптическая плотность раствора формазана для фиксированного периода; $D_{\text{пред.}}$ — оптическая плотность раствора формазана для предыдущего периода. Положительная величина пула свидетельствовала о приросте популяции ФЧ, отрицательная — о гибели части популяции. Статистическую обработку результатов проводили по методу Стьюдента (достоверным считали разницу при $p < 0,05$).

В целях исследования биосовместимости микрочастиц опаловых матриц, в экспериментах *in vivo* использовали модель подкожной трансплантации. Для этого мышам-самкам линии BDF1 массой 18–20 г под наркозом (смесь 0,5 мл раствора кетамина и 0,5 мл раствора реланиума; 0,08 мл/мышь внутримышечно) делали кожный над-рез в области грудного отдела по-

звоночника (паравертебрально). Кожу отделяли от прилегающего слоя подкожной клетчатки и мышц и в образованный "карман" трансплантировали (с помощью шпателя) предварительно отмытый, высушенный, стерильный образец опаловых матриц. Масса и объем материала был одинаковым для всех животных и составлял 120 мг, при этом на область раны накладывали два операционных шва. Мышей умерщвляли под эфирным наркозом на 7-, 14-, 30-е сутки эксперимента (по два животных на каждый срок), образцы опаловых матриц извлекали и исследовали. Для микроскопии из образцов опаловых матриц изготавливали парафиновые

блоки и гистологические срезы, которые окрашивали гематоксилин-эозином. Образцы исследовали с использованием стереомикроскопа.

Особенности взаимодействия клеточных систем с упорядоченными упаковками наносфер SiO_2

Особенности поведения образцов опаловых матриц, сформированных из наносфер SiO_2 диаметром ~200 нм и подготовленных для нанесения биологических объектов, а также поведение отдельных наносфер SiO_2 , нано- и микрочастиц гейзерита в питательном растворе показано на рис. 3 и 4. Используемые в работе образцы

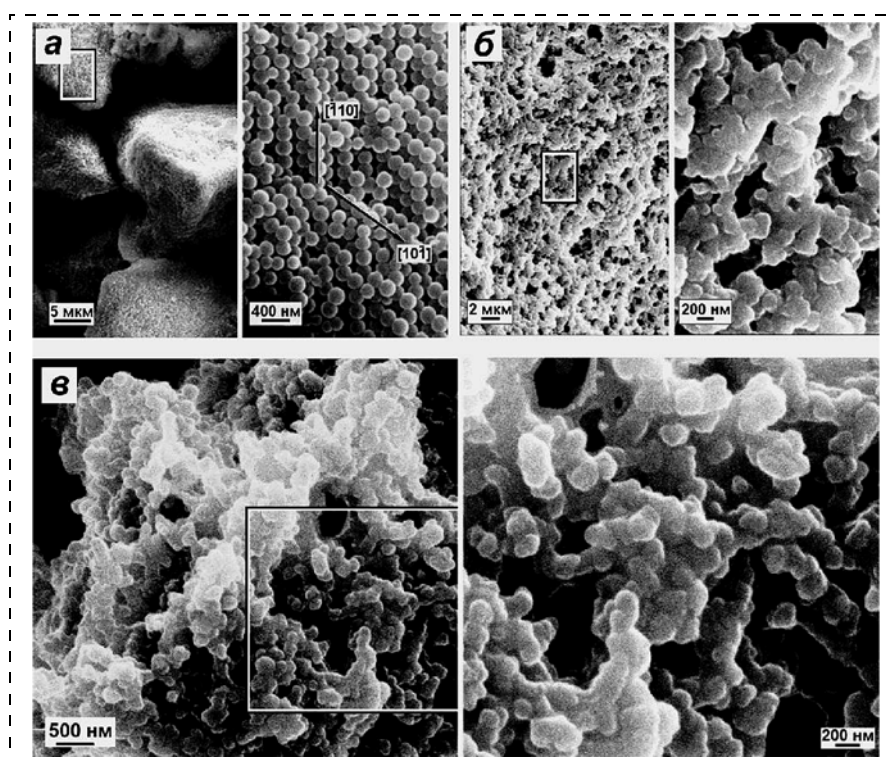


Рис. 3. Строение опаловых матриц:

a — отдельные фрагменты опаловой матрицы (упорядоченная упаковка наносфер SiO_2); *б, в* — отдельные наносферы SiO_2 в питательном растворе (РЭМ, на правой части снимков представлены увеличенные выделенные участки)

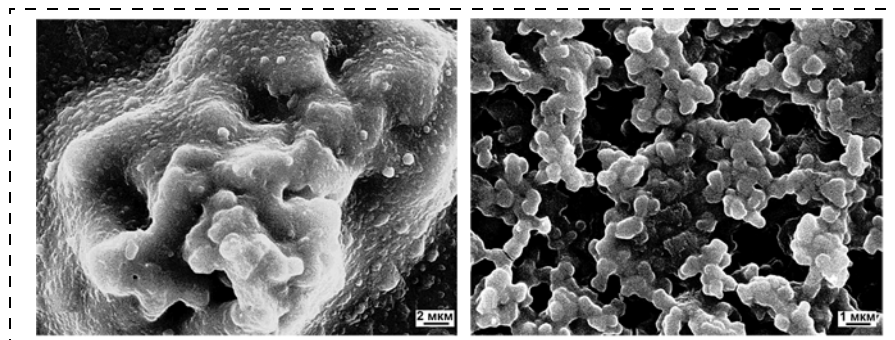


Рис. 4. Отдельные частицы гейзерита в питательном растворе (РЭМ, 14 дней культивирования)

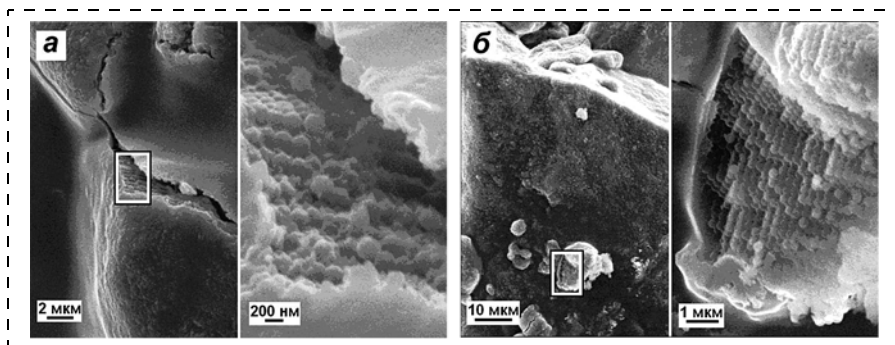


Рис. 5. Взаимодействие частиц опаловой матрицы и клеточной системы (РЭМ, справа на снимках представлены увеличенные выделенные участки)

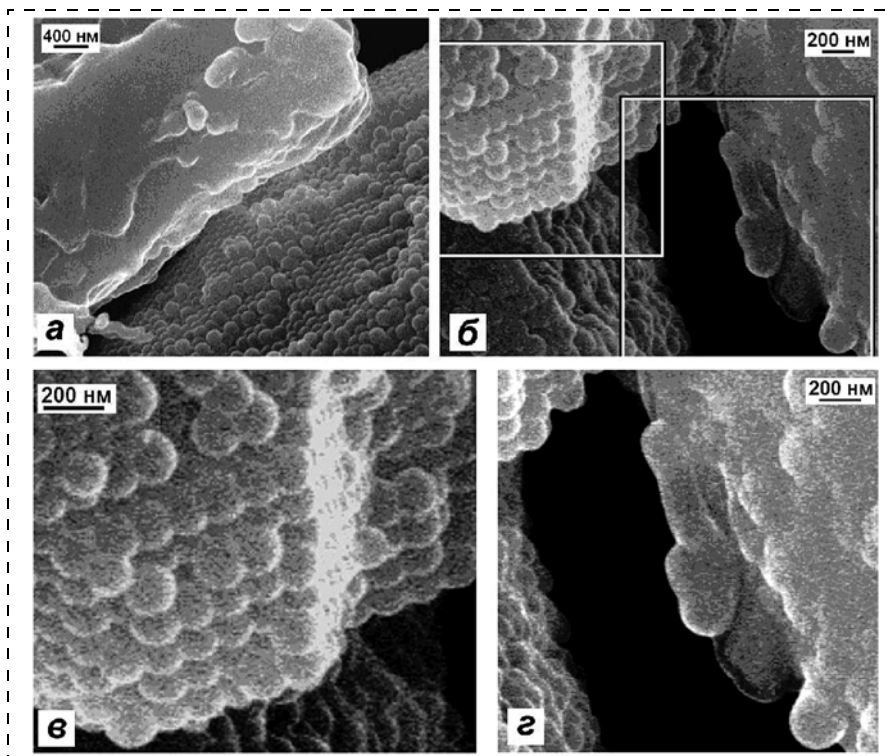


Рис. 6. Взаимодействие частиц опаловой матрицы и фибробластов человека (РЭМ; в, г — увеличенные выделенные участки)

представлены трехслойными решетчатыми упаковками, в которых сферы образуют тетраэдрические и октаэдрические пустоты: каждую сферу SiO_2 диаметром ~ 200 нм окружают по шесть октаэдрических пустот диаметром ~ 80 нм и восемь тетраэдрических пустот диаметром ~ 40 нм. В отличие от синтетических опаловых матриц, характеризующихся нанопористостью, гейзериты имеют как нанопоры, аналогичные по размерам порам опаловых матриц, так и микропоры размером в несколько микрометров.

Показано, что размножение клеток (иммортиализованные ФЧ) происходит на поверхности час-

тиц опаловых матриц с поперечным размером от единиц до десятков микрометров (рис. 5), при этом правильность упаковки наносфер SiO_2 сохраняется (см. увеличенные выделенные участки на рис. 5).

На рис. 6 представлены свободные фрагменты опаловой матрицы, расположенные по границе двухфазной структуры (биологическая масса — опаловая матрица). Таким образом, формируется двухфазная структура псевдосферической формы, состоящая из биологической массы, армированной каркасом из частиц опаловой матрицы.

При взаимодействии клеток с фрагментами опаловой матрицы,

равно как и гейзерита, наблюдаются появление характерных нитевидных отростков (рис. 7), а также в ряде случаев — отделение от участков опаловой матрицы (гейзерита) и иногда "захват" отдельных наносфер SiO_2 или микрочастиц гейзерита (рис. 8 и рис. 9), используемых клеточной системой для увеличения объема биологической массы и последующего образования каркасной структуры.

В трещинах и на вскрытых участках просматриваются крупные фрагменты опаловых матриц, при этом их поверхность соответствует плоскости $\{111\}$ плотнейшей упаковки (рис. 5 и рис. 10). Более редкое присутствие других плоскостей, например $\{100\}$, вероятно, связано с их более низкой ретикулярной плотностью и, как следствие, меньшим сцеплением отдельных сфер SiO_2 с матрицей. С использованием электронного микроскопа можно наблюдать отделение наносфер SiO_2 от частиц опаловой матрицы, ограниченных по таким плоскостям (рис. 11).

В тех случаях, когда в ростовой среде недостаточно частиц опаловой матрицы, формируется пористая структура (рис. 11). Поскольку в процессе взаимодействия изучаемых систем с частицами опаловых матриц или гейзерита имеет место разрыхление и разрушение последних, отдельные наносферы SiO_2 (или наночастицы гейзерита) попадают в биомассу, образованную клеточной системой. В случае гейзеритов пористость биоструктуры сохраняется на всем протяжении взаимодействия частиц гейзерита с фибробластами человека (рис. 12), что приводит, как ниже будет показано, к образованию структур фрактального типа.

В ряде случаев формируется оболочка толщиной $\approx 0,3$ диаметра наносферы SiO_2 , при этом единой структуры типа "сферические комплексы" (объемные структуры двухфазной системы клеточная биологическая масса + опаловая матрица) не наблюдается (рис. 13, а, просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM-200CX). Устойчивая структура образуется только при формировании биомассы вокруг частиц опаловой матрицы — упаковок наносфер (рис. 13, б). При отсутствии строи-

тельного материала (вне контакта с отдельными наносферами SiO_2 и объемными частицами опаловой матрицы) биологическая масса разрастается планарно и имеет ячеистую структуру (рис. 14).

Строение трехмерной каркасной структуры клеточная масса + опаловая матрица (гейзерит)

Фибробласты — культура клеток, которые на поверхностях с выраженными матричными

свойствами распластываются, иммобилизуются на ней и затем начинают пролиферировать. Установлено, что фибробласты, как правило, не распластываются на поверхности опаловых матриц и гейзерита, а формируют, начиная со 2-го дня эксперимента, вокруг отдельных их фрагментов сфероподобные структуры концентрического типа, которые увеличиваются в объеме как за счет нарастания числа клеток, так и за счет вовлечения новых фрагментов в структуру каркасного типа (матрикс) (рис. 15).

Объемная структура двухфазной системы (биологическая масса + опаловая матрица) весьма устойчива, так как твердая фаза (фрагменты опаловой матрицы или гейзерита) армирует мягкую фазу (биологическую массу) (рис. 16, см. четвертую сторону обложки), создавая возможность объемного формирования последней.

На первом этапе рост клеток происходит на многочисленных частицах опаловой матрицы до определенной толщины (50—100 мкм), после чего разрастающиеся клетки захватывают из окружающей их питательной среды порцию частиц опаловой матрицы и рост продолжается (рис. 16, а). Строение объемных структур прослеживается на слоях последовательных срезов толщиной ~14 мкм (рис. 17, см. четвертую сторону обложки). Приведенные данные свидетельствуют о реальных возможностях создания трехмерных матриксов для клеточных систем с использованием наночастиц на основе упорядоченных упаковок наносфер SiO_2 (опаловые матрицы) как природных (гейзерита), так и синтетических.

Наблюдаемый эффект специфического биораспознавания и, как следствие, наличие биосовместимости указанных наноматериалов эволюционно обусловлены тем, что древние организмы палеозоя и мезозоя (в частности, белемниты и аммониты) и некоторые современные организмы (например, солнечники) имеют опалоподобный скелет.

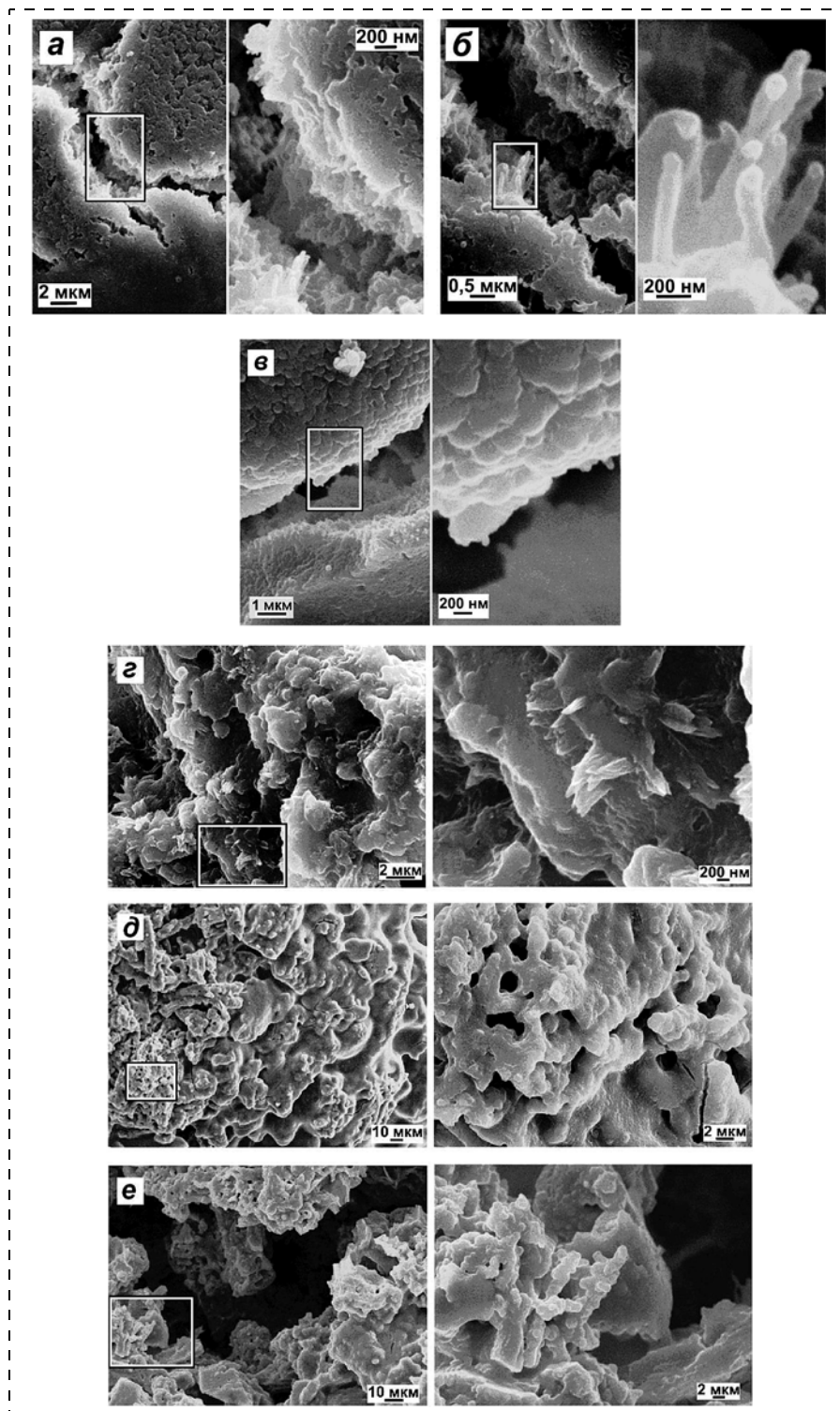


Рис. 7. Взаимодействие клеточной системы с фрагментами опаловой матрицы: (а—в) — для решетчатых упаковок наносфер; с частицами гейзерита после 14 (б), 28 (д) и 60 (е) дней культивирования (РЭМ, справа на снимках представлены увеличенные выделенные участки)

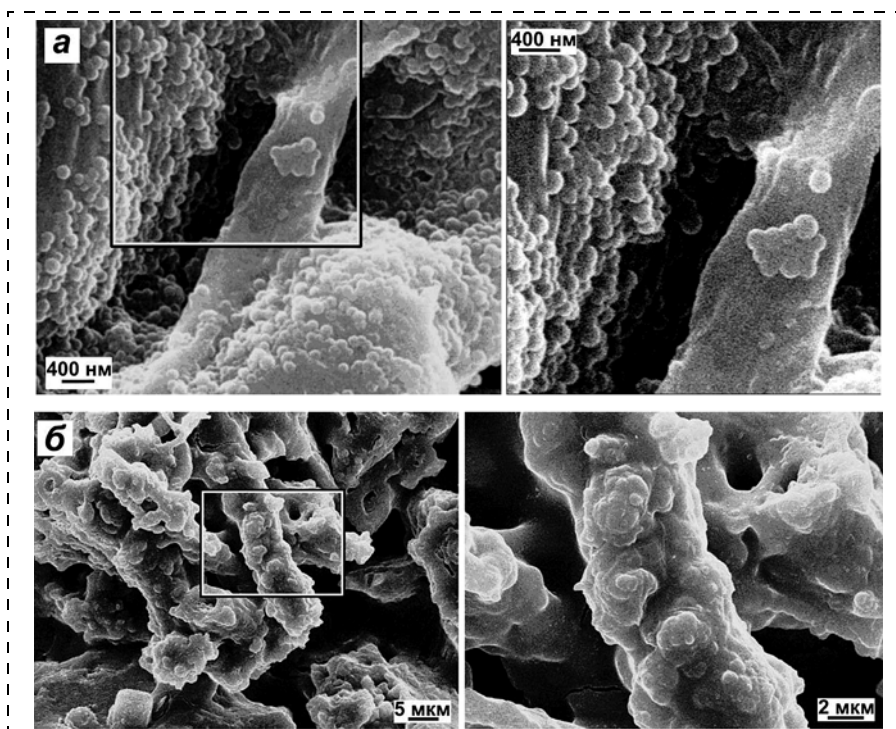


Рис. 8. Взаимодействие фибробластов человека:

а — с объемными фрагментами и отдельными наносферами SiO_2 опаловой матрицы — для решетчатых упаковок наносфер; *б* — с частицами гейзерита (60 дней культивирования) (РЭМ, справа на снимках представлены увеличенные выделенные участки)

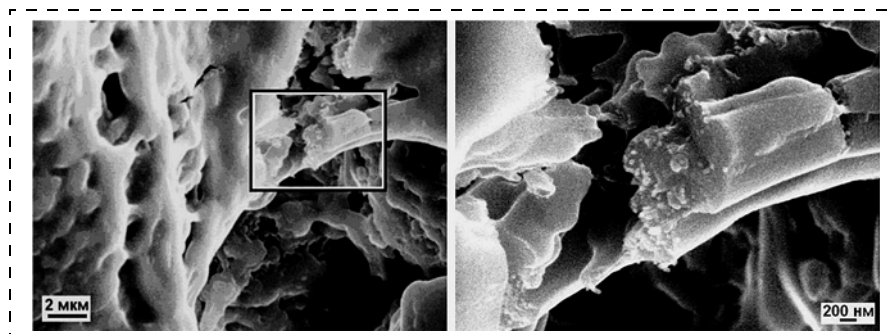


Рис. 9. Взаимодействие фибробластов человека с отдельными наносферами SiO_2 опаловой матрицы (РЭМ, справа представлен увеличенный выделенный участок)

Испытания биоконплексов

В данном разделе приведены результаты исследования *in vitro* острой цитотоксичности и матриксных (адгезивных) свойств опаловых матриц и гейзерита, а также исследования *in vivo* — биосовместимости опаловых матриц. Для первичного скрининга было получено четыре типа образцов частиц опаловых матриц, различающихся размерами и температурой обработки (табл. 1). При оценке острой цитотоксичности (образец 4, 24 ч культивирования ФЧ на использованных материалах) показано, что данная партия образцов не токсична в отношении культуры фибробластов человека: через 4 ч культивирования фракция выживших клеток в опытных группах составила 85—97 %, через 24 ч — показатель незначительно снизился (до 70—78 %) в отдельных группах (табл. 2).

При исследовании динамики популяции ФЧ при культивировании данных клеток в течение 1—14 сут. на полистирене (контроль) и разных образцах частиц опаловых матриц выявлено отставание во всех опытных группах (по срав-

Таблица 1
Характеристика образцов микрочастиц опаловых матриц

Показатель	Образцы микрочастиц матриц			
	1	2	3	4
Размер частиц, мм	0,2—0,3	0,3—0,5	0,52—1,0	0,1—1,0
Температура обработки, °C	120	300	790	790

Таблица 2
Оценка острой цитотоксичности образцов микрочастиц опаловых матриц (№ 1—4) в отношении культуры ФЧ (время культивирования 4 и 24 ч, МТТ-тест)

Измеряемые параметры		Образцы				
		Контроль	№ 1 (опыт)	№ 2 (опыт)	№ 3 (опыт)	№ 4 (опыт)
4 часа	Оптическая плотность раствора формазана, усл. ед. Фракция выживших клеток, %	0,205 100	0,198 97	0,188* 92	0,189* 92	0,175* 85
24 часа	Оптическая плотность раствора формазана, усл. ед. Фракция выживших клеток, %	0,366 100	0,287* 78	0,270* 74	0,255* 70	0,276* 75

* Фактически достоверная разница по сравнению с контролем ($p < 0,05$).

нению с контролем) по значению оптической плотности раствора формазана в сроки до 3 сут. эксперимента, увеличение пула фибробластов во всех группах в пери-

од с 3-го по 7-й день опыта с достоверным превышением над контролем значения оптической плотности раствора формазана для образцов № 3 и № 4 и сниже-

ние величины D во всех группах к 14-му дню наблюдения, что связано с ограниченным объемом культурального планшета и дефицитом питательных веществ (рис. 18).

При сравнении прироста пула ФЧ в указанные временные интервалы обнаружено, что в контроле указанный показатель на протяжении эксперимента практически не менялся и составил 32–44 %, для образцов № № 1–4 прирост пула ФЧ возрастал к 7-м суткам наблюдения и составил 83 % (№ 1), 89 % (№ 2), 152 % (№ 3) и 79 % (№ 4) соответственно, и был, таким образом, максимальным в образце № 3 (рис. 19).

Интегрально за неделю роста культуры фибробластов на полистирене и образце № 1 общий пул клеток увеличился в 3,7 раза, на образце № 2 — в 4,3 раза, а на материалах № 3 и № 4 — в 4,8 и 5,0 раз соответственно. Таким образом, при скрининге данных материалов выявлено, что лучшими матриксными (для клеток) качествами данной лабораторной партии обладают образцы частиц опаловых матриц № 3 и № 4 (размер частиц до 1 мм, температура обработки 790 °С), которые обеспечивали наиболее благоприятные условия для эффективной экспансии клеток на их поверхности. Следует подчеркнуть, что рост оптической плотности раствора формазана и пула ФЧ при использовании гейзеритов в качестве матриксов не прекращался даже после 90 дней культивирования (рис. 18, б и 19, б), при этом в объемной двухфазной структуре гейзерит + клеточная биомасса, достигающей сантиметровых размеров, формируются каналы (рис. 20).

Опыты показали также, что фибробласты не распластаются на поверхности использованных опаловидных материалов, а формируют (начиная со 2-го дня эксперимента) вокруг отдельных микрочастиц SiO_2 структуру с концентрическим типом роста, которая увеличивается в объеме как за счет нарастания числа клеток, так и за счет вовлечения новых опаловидных частиц в такую структуру (см. рис. 16). Показан-

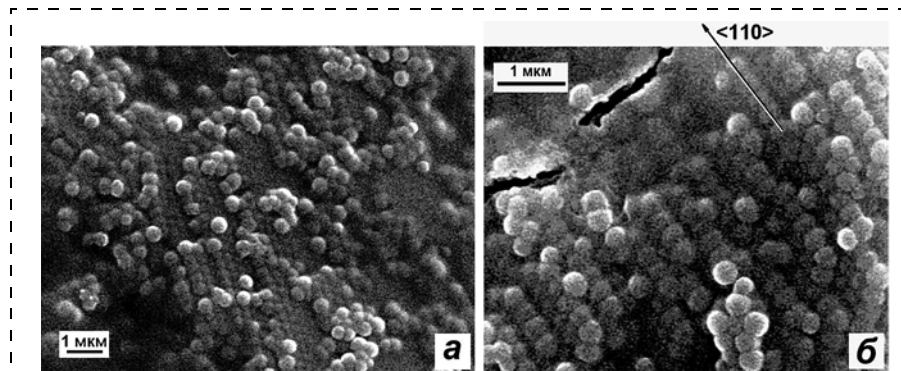


Рис. 10. Строение (РЭМ) поверхности частиц опаловой матрицы до (а) и после (б) взаимодействия с фибробластами человека

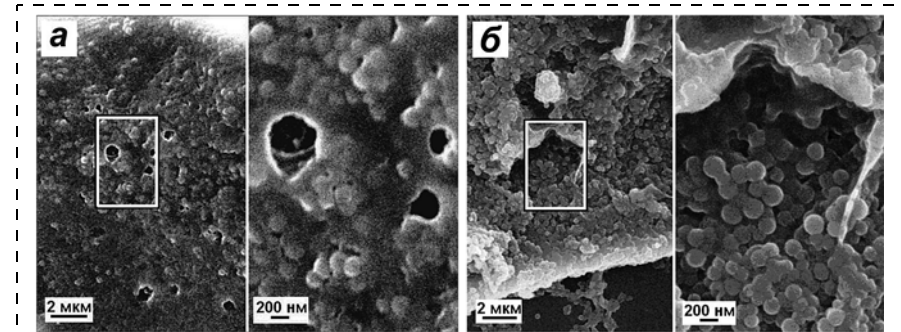


Рис. 11. Пористое строение (РЭМ) двухфазной структуры "опаловая матрица — клеточная биологическая масса":

а — в структуре содержатся отдельные наносферы SiO_2 ; б — отделение наносфер SiO_2 от фрагментов опаловой матрицы, ограниченных по плоскостям, отличным от {111} (справа представлены увеличенные выделенные участки)

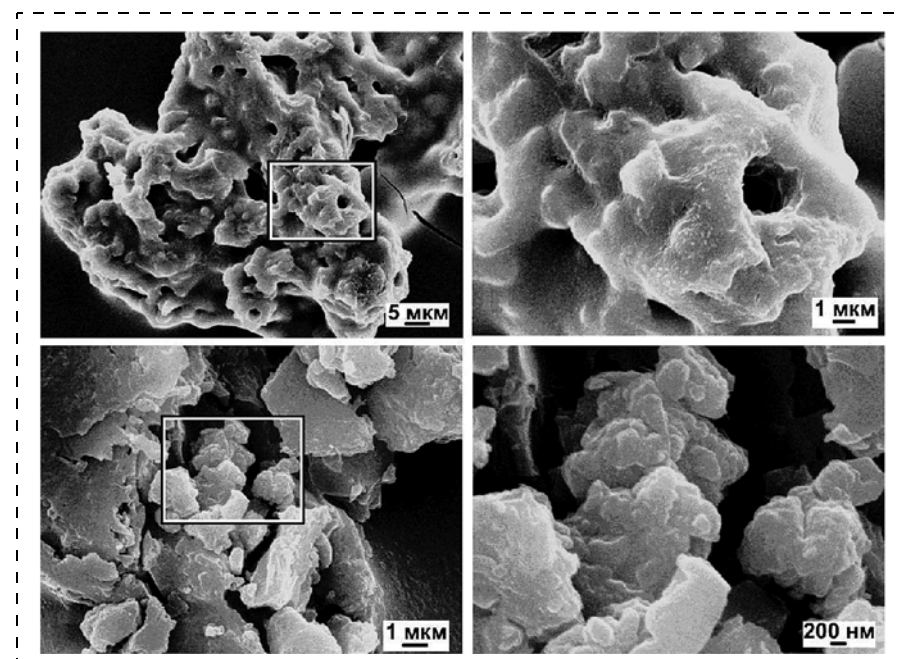


Рис. 12. Пористое строение (РЭМ) двухфазной структуры "гейзерит + клеточная биологическая масса" (60 дней культивирования). Справа представлены увеличенные выделенные участки

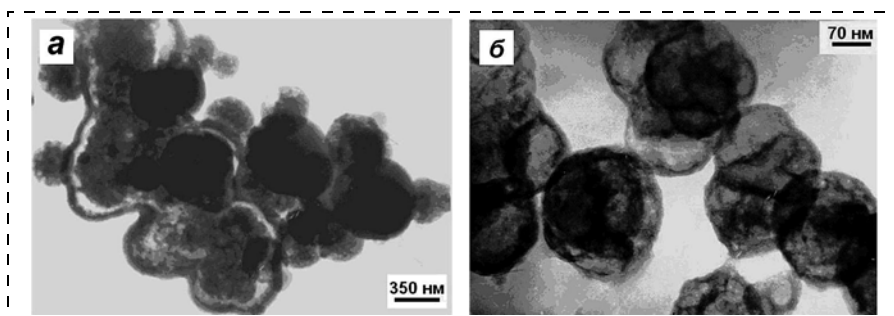


Рис. 13. Взаимодействие клеточной системы с отдельными наносферами SiO_2 (а), с фрагментами опаловой матрицы, содержащими 2–5 наносфер SiO_2 (б) (ПЭМ)

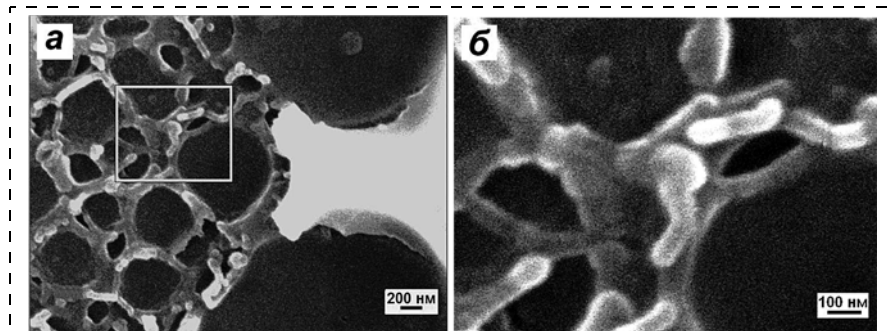


Рис. 14. Электронно-микроскопические снимки, характеризующие поведение фибробластов вне контакта с объемными частицами опаловой матрицы (РЭМ, справа представлен увеличенный выделенный участок)

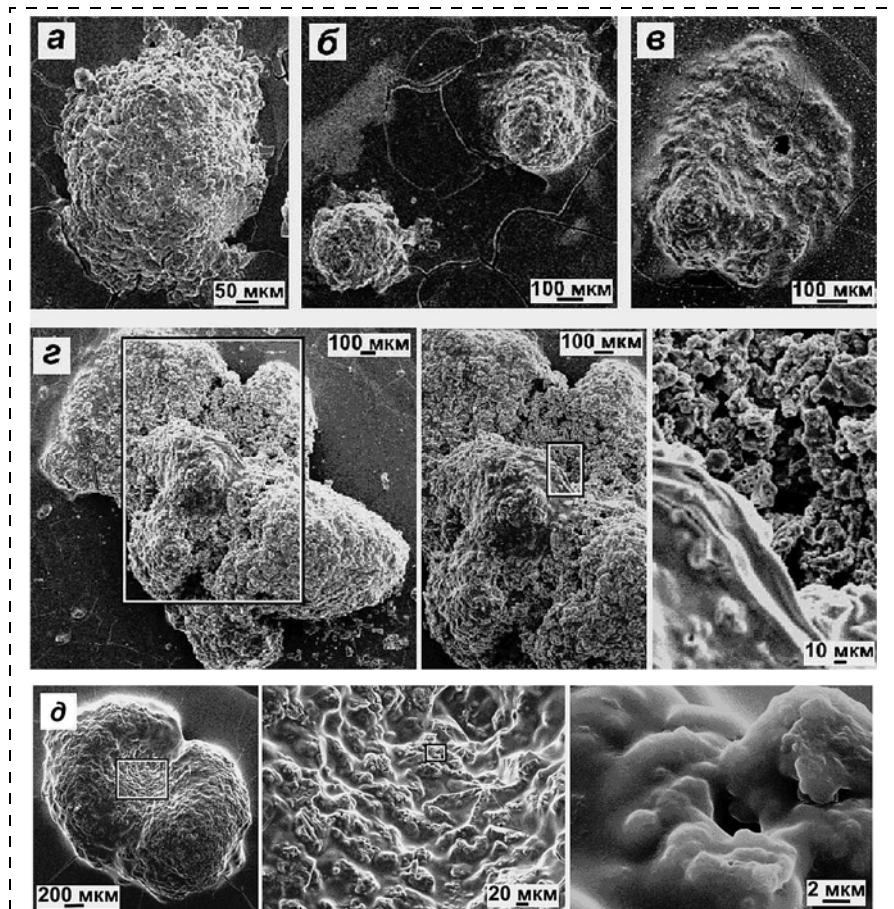


Рис. 15. Общий вид (РЭМ) отдельных (а, е) и скоплений (б, в, д) объемных структур двухфазной системы:

а, б — клеточная биологическая масса + опаловая матрица (21 день культивирования); в–д — клеточная биологическая масса + гейзерит: в — 14 дней; г — 28 дней; д — 60 дней (г, д — каждый последующий снимок представляет увеличенный выделенный участок предыдущего)

ное поведение изучаемой системы немаловажно, поскольку, как известно, одиночные клетки дифференцируются плохо, а в ряде случаев спектр дифференцировки расширяется при возрастании общего объема клеточной системы.

Оценка биосовместимости частиц опаловых матриц в экспериментах *in vivo*

Исследование биосовместимости микрочастиц опаловых матриц в экспериментах *in vivo* проведено для образца № 3 (фракция частиц опаловых матриц < 40 мкм, температура обработки 790 °С), который продемонстрировал в экспериментах *in vitro* наилучшие матричные свойства. Установлено, что на ранних сроках наблюдения (одна и две недели после подкожной имплантации мышам частиц опаловых матриц) развивались микропризнаки воспалительной реакции в имплантате: массивная лейкоцитарная инфильтрация (практически во всех полях зрения) вокруг частиц опаловых матриц и наличие единичных макрофагов (рис. 21, а, см. четвертую сторону обложки). Через месяц после операции вокруг имплантата отмечается формирование многослойной соединительнотканной капсулы с выраженным рисунком неоангиогенеза — обширной капиллярной сетью по поверхности и отсутствие клеточных элементов воспаления внутри нее (рис. 21, б, см. четвертую сторону обложки).

Таким образом, результаты данного раздела работы свидетельствуют о том, что частицы опаловых матриц (образец № 4) при подкожном введении вызывают первичную асептическую воспалительную реакцию как инородное тело с последующим прекращением воспалительного процесса. В то же время, учитывая факт формирования колоний (фибробластов человека *in vitro* с частицами опаловых матриц) с быстрым концентрическим ростом, перспективы дальнейшего исследования опаловых матриц можно связать с их использованием, по крайней мере, для быстрого наращивания клеточной массы прилипающих культур клеток в объеме

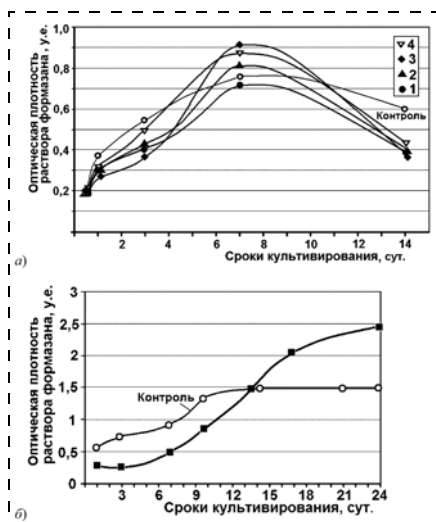


Рис. 18. Динамика величины оптической плотности раствора формазана (МТТ-теста) при культивировании фибробластов человека на полистирене (контроль) и микрочастицах:

а — опаловых матриц (№ 1—4); б — гейзерита

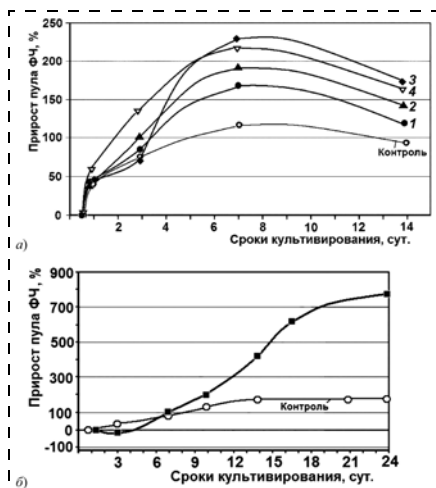


Рис. 19. Динамика прироста пула ФЧ при культивировании на полистирене (контроль) и образцах:

а — опаловых матриц (№ 1—4) в разные сроки наблюдения; б — гейзерита

путем формирования трехмерных структур.

Обсуждение результатов

Приведенные выше данные позволяют рассматривать образование изученными клеточными системами своеобразного скелета — трехмерного матрикса — как существенный элемент самоорганизации. При этом проявляются составные части указанного процесса, а именно, специфическое биораспознавание как в виде

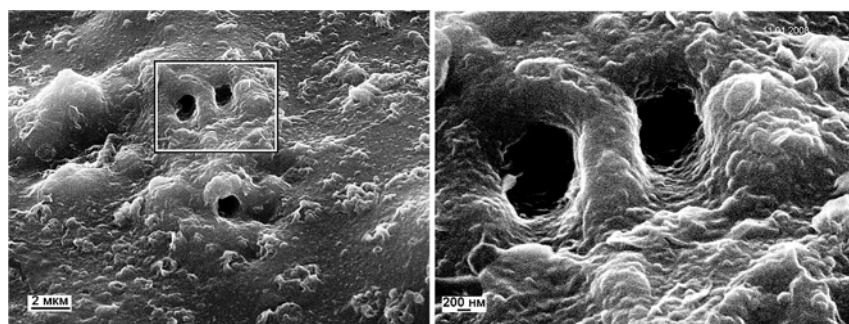


Рис. 20. Пористое строение (РЭМ) двухфазной структуры "гейзерит + клеточная биологическая масса" (90 дней культивирования). Справа представлен увеличенный выделенный участок

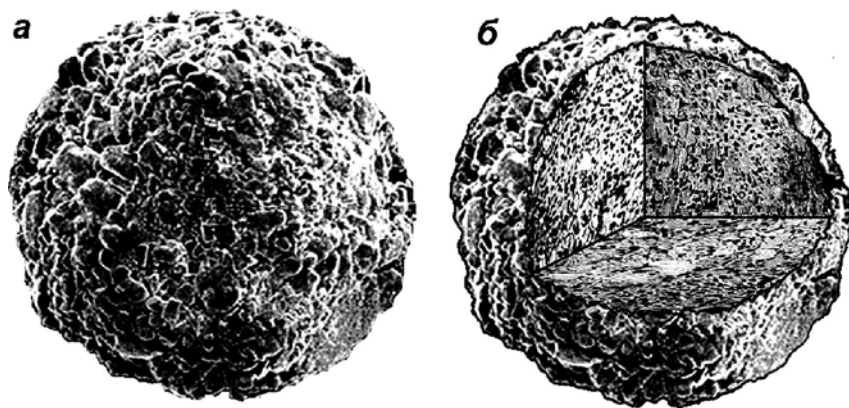


Рис. 22. Объемная реконструкция "осфериченной" клеточной системы и частиц опаловых матриц:

а — внешний вид; б — внутреннее строение

"конструкционных требований" к составу, размерам и плотности частиц, используемых при формировании указанных структур, так и в виде особенностей биологического взаимодействия элементов живого организма с неорганической составляющей. Биосовместимость и возможность получения опаловых матриц в формообразователе из биологически инертных материалов позволяет предположить возможность применения указанных материалов в восстанавливающей органы медицине.

Имеются определенные аналогии в формировании специализации для элементов клеточных структур и в особенностях развития зародыша (эмбриогенеза) как процесса деления, при котором клетки специализируются, а именно, приобретают различные функциональные свойства. Действительно, возникающая в клеточных структурах специализация клеток в зависимости от их положения в объединен-

ной системе соотносится с особенностями формирования, например бластомеров, при которых возникает пространственная организация бластулы. Каждое деление бластомеров является дихотомическим обособлением различных функциональных значений, изначально скрытых в зиготе. Для возникновения такого рода структур необходимо пространственное разделение ее отдельных частей материалом, создающим границы, но не нарушающим при этом целостности системы в том смысле, что материал должен обладать определенными свойствами биологической инертности и совместимости. Именно такие процессы наблюдаются при образовании 3D-структур, построенных из частиц опаловых матриц и клеток, когда при размножении после стадии радиального и геликоидального деления происходит "осферичивание" системы, которое иллюстрируется на рис. 22. Такой

процесс соответствует минимизации ее взаимодействия с окружающей средой и своеобразной физиологической инертности.

Следует учитывать, что процессы упорядочения и фазовых превращений, протекающие в биологических (живых) системах, существенно отличаются от аналогичных для твердотельных (неживых) структур отсутствием процессов кристаллизации. С формальной, точнее симметричной, точки зрения биологические структуры относятся к локально-периодическим и на атомарном (молекулярном) уровне описываются во многих случаях как геликоидальные системы, характеризующиеся нецелочисленными осями (иррациональные углы поворотов) определенного типа [10, 11]. Подобное строение не дает таким системам преобразовываться (закристаллизовываться в живых системах) в решетки кристаллического типа, характеризующиеся небольшим набором целочисленных осей (элементов симметрии). Сказанное относится к особенностям строения материальных носителей генома, присутствующих в клетках.

Что касается сложных систем нано- и микро размеров, можно полагать, что подобные структуры должны относиться к фрактальным (см. рис. 15), поскольку в них происходят процессы самоорганизации, инвариантные относительно группы масштабных преобразований. Существенно, что фрактальные системы не только нелинейны, но и в отличие от твердотельных систем связаны не столько с топологическими характеристиками, сколько с метрикой или, проще говоря, со способом построения системы, так что сама фрактальность структуры и характеризующая ее размерность являются основными свойствами такой системы. Как результат, наблюдается несколько эффектов, из которых наиболее значимыми будут следующие. Во-первых, определяющая роль (в поведении и свойствах отдельных подсистем, например, в развитии специализации) типа локальной упорядоченности, а во-вторых, недавно обнаруженное [12] (ранее известное для сложных колебательных сис-

тем [13]) свойство сложных стохастических систем с неоднородностями (фрактальностью) определенного типа — резонансное возрастание чувствительности к подпороговым периодическим воздействиям. Наноструктурированность и локальная периодичность, по крайней мере, предполагают возможность сохранения индивидуальности для отдельных малых областей при общем нарушении данного условия для всей системы. Клеточные системы не относятся к так называемым многообразиям Ли, к которым принадлежит большая часть твердотельных структур [14]. Однако, не касаясь проблем математического описания [15], отметим, что наличие локальной упорядоченности позволяет сохранять индивидуальные свойства ее отдельных элементов, а фрактальность — соотносить определенные свойства малых областей с целым. Такие структуры относительно устойчивы, а их чувствительность при определенных условиях к внешним подпороговым (а именно — ниже уровня шумов) воздействиям создает основу необходимого для развития системы динамического поведения. Изученная в настоящей работе сложная биоминеральная структура проявляет некоторые общие закономерности для различных типов упорядочения подобных систем, что должно стать задачей дальнейших исследований.

Заключение

Приоритетной областью применения разработанных биодеградируемых композиций является их использование для культивирования клеток различных типов, в том числе стволовых, а также поддержка их дифференцирования в разных направлениях, а именно, в соответствии с особенностями мест трансплантации (микроокружения). Следовательно, главное достоинство биоматериалов нового поколения будет заключаться в воспроизводстве свойств живых биологических тканей таким образом, чтобы при необходимости они могли полностью или частично, временно или постоянно заместить структурно-функцио-

нальные дефекты тех или иных органов. В конечном итоге такие материалы должны быть пригодными для их использования при создании на их основе гибридных (биоискусственных) трансплантатов органов и тканей.

Эксперименты по созданию биоминеральных композитов, а также их исследование и апробирование *in vitro* и *in vivo* показали, что природные гейзериты, состоящие из аморфного кремнезема и характеризующиеся разупорядоченной структурой с системой пор нано- и микро размеров, обладают высокой биосовместимостью и лучшей способностью выполнять функции каркаса — матрикса для имплантируемых клеточных культур — по сравнению с синтетическими опаловыми матрицами, трехмерными наноструктурами на основе правильных упаковок наносфер SiO_2 .

Приведенные выше данные позволяют рассматривать образование изученными клеточными системами своеобразного скелета — трехмерного матрикса как существенный элемент самоорганизации. При этом проявляются составные части указанного процесса, а именно, специфическое биораспознавание как в виде "конструкционных требований" к составу, размерам и плотности частиц, используемых при формировании указанных структур, так и в виде особенностей биологического взаимодействия элементов живого организма с неорганической составляющей. Биосовместимость опаловых матриц (синтетических и природных) в формообразователе из биологически инертных материалов позволяет предположить возможность применения указанных материалов в регенеративной медицине.

Список литературы

1. Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Трехмерные нанокompозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Часть 1—3 // Микросистемная техника. 2004. № 6. С. 3—7; № 7. С. 2—11; № 8. С. 9—17.
2. Наноматериалы: Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловых матриц / Под ред. М. И. Самойловича. М.: Техномаш. 2007. 303 с.

3. Урусов В. С., Шванская Л. В., Бычков А. Ю., Мохов А. В., Лабутова Е. А. Микроструктуры отложений кремнезема из термальных источников Камчатки // Доклады АН. 2008. Т. 418. № 1. С. 1—5.

4. Inagaki F., Motomura Y., Ogata S. Microbial silica deposition in geothermal hot waters. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2003. V. 60. P. 605—611.

5. Самойлович М. И., Сергеева Н. С., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Свиридова И. К., Клещева С. М., Кирсанова В. А. Наноматериалы с использованием кубических упаковок наносфер SiO₂ как основа биосовместимых трехмерных матриц для клеточных структур // Наука и технологии в промышленности. 2005. № 2. С. 58—64.

6. Samoilovich M. I., Sergeeva N. S., Belyanin A. F., Sviridova I. K., Zhitkovskiy V. D. Peculiarities of intersection of opal matrices based on cubic packings of SiO₂ nanospheres with cellular structures // Stem cells: policy, research and innovations. European Union — Russian Federation perspectives. British-Russian Work-

shop in association with the European commission. Moscow: British council. 2007. P. 33—35.

7. Белянин А. Ф., Пашенко П. В., Семенов А. П. Устройство высокочастотного магнетронного распыления для выращивания тонких пленок // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 3. С. 220—222.

8. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т. 2. М.: Мир. 1984. 348 с.

9. Sergeeva N. S., Reshetov I. V., Sviridova I. K., Kirsanova V. A., Achmedova S. A., Barinov S. M., Komlev V. S., Samoilovich M. I., Belyanin A. F., Kleshcheva S. M., Elinson V. M. The usage of three-dimensional nanostructured biomaterials in experimental and clinical oncology // Journal of Guangdong nonferrous metals. 2005. V. 15. № 2. P. 355.

10. Самойлович М. И., Талис А. Л. Основы теории симметрии наноструктурных состояний. Наноматериалы //

Коллективная монография. М.: ЦНИИ "Техномаш". 2006. С. 21—240.

11. Самойлович М. И., Талис А. Л. Геликоиды Госсета. I. 8-мерная кристаллографическая решетка E8 и определяемые ею кристаллографические, квазикристаллографические и нецелочисленные винтовые оси геликоидов // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 599—606.

12. Tessone C., Mirasso C., Toral R. Diversity-induced resonance // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 194—201.

13. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М.: ГИФМЛ. 1958. 408 с.

14. Samoilovich M. I., Talis A. L. Nanostructures and photon crystals // Collective monograph after the materials of plenary reports of the 10th International conference "High Technology In Russian Industry". Russia. Moscow. 2004. P. 5—114.

15. Дубровин Б. Л., Новиков С. П., Фоменко А. Т. Современная геометрия. М.: Изд-во Эдиториал УРСС. 2001. Т. 2. 268 с.

УДК 53.082.9

С. А. Трашин¹, науч. сотр., М. Ю. Вагин¹, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Г. П. Карпачева², д-р хим. наук, проф., зав. лаб., С. Ж. Озкан², науч. сотр., А. А. Карякин¹, д-р хим. наук, проф., зав. лаб.

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
e-mail: satra@enzyme.chem.msu.ru

НОВЫЙ МЕТОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ БЕЛКОВ И НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Предложен новый подход для определения белков и нуклеиновых кислот с использованием электродов, экранированных тонким слоем органической жидкости. Показана возможность электрохимической регистрации белков при их экстракции в органический растворитель, что может быть использовано для их аналитического определения. С использованием экранированных электродов разработан новый электрохимический метод регистрации ДНК без использования каких-либо меток. Метод обладает высокой чувствительностью, достаточной для детектирования в олигонуклеотиде единичной точечной мутации.

Ключевые слова: электроанализ, граница раздела не смешивающихся жидкостей, экстракция белков, ДНК сенсор.

Введение

Потребность в быстрых, дешевых и миниатюрных аналитических устройствах для определения последовательности нуклеотидов ДНК определяется множеством задач по регистрации нуклеиновых кислот, к которым относится разработка лекарственных препаратов, исследование экспрессии генов, скрининг генетического материала на присутствие мутаций, исследования молекулярных основ инфекционных заболеваний, определение последовательности исследуемых генов в сложных матрицах [1]. Для этого используются биосенсоры, основанные на иммобилизации одноцепочечной ДНК-пробы на поверхности оптических, электрохимических и пьезоэлектрических преобразователей с последующим распознаванием комплементарной цепочки в растворе образца [2].

Интерес к разработке систем определения небольших по размеру белков обусловлен биохимической ролью этих молекул, поскольку некоторые из них являются предшественниками патологий, регуляторами физиологической активности, токсинами, маркерами опасных вирусов и т. п. [3]. Экспрессный клинический анализ таких белков востребован как с точки зрения диагностики, так и с точки зрения терапии.

Научная группа лаборатории электрохимических методов кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова более 15 лет занимается разработкой высокоэффективных и селективных электрохимических биосенсоров и ферментных электродов [4]. Как было по-

казано, в частности в нашей группе, прямое, т. е. безреагентное детектирование электронеактивных молекул представляет собой новое перспективное направление разработки электрохимических биосенсоров [5]. При этом событие связывания анализируемого соединения с биораспознающим элементом, иммобилизованным на поверхности сенсора, приводит к изменениям электрических или поверхностных свойств преобразователя. Данный подход существенно упрощает схему анализа, поскольку при этом отсутствует стадия добавления/связывания индикатора. Кроме того, безреагентная регистрация веществ позволяет мониторировать образование биоаффинного комплекса в реальном времени, что в том числе важно для проведения клинического анализа.

Перенос низкомолекулярных ионов через границу раздела несмешивающихся жидкостей

Основная проблема электрохимического определения белков и ДНК заключается в том, что эти объекты обычно не содержат редокс-активных групп, а значит, не способны окисляться/восстанавливаться на электроде в обычном диапазоне потенциалов, т. е. являются редокс-неактивными. Однако амперометрическое детектирование низкомолекулярных редокс-неактивных ионов стало возможно с 70-х годов XX века после работ Корыты [6], в которых было предложено регистрировать ток переноса ионов через поляризуемую границу раздела несмешивающихся жидкостей. Для этого использовалась система с двумя электродами сравнения для контроля разницы потенциалов между жидкими фазами и двумя вспомогательными электродами для измерения тока [7]. Тем не менее, данный подход имеет недостатки, среди которых можно выделить нестабильность границы раздела жидких фаз, невозможность применения системы для исследования переноса некоторых ионов ввиду ограничения окна поляризуемости, особенно в присутствии ПАВ [8], а также невозможность использования неполярных органических растворителей ввиду некомпенсированного электрического сопротивления.

Позднее были разработаны системы на основе обычной трехэлектродной схемы: трехфазные электроды [9] и электроды, изолированные тонким слоем органической жидкости [10]. При этом в состав органической фазы вводят нерастворимое в воде редокс-активное соединение, потенциал которого в определенных условиях зависит от природы и концентрации переносимого через границу несмешивающихся жидкостей иона.

Ранее мы разработали и исследовали новую систему на основе твердых графитовых электродов, изолированных тонким слоем раствора редокс-активного полимера в органическом растворителе [11]. Для этого был специально синтезирован полифенотиазин путем межфазной окислительной полимеризации мономера. Полученное нераство-

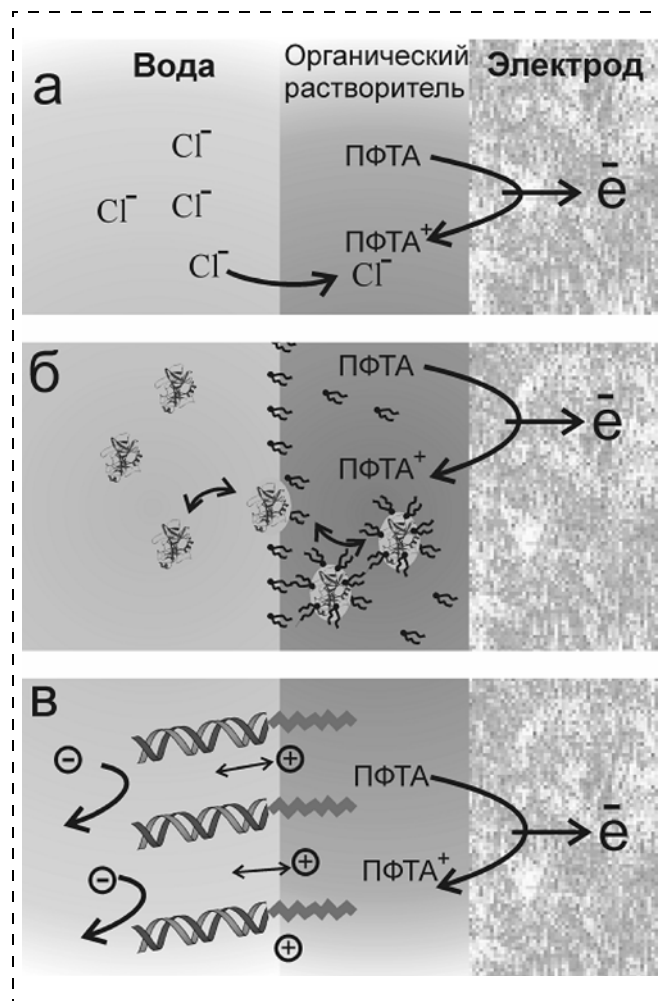


Рис. 1. Схема работы электрода с границей раздела несмешивающихся жидкостей

римое в воде редокс-активное соединение оказалось стабильно на межфазной границе вода/органический растворитель. Находясь в тонком слое органического растворителя, экранирующего твердый электрод, электронейтральный полифенотиазин окисляется при наложении потенциала, приобретая при этом положительный заряд (рис. 1, а). Поскольку ни окисленная, ни восстановленная формы полифенотиазина полностью не растворимы в воде, для компенсации заряда в органическом слое из воды переносятся ионы фонового электролита. Было установлено, что потенциал электроактивности полифенотиазина чувствителен к природе фонового электролита водной фазы и органического растворителя и определяется энтальпией переноса ионов электролита из воды в органическую фазу [11].

Наша дальнейшая задача состояла в использовании электродов, экранированных тонким слоем органической жидкости, для определения редокс-неактивных белков и нуклеиновых кислот (рис. 1, б, в).

Регистрация белков с использованием экстракционных электродов

Белки являются биополимерами на основе аминокислот и обладают широким разнообразием структур и физико-химических свойств. Большинство белков не имеет редокс-активных групп и не вступает в реакции окисления-восстановления на поверхности электрода в аналитически значимом диапазоне потенциалов. Тем не менее, глобулы белков имеют на поверхности заряженные группы. Поэтому существует возможность появления электрохимического отклика при их переносе через границу раздела несмешивающихся жидкостей.

Поскольку белки нерастворимы в органических растворителях, для облегчения их переноса из воды в органическую фазу можно использовать раствор ПАВ в неполярном органическом растворителе, что позволяло формировать микроэмульсии типа "вода-в-масле", или обращенные мицеллы ПАВ с молекулами белка внутри (рис. 1, б). Подобные системы используются в биотехнологии для проведения реакции ферментативного катализа в органических средах и выделения белков из сложных смесей [12], [13].

В качестве модельной мицеллообразующей системы был взят раствор ПАВ бис(2-этилгексил)сульфосукцината (АОТ) в изооктане, поскольку данная система является наиболее изученной и распространенной в энзимологии [14]. В качестве модельных белков использовали химотрипсин, цитохром Ц и другие белки, для которых включение в обращенные мицеллы АОТ в октане было уже достаточно хорошо изучено ранее. Для изготовления экстракционных электродов использовали гидрофобную графитовую ткань, которая хорошо смачивается органическими растворителями. Воспроизводимый тонкий жидкий слой на поверхности удавалось получить путем простого погружения ткани в раствор изооктана. Сразу после приготовления электрод выдерживали 5 мин в растворе белка для экстракции его в обращенные мицеллы в тонком слое октана, после чего снимали циклическую вольтамперограмму (ЦВА) электрода.

На рис. 2 показаны ЦВА электродов, выдержанных в растворе белка различной концентрации (кривые 2–6; кривая 1 — контроль с чистым буфером). Из рис. 2 видно, что выдерживание в растворе белка приводит к появлению редокс-активности полимера в органической фазе. Градуировочный график, построенный по значениям токов пиков, показывает

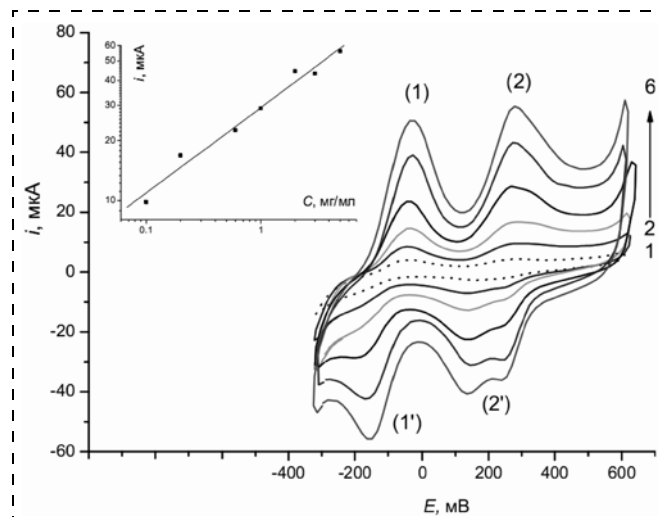


Рис. 2. Вольтамперометрические отклики на экстракцию белка трипсина в тонкий слой изооктана и градуировочный график, построенный по значениям тока анодного пика $i_a(2)$:

кривая 1 — контроль; кривые 2–5 — растворы трипсина с концентрацией 0,1–5 мг/мл. Скорость циклической развертки потенциала 80 мВ/с

высокую чувствительность электродов в широком диапазоне концентраций [15].

В условиях, которые приводят к невозможности или осложнению образования обращенных мицелл (отсутствие ПАВ, высокая ионная сила водного раствора белка, высокая полярность органического растворителя), не наблюдались электрохимические отклики на белок. Вместе с тем, спектрофотометрические измерения каталитической активности химотрипсина в обращенных мицеллах, смытых с поверхности электрода вместе с экранирующим слоем октана, показали прямую зависимость между измеренной концентрацией фермента и наблюдаемыми максимумами тока, что полностью доказывает перенос белка в органическую фазу.

Белки имеют наибольшее разнообразие структур и функциональных свойств среди известных биологических молекул, что определяет их особое положение в живых системах. Молекулярные массы белков обычно составляют десятки, а то и сотни тысяч атомных единиц. Поверхность белка в области физиологических значений pH может иметь как положительный, так и отрицательный заряд, а также может содержать остатки углеводов.

Аналитические параметры калибровочных кривых и характеристики белков

Белок	Мг	Углеводы	pI	Максимальные отклики, мкА	Наклон начального участка, мА/мМ
Цитохром Ц	12 400	Нет	9,7	220	5,1
а-Химотрипсин	24 000	Нет	8,2	100	1,9
Трипсин	23 800	Нет	10	80	1,5
а-Лактальбумин	21 500	Нет	4,6	25	0,29
Нативная пероксидаза из корней хрена	44 000	Да (~18 % масс.)	7,9	5	—
Рекомбинантная пероксидаза	34 000	Нет	7,9	35	—
Рекомбинантная формилатдегидрогеназа	88 000	Нет	—	14,5	—

Варьирование природы белков показало значительное влияние молекулярной массы M_r и состояния поверхности белка на параметры калибровочных кривых, построенных по электрохимическим откликам на электроде с тонким жидким слоем. В таблице приведены аналитические параметры калибровочных кривых и некоторые характеристики исследованных белков. Наибольшие ток и чувствительность показал цитохром C , имеющий наименьшую молекулярную массу и положительный заряд поверхности (наибольшее значение изоэлектрической точки pI), что объясняется наиболее легким образованием обращенных мицелл отрицательно-заряженных молекул АОТ. Вместе с тем, нам не удалось зарегистрировать электрохимический отклик на нативную пероксидазу из корней хрена, что, по всей видимости, связано с присутствием на поверхности белка гидрофильных остатков углеводов (около 18 % по массе), так как с рекомбинантной пероксидазой, не имеющей углеводов, были получены характерные вольтамперограммы.

Таким образом, использование экстракционных электродов впервые позволило зарегистрировать электроактивность редокс-неактивных белков, что может быть использовано для их аналитического определения. Разработанные нами экстракционные электроды обладают высокой чувствительностью и селективностью к белку, определяемыми в основном взаимодействием глобулы белка и молекул ПАВ, формирующих мицеллы. Использование селективных к белку ПАВ, применяемых в биотехнологии для аффинной экстракции белков [16], может существенно повысить селективность анализа по отношению к определенному белку.

Прямая регистрация нуклеиновых кислот с помощью электродов с границей раздела несмешивающихся жидкостей

Регистрация специфических фрагментов ДНК (олигонуклеотидов) основана на их способности вступать в реакцию гибридизации, т. е. образовывать двойную спираль с комплементарной цепью ДНК. Для этого на поверхности сенсора иммобилизуют одноцепочечную ДНК, играющую роль распознающего элемента. При помещении сенсора в анализируемый раствор происходит связывание второй одноцепочечной ДНК (мишени) с образованием дуплекса, причем только в том случае, если выполнено условие комплементарности, т. е. соответствия последовательности нуклеотидных звеньев.

Основная проблема использования электрохимических сенсоров для безреагентной регистрации связывания ДНК на поверхности электрода заключается в том, что размеры олигонуклеотидов на порядки превышают размеры двойного электрического слоя, образованного ионами фонового электролита. Поэтому основные события связывания макромолекул происходят вне наиболее чувствительной области электрода. Для достижения необходимой чувствительности в раствор добавляют редокс-активный медиатор, концентрационное распределение и диффузия ионов которого зависит от состояния олигонук-

леотида на поверхности сенсора, например, за счет взаимодействия с двойной спиралью ДНК (интеркалирующие красители [17]), или за счет электростатического взаимодействия (отталкивание отрицательно заряженного ферроцианид-иона от отрицательно заряженной ДНК [18]). Поскольку на границе несмешивающихся жидкостей ионы фонового электролита проявляют редокс-активность, то обнаружение связывания ДНК возможно без введения в раствор редокс-активных меток за счет влияния ДНК на перенос ионов через границу несмешивающихся жидкостей (см. рис. 1, в).

Нами разработаны электроды с границей раздела несмешивающихся жидкостей, обладающие высокой стабильностью и воспроизводимостью, что позволяет использовать их в сериях повторных экспериментов. Для этого были использованы мембранные электроды, изготовленные по технологии трафаретной печати, поверхность которых была экранирована слоем геля поливинилхлорида, пластифицированного нитрофенилоктиловым эфиром с растворенными в нем полифенотиразином и органическим электролитом. Мембранные электроды имели все свойства поляризуемой границы раздела несмешивающихся жидкостей, а именно потенциал редокс-активности полифенотиразина оказывается чувствителен к концентрации и природе переносимых через границу ионов. На рис. 3 показаны циклические вольтамперограммы, полученные в растворах различной природы аниона. Видно, что потенциал редокс-активности полифенотиразина зависит от природы водного фонового электролита, катодно смещаясь при увеличении гидрофобности аниона. Кроме того, потенциал редокс-активности линейно зависит от логарифма концентрации с тангенсом угла наклона, соответствующим -50 мВ, что близко к теоретическому значению (-60 мВ). Таким образом,

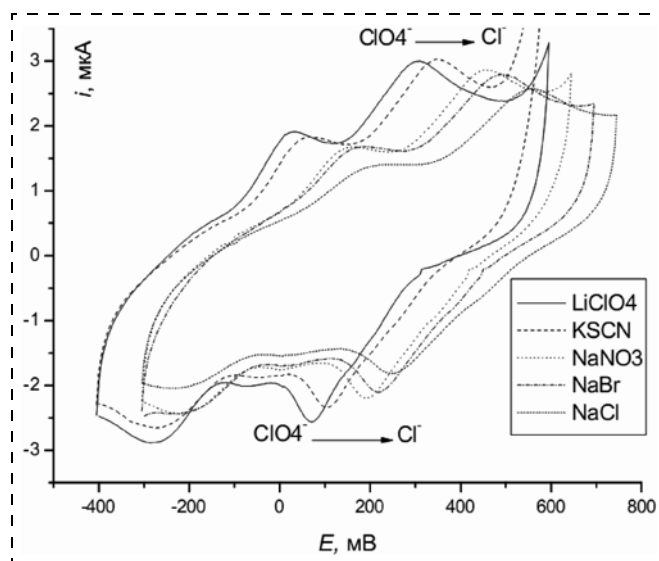


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы мембранных электродов (5 % ПВХ, нитрофенилоктиловый эфир, 3 мг/мл ПФТА, 0,1М ЕТН 500) в разных фоновых электролитах концентрации 0,1 моль/л. Скорость развертки 40 мВ/с

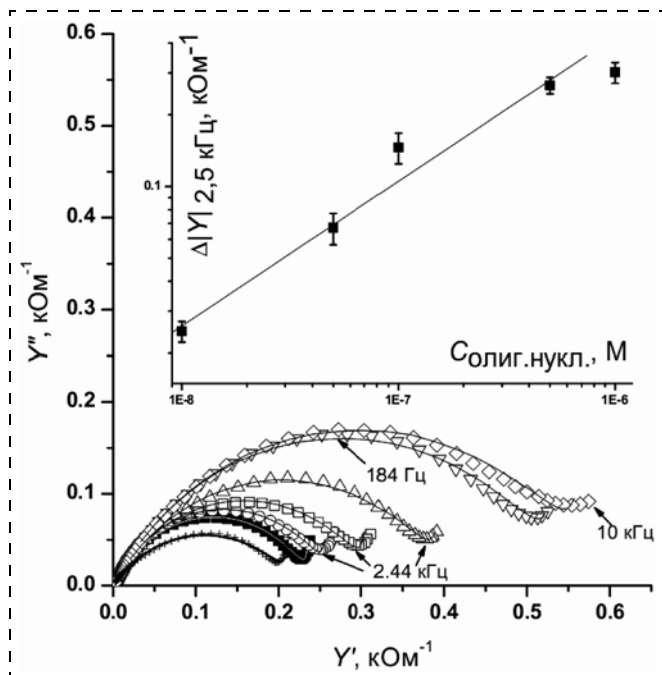


Рис. 4. Отклики мембранных электродов на связывание олигонуклеотида-мишени из растворов различной концентрации и градуировочный график, построенный по изменению модуля адмитанса при частоте электрического поля 2,5 кГц

в системе удалось достичь потенциал-контролируемый перенос аниона из воды в органику. Стабильность геля и миниатюрность электродов позволила использовать малые объемы растворов нуклеиновых кислот.

Адсорбцию олигонуклеотидов и образование комплекса двойной спирали регистрировали методом спектроскопии электрохимического импеданса [19], как наиболее чувствительным к поверхностным эффектам и вызывающим наименьшее возмущение системы. Вид получаемых спектров в координатах комплексной проводимости (величины обратной импедансу) показан на рис. 4. Кривые на графиках отражают параметрическую зависимость компонентов Y' , Y'' проводимости от частоты, то есть каждой точке кривой соответствует определенная частота электрического поля. Выбор данных координат перед классическими координатами импеданса обусловлен более ярким представлением той области частот, в которой наблюдались максимальные изменения. На спектрах видно, что точка, соответствующая частоте 2,5 кГц, смещается в область более высокой проводимости пропорционально концентрации ДНК-мишени в исследуемом растворе [20]. Зависимость модуля проводимости при 2,5 кГц от концентрации комплементарного олигонуклеотида, построенная в двойных логарифмических координатах, является линейной в диапазоне концентрации $10^{-8} \dots 5 \cdot 10^{-7}$ М. Предложенный нами метод не уступает подходам на основе поверхностного плазмонного резонанса, и достигнутый предел обнаружения (10^{-8} М) на порядок лучше, чем предел обнаружения в аналитических системах на основе пьезоэлектри-

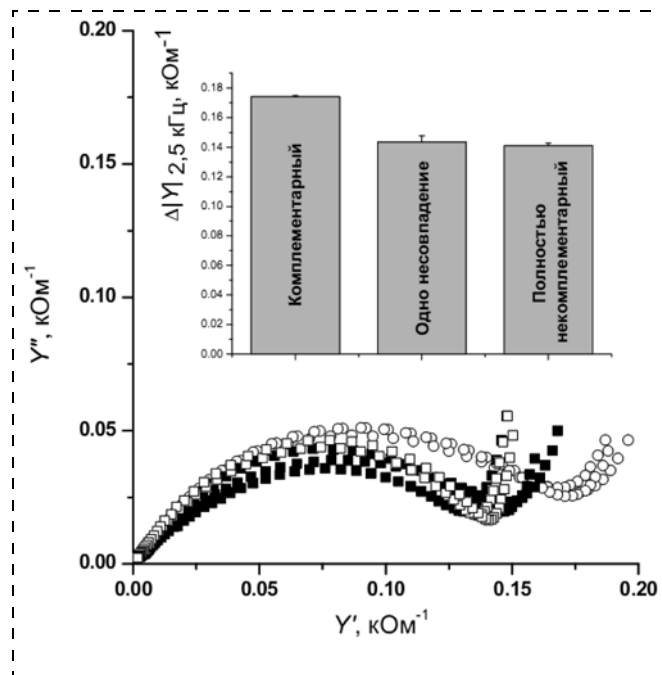


Рис. 5. Использование мембранных электродов для детектирования точечной мутации

ческих кристаллов. Предложенный нами метод сравним по пределу обнаружения с подходами на основе электрохимического импеданса с использованием электроактивных полимеров [21], однако имеет на порядок выше соотношение сигнал/шум.

Так же оказалось критичным присутствие единичных ошибок (точечных мутаций) в структуре ДНК-мишени. Эксперименты с ДНК, отличающейся на одно звено от полностью комплементарной цепи, показали различия в регистрируемых импедансных откликах (рис. 5), достаточные для достоверной дискриминации.

Таким образом, использование разработанных электродов с границей несмешивающихся жидкостей позволяет не только проводить прямой анализ нуклеиновых кислот с низкими пределами обнаружения, но и детектировать единичное несоответствие в двойной спирали ДНК.

Заключение

В ходе исследования были предложены новые электрохимические системы на основе электродов, экранированных тонким слоем несмешивающегося с водой раствора электроактивного полимера в органическом растворителе. В частности, при использовании стабильной и воспроизводимой системы на основе одноразовых графитовых электродов, полученных методом трафаретной печати, удалось достичь термодинамически контролируемого переноса ионов, что было использовано при разработке нового подхода для прямой электрохимической регистрации гибридизации ДНК. Аналитические характеристики новой сенсорной платформы превосходили

характеристики известных подходов для анализа ДНК. Кроме того, подход на основе электродов, экранированных тонким жидким слоем несмешивающейся с водой неполярной жидкости, позволил получить электрохимический отклик на экстракцию белков в органическую фазу.

Работа была выполнена при поддержке гранта Федерального Агентства по науке и инновациям (02.512.11.2180), программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 4 и гранта ИНТАС 04-83-3736.

Список литературы

1. **Бочков Н. П.** Клиническая генетика. М.: ГЭОТАР медицина, 2002.
2. **Sassolas A., Leca-Bouvier B. D., Blum L. J.** DNA Biosensors and Microarrays // Chem. Rev. 2008. 108. P. 109—139.
3. **Ткачук В. А.** Клиническая биохимия. М.: ГЭОТАР медицина, 2004.
4. **Karyakin A. A.** Biosensors based on conductive polymers and electroactive polycrystals. Towards the advanced transducing principles for biocatalytic recognition // Encyclopedia of Sensors. 2006. Vol. 1. P. 329—351.
5. **Vagin M. Y., Karyakina E. E., Hianik T., Karyakin A. A.** Electrochemical transducers based on surfactant bilayers for the direct detection of affinity interactions // Biosensors and Bioelectronics, 2003. N 18 (8). P. 1031—1037.
6. **Koryta J., Vanysek P., Brezina M.** Electrolysis with an electrolyte dropping electrode // J. Electroanal. Chem. 1976. N 67 (2). P. 263.
7. **Samec Z.** Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2004. N 76 (12). P. 2147—2180.
8. **Vagin M. Y., Malyshev E. V., Larionova N. I., Karyakin A. A.** Spontaneous and facilitated micelles formation at liquid / liquid interface: towards amperometric detection of redox inactive proteins // Electrochemistry Communications. 2003. N 5.
9. **Scholz F.** Recent advances in the electrochemistry of ion transfer processes at liquid-liquid interfaces // Annu. Rep. Prog. Chem. 2006. N 102. P. 43—70.
10. **Shi C., Anson F. C.** A simple method for examining the electrochemistry of metalloporphyrins and other hydrophobic reactants in thin layers of organic solvents interposed between graphite electrodes and aqueous solutions // Anal. Chem. 1998. N 70 (15). P. 3114—3118.
11. **Karyakin A. A., Vagin M. Y., Ozkan S. Z., Karpachova G. P.** Thermodynamics of ion transfer across the liquid / liquid interface at a solid electrode shielded with a thin layer of organic solvent // J. Phys. Chem. B. 2004. N 108. P. 11591—11595.
12. **Luis G. P., ValenciaGonzalez M. J., DiazGarcia M. E.** Enzymes in reverse micellar media // Anales de quimica. 1996. N 92 (5). P. 312—319.
13. **Goklen K. E., Hatton T. A.** Protein extraction Using reverse micelles // Biotech. Prog. 1985. N 1 (1). P. 69—74.
14. **Debouck C., Goodfellow P. N.** DNA microarrays in drug discovery and development // NATURE GENETICS. 1999. N 21. P. 48—50.
15. **Vagin M. Y., Trashin S. A., Ozkan S. Z. et al.** Electroactivity of redox-inactive proteins at liquid|liquid interface // J. Electroanal. Chem. 2005. N 584. P. 110—116.
16. **Kelley B. D., Wang D. I. C., Hatton T. A.** Affinity-based reversed micellar protein extraction: I. Principles and protein-ligand systems // Biotechnol. Bioeng. 1993. N 42. P. 1199—1208.
17. **Tansil N. C., Xie H., Xie F., Gao Z.** Direct detection of DNA with an electrocatalytic threading intercalator // Anal. Chem. 2005. N 77. P. 126—134.
18. **Steichen M., Buess-Herman C.** Electrochemical detection of the immobilization and hybridization of unlabeled linear and hairpin DNA on gold // Electrochemistry Communications. 2005. N 7. P. 416—420.
19. **Стойнов З. Б., Графов Б. М., Саввова-Стойнова Б. С., Елкин В. В.** Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991.
20. **Vagin M. Y., Trashin S. A., Karyakin A. A., Mascini M.** Label-Free Detection of DNA Hybridization at a Liquid|Liquid Interface // Anal. Chem. 2008. N 80. P. 1336—1340.
21. **Peng H., Soeller C., Vigar N. A. et al.** Label-free electrochemical DNA sensor based on functionalised conducting copolymer // Biosensors and Bioelectronics. 2005. N 20 (9). P. 1821—1828.

ИНФОРМАЦИЯ

ChipEXPO информирует

По поручению Министерства промышленности и торговли и Министерства образования и науки Российской Федерации в дни проведения ведущих российских выставок по электронике и дисплейным технологиям **ChipEXPO-2008** и **DISPLAY-2008** организуется цикл публичных лекций **"Электроника 21 века"**. На лекции приглашаются специалисты и студенты ведущих российских технических ВУЗов, военных академий. Ожидается около 1500 преподавателей и студентов из 50 учебных заведений.

Лекции пройдут 1—3 октября 2008 г. в ЦВК **"Экспоцентр"** в конференц-зале на территории выставки **DISPLAY-2008**.

Лекции читают ведущие научные деятели, известные ученые, руководители и передовые специалисты отрасли из России и из-за рубежа.

Для организаций, предлагающих аудиовизуальную технику и решения для учебных заведений, выставка **DISPLAY-2008** предоставляет возможность эффективного контакта с целевой аудиторией из технических ВУЗов. Общее ожидаемое число посетителей на выставке — около 10 тыс. специалистов.

Дирекция выставки DISPLAY-2008

Тел.: +7 (495) 221-50-15, E-mail: display@chipexpo.ru

icq: 434-222-945

Verner V. D., Malcev P. P., Reznev A. A., Saurov A. N., Chaplign Yu. A. <i>Modern Tendencies in Development of Micro System Technique</i>	2
--	----------

Main changes and tendencies in development of micro system technique by 2008 are considered. It is stressed essential increasing role of electronic component MEMS construction according to including self-testing systems and development of interface wireless devices for connection. Tendency to constant decreasing of the cost needs in search of new fields of MEMS application (home technique), new materials (polymers) and new technological solutions. Production of MEMS as before per 80% based on micro treatment of silicon, according this mastered technologies of framework on the wafer and 3D-assemblage. Big firms use now in production 200 mm (diameter) wafers. Positive and negative aspects of indicated tendencies are considered.

Keywords: microsystem technique, microelectromechanical systems, wireless systems, autonomous sources of energy, self-testing.

Tarnavsky G. A. <i>On the Way to Nanoelectronics: Possible Growth Points</i>	7
---	----------

We debate a number of aspects of the paper of Ju. R. Nosov, and A. Ju. Smetanov "On the way to nanoelectronics (historical parallels and comparisons)".

Keywords: nanoelectronics, nanotechnology, nanomaterial, nanoscience.

Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Krivchenko V. A., Paschenko P. V., Suetin N. V., Timofeev M. A. <i>Nano-Structured ZnO Films in Mirrors and UV-Emission Sensors</i>	9
---	----------

Conditions of ZnO films synthesis by RF-magnetron sputtering with additional magnet system application behind the substrate holder are considered. The influence of ZnO films structure on exploitation characteristics of sensitive elements of UV-emission sensors and UV-range mirrors is studied.

Keywords: ZnO films, magnetron sputtering, microelectronics and optical devices.

Belous A. I., Emelyanov V. A., Drozd S. E., Konnov E. V., Mukhurov N. I., Plebanovich V. A. <i>VLIC Schematic Design of Capacitor-Voltage Converter for Microelectromechanical Sensors</i>	15
---	-----------

The article reviews the issues of the schematic designing of the VLIC capacity-voltage converter for the electronic circuit of the micromechanical sensor of general purpose.

The proposed VLIC structural diagram can be used for creation of MEMS with the capacitive output from the sensitive element.

Keywords: differential capacitor, capacity measurement of the differential capacitor, MEMS (microelectromechanical systems), technology of the integrated circuits.

Yashtulov N. A., Gavrin S. S., Labunov V. A., Revina A. A. <i>Porous Silicon as Catalytic Nanomatrix in Micropower Sources</i>	20
---	-----------

Results of platinum group nanocatalysts formation on the porous silicon matrix are presented. Opportunity of selective growth of carbon nanotubes is considered. It is shown, how polarity of conductivity, range of porosity and silicon porous shape effect on the catalyst nanoparticles characteristics used in power sources in electronics.

Keywords: nanotechnology, porous silicon, solid polymer micro fuel cell, nanotubes, nanoelectrocatalysis, inverse micelle solution, palladium nanoparticles, atomic force microscopy.

Sighov A. S., Verbitskiy S. S., Emohonov V. N., Shilyaev A. A. <i>On the Problem of the Perspective (Maximum) Characteristics of the Thermal Detectors Electromagnetic Radiation</i>	24
---	-----------

The possibility of manufacturing of thermal detectors of radiation with maximal detectability and with high speed of response was researched and by experiment. The relation between physical and geometrical sizes of sensitive elements of detectors at which function of transformation of electromagnetic energy does not depend on frequency was received.

The new combination of physical principles of energy absorption of radiation and its subsequent dispersion in the detector was offered.

Keywords: thermal detector, maximum detectability, high speed of response, width range of lengths of waves.

Vavilov V. D., Glazkov O. N. *The MEMS-Accelerometer Stochastic Error Reseaech* 27

The object of this article is to research stochastic process effect, for example, white noise, on bias and scale factor of MEMS-accelerometer. On the first design phase data may be obtained prior to manufacturing prototypes used for experimental research.

Keywords: acceleration, stochastic, error, model, signal, parasitic signal, bandwidth, transfer function, MEMS, accelerometer, mean-square error, broad band, white noise, bias, spectral, intensity.

Anufrienko V. B., Mihailova A. M., Palagushkin A. N., Sergeev A. P., Sigeikin G. I., Somov I. E., Chernov V. A.

Application of Super Multi-Layer Nano-Structures for Direct Nuclear-Electrical Energy Conversion 30

Nano-technologies allow to solve one of the problems of direct nuclear-electrical energy conversion without thermal cycle. Application of thin layers (several hundreds Angstrom units) in electricity-generating elements allows to increase approximately in one hundred times the converter efficiency of nuclear batteries based on secondary electrons in comparison with "thick" layer batteries. It is advisable manufacture of hybrid electrical current sources including energy converters based on secondary electrons and super capacitors.

Keywords: direct nuclear-electrical energy conversion, secondary electrons, hybrid current sources, super-capacitors, multi-layer emitter — isolator — collector structures.

Samoylovich M. I., Belyanin A. F., Klescheva S. M., Sergeeva N. S., Sviridova I. K., Kirsanova V. A., Akhmedova S. A., Urusov V. S., Shvanskaya L. V. *Application of Ordered SiO₂ Nanosphere Packings for Elaboration of Biocompatible Nanomaterials* 38

In the work a probability of application of natural geyserites and synthetic opal matrices for systems cultivation cellular, including mesenchymal cells, is shown. The features of growth and structure of systems "opal matrice (geyserite) — mesenchymal cell" are considered. It is revealed, that natural geyserites, consisted of amorphous opal and characterized the disordered structure with system of pores of nano- and microsizes, possess ability to execute the functions of skeleton — matrix for implanted cellular cultures as compared to synthetic opals — three-dimensional nanostructures based on cubic packing of SiO₂ nanospheres.

Keywords: opal matrixes, geyserite, mesenchymal cells, nanostructures.

Trashin S. A., Vagin M. Yu., Karpachova G. P., Ozkan S. Zh., Karyakin A. A. *New Method of Electrochemical Detection of Proteins and Nucleic Acids* 49

The new approach for detection of proteins and DNA based on the electrodes, shielded by thin liquid organic film is proposed. The possibility for electrochemical registration of proteins due to their extraction into organic media is shown. The effect is useful for analytical proteins determination. Using shielded electrodes the new method of label-free electrochemical registration of DNA was elaborated. The new approach possesses a high sensitivity enough to distinguish the single mismatch oligonucleotide from complement.

Keywords: electroanalysis, protein electroactivity, interface between immiscible liquids, protein extraction, dna sensor.

For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEM TECHNIQUE" (Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, ISSN 1813-8586)

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(495) 269-5510.

E-mail: nmst@novtex.ru; http://www.microsystems.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4/1. Телефон редакции журнала (495) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства

в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор Е. М. Патрушева. Корректор Л. М. Мазурина.

Сдано в набор 20.06.2008. Подписано в печать 24.07.2008. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 6,86 Уч.-изд. л. 8,52. Заказ 858. Цена договорная

Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, 15