

Градов О.В.¹, Шевченко Д.А.²

¹Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН

²Научно-исследовательский институт молекулярной электроники

Энтракометрические лаборатории на чипе и энтракометрическая каталиметрия на чипах: осциллополяррографические и модуляционно-поляррографические исследования в СВЧ-поле Часть 3: На пути к микроволновой хемотронике.

Рассматривается возможность создания СВЧ-чувствительных устройств (чипов исследовательского и аналитического назначения) для электрохимии на базе пленок каталитически-активного металла, используемых в качестве энтракометров. При этом вводится в рассмотрение новый класс ранее не исследовавшихся физических / физико-химических процессов – СВЧ-активируемые процессы на поверхности чипа.

Ключевые слова: энтракометр, болометр, осциллополяррография, стробоскопическая осциллография, СВЧ электрохимия, модуляционная поляррография, радиочастотная поляррография, вольтамперометрия.

Особенностью поляррографической каталиметрии как метода измерений является то, что, параллельно с измерениями, на платиновом электроде происходит осаждение аналита – следовательно, изменение параметров детектора. Для устранения этой проблемы химии используют вращающиеся платиновые электроды и ограничение по полярности анализа – возможность использования только в окислительных схемах, так как в восстановительных получается осадок на поверхности. В случае использования микрофлюидной технологии, объединяющей в результатах техпроцесса одновременно свойства аналитического сенсора и микрореактора, возможно рассматривать осаждение не как проблему, а как возможность внедрения адаптивного техпроцесса, при которой свойства поверхности энтракометра при СВЧ-воздействии контролируемо модифицируются в ходе его эксплуатации в чипе. Более того, возможно создание ротационных сенсорных систем (подобных центрифугируемой и т.н. «spin-coating-assisted», по методу нанесения, планарной микрофлюидике), основанных на собственных режимах вращения электроднесущей платформы в СВЧ-установке.

Общеизвестно, что платина широко используется как подслоя для напыления пленок [1]. Осаждение и рост других металлов на платине (платиновом электроде) контролируют методами электрохимии, в частности – циклической вольтамперометрии [2,3], синхронно с методами контроля, основанными не на электрохимических принципах [4]. Вследствие этого можно говорить о совместимости электрохимической каталиметрии на платиновых электродах и СВЧ-энтракометрической каталиметрии в едином конструктиве. Вследствие инертности и соответствующего барьера активации, для ряда структурированных пленок, имеющих структуру перовскита, магнетронное напыление на платину менее эффективно, чем на других инертных подложках / носителях (300°C на Au против 650°C на платине [5], что подтверждается морфологией пленок и результатами рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии), однако получение пьезоэлектрических пленок на базе подобных технологий на платиновых (и покрытых платиной кремниевых)

подложках [5,6], в многослойном варианте позволяющих получать конденсаторы с весьма высокой диэлектрической постоянной, допускает внесение новых дескрипторов в анализ, реализующийся модифицирующимся энтракометром, *in situ* – по мере контролируемого изменения свойств его поверхности в ходе проведения анализа. Изменение поверхностно-сопряженных свойств изменяет характер реактивности энтракометра. Те же соединения со структурой перовскита, получаемые методами магнетронного напыления [5], эффективно контролируемо кристаллизующиеся в СВЧ-поле [6], обладают свойствами и используются для создания фотодетекторов и трибоэлектрических фотодетекторов (в т.ч. – гибридных с другими материалами) [7-10], газовых сенсоров [11-14], неэнзиматических сенсоров ряда принципиально важных биохимических агентов (глюкоза, перекиси) [15,16]. Несмотря на различие способов получения и техпроцессов в конкретных случаях, можно обобщить эти данные по целевому признаку, постулировав возможность придания энтракометрическому сенсору комплекса активных свойств при электрохимических техпроцессах в СВЧ-поле. В данном случае мы не рассматриваем приложения, не имеющие хемотронического смысла (такие, как создание механоэлектрических преобразователей или акустических сенсоров), но изложенного достаточно для того, чтобы утверждать возможность реализации на чипах в СВЧ-поле многофакторной химической микроаналитики, требующей хемотронических подходов к анализу данных.

Очевидно, что разработка хемотронически-интерпретируемой техники (в некотором смысле – новой «самоорганизующейся» и «самомодифицирующей» элементной базы), с точки зрения микроминиатюризации и достижения высокой степени интеграции, требует проведения как можно большего числа операций на чипе, желательно – с делегированием функций, ранее выполнявшихся автономными блоками, самой аналитической части чипа, хотя бы и в аналоговой форме. В случае СВЧ-каталиметрии, работа цифровой элементной базы может оказаться (и оказывается) нестабильной, поэтому рациональность передачи её функций аналоговой части чипа возрастает. Проблема состоит не в помехозащищенности, а в том, что часть функций, обычно стабильно реализуемых цифровой логикой на стадии DSP (цифровой обработки сигнала), может в СВЧ-поле быть выполнена самим сенсором в результате происходящих в нем физико-химических процессов. Это – не микроволновый компьютеринг в стандартном понимании термина [17-21] (хотя элементы последнего могут быть воспроизведены на чипе), а, скорее, расширенный аналог популярного в последнее время подхода R-ASP (Real-time Analog Signal Processing, называемого также Microwave Analog Signal Processing – MASP) [22-26], отличающийся от него тем, что операции СВЧ-обработки на чипе выполняет СВЧ-активируемая химическая среда, аналогично методам вычислений и распознавания образов на химических автоколебаниях в фотоактивируемых активных средах [27]. На платине тонкопленочного энтракометра также воспроизводимы автоколебания в каталитических режимах [28-30], поэтому – воспроизведение аналоговой обработки сигнала на активной среде Pt является, теоретически, возможным.

Из наличия в номенклатуре СВЧ-детекторов активных сред, реализующих операции на электрохимических и каталитических принципах, вытекает возможность рассмотрения чипов, использующих данные среды-детекторы, как аналоговых хемотронных устройств – своего рода гибридных хемотронных схем. Аналоговая обработка сигнала на хемотронной элементной базе в режиме реального времени является возможной: известны нелинейные функциональные преобразователи, интеграторы, реле, выпрямители, элементы аналоговой памяти, усилители, устройства периферических систем вывода на основе «хемотронов» [31-37]. К слову сказать, «отец-основатель» хемотроники как направления – академик АН СССР А.Н. Фрумкин, начинал работы именно с платинового электрода [38-41] и методов, реализуемых с использованием вращающихся электродов [42], поэтому реализацию ряда методов, разработанных А.Н. Фрумкиным, на платиновых энтракометрах можно считать, в определенной степени, продолжением классических электрохимических методов школы

электрохимиков А.Н. Фрумкина. В то же время, существенным недостатком стандартных подходов хемотроники является низкая скорость работы, обусловленная тем фактом, что ионы, являющиеся носителями заряда в хемотронике, характеризуются подвижностью в 10^4 — 10^6 раз меньшей, чем носители заряда в полупроводниковой электронике, благодаря чему граничный диапазон частот работы хемотронных устройств составляет лишь 10^{-7} - 1 кГц. Преодоление этой проблемы лежит в пределах компетенции электрохимического или материаловедческого подхода к анализу процессов и осаждающихся веществ на электроде – энтракометре, из чего следует наличие двух подходов к преодолению – «химического» (основанного на подборе соответствующей *in situ* модификации поверхности электрода – энтракометра) и физического (основанного на физических механизмах ускорения ионов в условиях СВЧ-поля, в электрохимически-активной среде).

Субстратная часть проблемы состоит в том, что при комнатной температуре перенос заряда ионами в твердых телах мал, удельная проводимость $\sigma < 10^{-10}$ - 10^{-12} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [43], в связи с чем единственным «субстратным» решением является переход к средам большей электропроводности – таким, как суперионные проводники, электропроводность которых может составлять 10^{-1} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Было указано, что соединения со структурой перовскита, получаемые магнетронным напылением, контролируемо кристаллизующиеся в СВЧ-поле [5,6], могут представлять интерес для создания хемотронических хемотронных СВЧ-чипов. В связи с этим целесообразно отметить, что антиперовскиты, такие как LiRAPs (Lithium-Rich Anti-Perovskites), являются суперионными проводниками [44-46], относясь при этом к суперионным проводникам перовскитоподобного типа [47] (кристаллическая структура антиперовскита изоморфна структуре перовскита, за исключением перестановки анионов и катионов в решетке). При этом платина-содержащие карбиды антиперовскитового типа [48], относясь к карбидам переходных металлов, используемым для создания электродов с электрокаталитическими свойствами [49], могут быть получены методом микроволнового синтеза [50] (это верно не только для соединений платины, которая способна плавиться в условиях СВЧ-обработки на стандартных промышленных технологических частотах, но и для наиболее тугоплавкого переходного металла – вольфрама [51], часто используемого в электрохимии при сборке металлоксидных электродов для измерения редокс-потенциала). Учитывая близость методик синтеза платиновых и допированных платиной материалов с повышенной проводимостью, включая перовскитоподобные сверхпроводники [52], нужно отметить: карбиды благородных металлов с Pt-добавками электрохимически ведут себя как благородные металлы для соответствующих реакций – таких как окисление водорода, оксида углерода (способного в растворах восстанавливать соли Pt и увеличивающего свою химическую активность при СВЧ-нагреве) и спиртов, а также – восстановления кислорода [49]. В связи с этим можно полагать, что термодиффузионное допирование / легирование формирующегося суперионного материала платиной может быть реализовано в режиме *in situ* непосредственно при его СВЧ-индуцированном формировании на платиновом зонде-энтракометре, подводящем энергию (собственно, измеряемая им мощность, т.к. интеграл от мгновенной мощности за промежуток времени равен полной переданной энергии за это время) к зоне СВЧ-синтеза. Это является оправданным метрологически также и с позиций хемотроники [53], так как известны многочисленные работы с использованием платины в качестве электрода для широкодиапазонных / многочастотных измерений на суперионных проводниках [54].

Физическая часть проблемы состоит в том, что частотная зависимость проводимости твердых электролитов, суперионных проводников обуславливается влиянием отличных по природе факторов, связанных с перемещением ионов, электронов, явлениями поляризации и смежными процессами. От обратного можно заключить, что СВЧ-полем можно усилить эффект перемещения носителей заряда, в том числе – ионов, раздвинув тем самым область (диапазон) частот, в которых может быть использована хемотроника, до высокочастотной

границы, определяемой возможностями ускоряющего источника с поправкой на затухание / диссипацию. Если говорить о явлении интеркаляции ионов (легировании / допировании) в СВЧ-поле (и под действием данного поля), то можно сравнивать его с технологическими процессами поверхностной имплантации. Однако «традиционные методы имплантации основаны на ускорении ионов в вакууме и приэлектродных слоях тлеющего разряда» [55] при низком давлении, в то же время при удобных для электрохимических экспериментов «атмосферных давлениях передать *приповерхностным* ионам энергию, превышающую тепловую, путём ускорения в постоянном электрическом поле практически невозможно» [Ibid]; альтернативой данному направлению в технологиях поверхностной имплантации, с точки зрения авторов работы [55], возможно считать ускорение ионов лазерной плазмы в СВЧ-резонаторе. Надо сказать, что СВЧ-методы широко используются при коллективном ускорении элементарных частиц в контексте ускорения квазинейтральной плазмы волной СВЧ-диапазона, а для ускорения ионов, а также генерации для и усиления СВЧ-излучения во многих приложениях используют релятивистские магнетроны. Учитывая многолетний (более 50 лет) международный опыт работы над мазерами и ускорителями (в т.ч. – ионов) на циклотронном авторезонансе (см. базу данных [56]), можно прийти к выводу о прямом отношении большинства подобных методов к возможности акселерации поверхностных и приповерхностных процессов.

Строго говоря, СВЧ-ускорение в данном случае ничем не отличается от лазерного – работает принцип (механизм), широко известный как ускорение приповерхностным слоем нагретых электронов, основанный на ионизации слоя лазерным (либо СВЧ) воздействием вплоть до образования высокоплотной плазмы. Для получения квазимоноэнергетических спектров акселерируемых ионов в подобных методах используют пленки золота / платины с нанесенным на них слоем атомов водорода или углерода. Легко видеть высокое подобие и совместимость данных подходов с энтракометрическими методами в СВЧ-поле, а, кроме того, с активируемой пучком каталиметрий на чипе. Большой опыт был накоплен с 1940-х – 1950-х гг. [57,58] по использованию микроволнового излучения разных субдиапазонов в ускорении частиц и конструировании микроволновых ускорителей частиц разных типов, начиная с клистронных двухпучковых ускорителей [59], микроволновых ундуляторов [60] и обычных микроволновых линейных ускорителей [61], заканчивая авторезонансными (до мультимегаваттных включительно) агрегатами [62-64], ускорителями на основе лазеров на свободных электронах, в т.ч. – инвертированными и с узкополосным фазовым контролем [65,66], а также инвертированными черенковскими ускорителями [67] (не говоря отдельно о микроволновых ионных источниках для ускорительной масс-спектрометрии и Ван-дер-Графовых генераторов / ускорителей как исследовательских инструментов [68-70]). Этот пласт накопленных подходов и опытных данных может быть, в перспективе, использован для разработки гибридных методов «ускорительной энтракометрической каталиметрии», а также (учитывая работы по ускорителям с использованием термоионных катодов для СВЧ установок [71] и возможность применения платины в импрегнационных и диспенсорных – распыляемых катодах [72-74]) перспективы использования эродируемых энтракометров и энтракометрических электродных чипов в переменном режиме – в качествах детектора и источника попеременно, в зависимости полярности и геометрии / топологии подводящего тракта. Это дает новый источник обратной связи для контроля и регуляции состояния как чипа, так и индуцируемых / активируемых / акселераторных хемотронных явлений в нем.

Библиографический список

1. Chandrasekhar R., Mapps D.J. Properties of CoCrTa perpendicular films prepared by sputtering on platinum underlayer with different bias conditions // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1996. – Vol. 155. – pp. 206-208.
2. Attard G. A., Price R. Electrochemical investigation of a structure sensitive growth mode: palladium deposition on Pt (100)-hex-R0. 7° and Pt (100)-(1×1) // *Surface Science*. – 1995. – Vol. 335. – pp. 63-74.
3. Danilov A.I., Molodkina E.B., Rudnev A.V., Polukarov Y.M., Feliu J.M. Kinetics of copper deposition on Pt (111) and Au (111) electrodes in solutions of different acidities // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 50, Issue 25. – pp. 5032-5043.
4. Ho W.H., Liu H.C., Chen H.C., Yen S.K. Characterization of electrolytic tin dioxide deposition on Pt for lithium ion battery applications // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201, Issue 16. – pp. 7100-7106.
5. Bhaskaran M., Sriram S., Holland A.S. RF magnetron sputtered perovskite-oriented PSZT thin films on gold for piezoelectric and ferroelectric transducers // *Electronics Letters*. – 2006. – Vol. 42, Issue. 4. – pp. 244-245.
6. Cao Q., Yang S., Gao Q., Lei L., Yu Y., Shao J., Liu Y. Fast and Controllable Crystallization of Perovskite Films by Microwave Irradiation Process // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2016. – [IN PRESS]
7. Ramasamy P., Lim D.H., Kim B., Lee S.H., Lee M.S., Lee J.S. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications // *Chem. Commun*. – 2016. – Vol. 52, Issue 10. – pp. 2067-2070.
8. Deng H., Yang X., Dong D., Li B., Yang D., Yuan S., Qiao K., Cheng Y.B., Tang J., Song H. Flexible and Semitransparent Organolead Triiodide Perovskite Network Photodetector Arrays with High Stability // *Nano Lett*. – 2015. – Vol. 15, Issue 12. – pp. 7963-7969.
9. Lee Y., Kwon J., Hwang E., Ra C.H., Yoo W.J., Ahn J.H., Park J.H., Cho J.H. High-performance perovskite-graphene hybrid photodetector // *Adv. Mat*. – 2015. – Vol. 27, Issue 1. – pp. 41-46.
10. Su L., Zhao Z.X., Li H.Y., Yuan J., Wang Z.L., Cao G.Z., Zhu G. High-Performance Organolead Halide Perovskite-Based Self-Powered Triboelectric Photodetector // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, Issue 11. – pp. 11310-11316.
11. Lantto V., Saukko S., Toan N.N., Reyes L.F., Granqvist C.G. Gas Sensing with Perovskite-like Oxides Having ABO₃ and BO₃ Structures // *Journal of Electroceramics*. – 2004. – Vol. 13, Issue 1. – pp. 721-726.
12. Fergus J.W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – Vol. 123, Issue 2. – 2007. – pp. 1169–1179.
13. Chaudhari G.N., Jagtap S.V., Gedam N.N., Pawar M.J., Sangawar V.S. Sol-gel synthesized semiconducting LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃-based powder for thick film NH₃ gas sensor // *Talanta*. – 2009. – Vol. 78, Issue 3. – pp. 1136-1140.
14. Kersen U. Microstructural and surface characterization of solid state sensor based on LaFeO₃-sigma oxide for detection of NO₂ // *Analyst*. – 2001. – Vol. 126, Issue 8. – pp. 1377-1381.
15. Wang Y.Z., Zhong H., Li X.M., Jia F.F., Shi Y.X., Zhang W.G., Cheng Z.P., Zhang L.L., Wang J.K. Perovskite LaTiO₃-Ag_{0.2} nanomaterials for nonenzymatic glucose sensor with high performance // *Biosens. Bioelectron*. – 2013. – Vol. 48. – pp. 56-60.
16. Ye D., Xu Y., Luo L., Ding Y., Wang Y., Liu X., Xing L., Peng J. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on LaNi_{0.5}Ti_{0.5}O₃/CoFe₂O₄ modified electrode // *Coll. Surf. B: Biointerf*. – 2012. – Vol. 89. – pp. 10-14.
17. Hensinger WK. Quantum information: Microwave ion-trap quantum computing // *Nature*. – 2011. – Vol. 476, No. 7359. – pp. 155-156.
18. Ospelkaus C., Warring U., Colombe Y., Brown K.R., Amini J.M., Leibfried D., Wineland D.J. Microwave quantum logic gates for trapped ions // *Nature*. – 2011. – Vol. 476, No. 7359. – pp. 181-184.
19. Timoney N., Baumgart I., Johanning M., Varón A.F., Plenio M.B., Retzker A., Wunderlich C. Quantum gates and memory using microwave-dressed states // *Nature*. – 2011. – Vol. 476, No 7359. – pp. 185-188.
20. Webster S.C., Weidt S., Lake K., McLoughlin J.J., Hensinger W.K. Simple manipulation of a microwave dressed-state ion qubit // *Phys. Rev. Lett*. – 2013. – Vol. 111, Issue 14. – Art. No. 140501.
21. Hoppensteadt F. Spin torque oscillator neuroanalog of von Neumann's microwave computer // *Biosyst*. – 2015. – Vol. 136. – pp. 99-104.
22. Caloz C., Gupta S., Zhang Q., Nikfal B. Analog Signal Processing: A Possible Alternative or Complement to Dominantly Digital Radio Schemes // *IEEE Microwave Magazine*. – 2013. – Vol. 14, Issue 6. – pp. 87–103.
23. Nikfal B., Badiere D., Repeta M., Deforge B., Gupta S., Caloz C. Distortion-Less Real-Time Spectrum Sniffing Based on a Stepped Group-Delay Phaser // *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*. – 2012. – Vol. 22, Issue 11. – pp. 601–603.
24. Abielmona S., Gupta S., Caloz C. Compressive Receiver Using a CRLH-Based Dispersive Delay Line for Analog Signal Processing // *IEEE Transactions of Microwave Theory and Techniques*. – 2009. – Vol. 57, Issue 11. – pp. 2617–2626.

25. Nikfal B., Gupta S., Caloz C. Increased Group-Delay Slope Loop System for Enhanced-Resolution Analog Signal Processing // *IEEE Transactions of Microwave Theory and Techniques*. – 2011. – Vol. 59, Issue 6. – pp. 1622–1628.
26. Gupta S., Abielmona S., Caloz C. Microwave Analog Real-Time Spectrum Analyzer (RTSA) Based on the Spectral–Spatial Decomposition Property of Leaky-Wave Structures // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. – 2009. – Vol. 57, Issue 12. – pp. 2989–2999.
27. Rambidi N.G., Shamayaev K.E., Peshkov G.Y. Information processing using light sensitive chemical waves // *Phys. Lett. A*. – 202. – Vol. 298. – pp. 375–382.
28. Kurkina E.S., Malykh A.V., Makeev A.G. Natural waves and chaotic structures in a distributed four-component model of the NO+CO/PT(100) reaction // *Computational Mathematics and Modeling*. – 1999. – Vol. 10, Issue 4. – pp. 363–378
29. Kurkina E. S., Semendyaeva N.L. Oscillatory Dynamics of CO Oxidation on Platinum-Group Metal Catalysts // *Kinetics and Catalysis*. – 2005. – Vol. 46, Issue 4. – pp. 453–463
30. Chabal Y.J., Christman S.B., Burrows V.A., Collins N.A., Sundaresan S. Self-sustained Kinetic Oscillations in the Catalytic CO Oxidation on Platinum // *Spr. Ser. Surf. Sci.* – Vol. 8. – pp. 285–295
31. Трейер В. В., Елизаров А. Б. Электрохимические интегрирующие и аналоговые запоминающие элементы, — М., Из-во Энергия, 1971. — 96 с.
32. Боровков В. С., Графов Б. М. и др. Электрохимические преобразователи первичной информации. — М. Машиностроение. 1969. — 196 с
33. Воронков Г. Я., Гуревич М. А., Федорин В. А. Хемотронные устройства, — М., ВНИИЭМ. 1965. — 166 с.
34. Юшина Л.Д. Твердотельная хемотроника. — Екатеринбург, ИВТЭ УрО РАН, 2003. — 204 с.
35. Стрижевский И. В., Дмитриев В. И., Финкельштейн Э. Б. Хемотроника. Сер: Современные тенденции развития науки. — М. Наука 1974. — 191 с.
36. Казарян Э.В., Рунич И.А. Хемотроника. НЖНТ: Радиоэлектроника и связь. — М., Знание 1978. — 64с.
37. Лapidес Л.М. Химотроника. — М., Воениздат, 1968. — 128 с.
38. Frumkin A., Obrutschewa A. Adsorption of Electrolytes on Platinum Black // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1926. – Vol. 158. – p. 84.
39. Frumkin A., Donde A. Adsorption of Electrolytes on Platinum Black and Carbon // *Ber. Dt. Chem. Ges. A*. – 1927. – Vol. 2. – p. 1816.
40. Frumkin A.N., Shlygin A.I. On Platinum Electrode // *Dok. Akad. Nauk SSSR*. – 1934. - Vol. 2. – p. 173.
41. Frumkin A., Petry, O. Marvet R. The Dependence of the Double Layer Charge on the Platinum Hydrogen Electrode Surface upon the Potential // *J. Electroanal. Chem.* – 1966. – Vol. 12. – p. 504.
42. Frumkin A.N., Nekrasov L.N., On the Ring-Disk Electrode // *Dok. Akad. Nauk SSSR*. – 1959. - Vol. 126. – p. 115.
43. Иванов-Шиц А.К., Демьянец Л.Н. Материалы ионики твердого тела // *Природа*. – 2003 – Вып 12. – сс. 35–43.
44. Zhao Y., Daemen L.L. Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134, Issue 36. – pp. 15042–15047.
45. Deng Z., Radhakrishnan B., Ong S.P. Rational Composition Optimization of the Lithium-Rich Li₃OCl_{1-x}Br_x Anti-Perovskite Superionic Conductors // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27, Issue 10. – pp. 3749–3755.
46. Lu Z., Chen C., Baiyee Z.M., Chen X., Niu C., Ciucci F. Defect chemistry and lithium transport in Li₃OCl_{1-x} anti-perovskite superionic conductors // *Phys Chem Chem Phys*. – 2015. – Vol. 17, Issue 48. – pp. 32547–32555.
47. Sinha M.M., Wakamura K. Study of phonons and normal mode analysis of perovskite-type superionic conductors // *Solid State Ionics*. – Vol. 136–137. – pp. 1345–1350.
48. Bannikov V.V., Ivanovskii A.L. Elastic and electronic properties of antiperovskite-type Pd- and Pt-based ternary carbides from first-principles calculations // *Journal of Alloys and Compounds*. – Vol. 577. – 2013. – pp. 615–621.
49. Ham D.J., Lee J.S. Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells // *Energies*. – 2009. – Vol. 2, Issue 4. – pp. 873–899.
50. Vallance S. (2009) Microwave synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides. PhD thesis, University of Nottingham. <http://eprints.nottingham.ac.uk/id/eprint/10548> [Электронный ресурс]
51. Essaki K., Rees E.J., Buestein G.T. Synthesis of Nanoparticulate Tungsten Carbide Under Microwave Irradiation // *Journ. Amer. Ceram. Soc.* – 2010. – Vol. 93, Issue 3. – pp. 692–695.
52. Ivanovskii A.L. Platinum-Based and Platinum-Doped Layered Superconducting Materials: Synthesis, Properties and Simulation. Experimental and theoretical results for newest group of high-temperature superconductors // *Platinum Metals Review* – 2013. – Vol. 57, Issue 2. – pp. 87–100.
53. Lidorenko N.S., Fish M.L. Application of chemotronic transducers in measurement techniques // *Measurement Techniques*. – 1967. – Vol. 10, Issue 7. – pp. 772–777.

54. Evangelakis G.A., Miliotis D. Ionic and superionic conductivities of SrF₂ crystals in a wide frequency range // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 36, Issue 9. – pp. 4958-4961.
55. Грачёв Г.Н., Медведев А.Э. Ускорение ионов лазерной плазмы в СВЧ-резонаторе // XXXVII Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС, 8 – 12 февраля 2010 г. URL: www.fpl.gpi.ru/Zvenigorod/XXXVII/Pt/ru/NI-Medvedev.doc [Электронный ресурс]
56. Панкратов С.К. Внутренняя библиографическая база данных по циклотронному авторезонансу и лазерам на циклотронном авторезонансе (FTP-ресурс). Инструкция пользователя и FTP-классификатор. – М., 2014. [Электронный FTP-ресурс]
57. Skaggs L. S., Nygard J. C., Lanzl L. H. Design and initial operation of a 50-mev microwave linear accelerator for electron beam therapy // *Radiology.* – 1955. – Vol. 64, Issue 1. – pp. 117-117.
58. Halpern J., Everhart E., Rapuano R.A., Slater J.C. Preliminary Studies on the Design of a Microwave Linear Accelerator // *Phys. Rev.* – 1946. – Vol. 69, Issue 11-1. – pp. 688-688.
59. Houck T., Deadrick F., Giordano G., Henestroza E., Lidia S., Reginato L., Vanecek D., Westenskov G.A., Yu S. Prototype microwave source for a relativistic klystron two-beam accelerator // *IEEE Transactions on Plasma Science* – 1996. – Vol. 24, Issue 3. – pp. 938-946.
60. Shintake T., Huke K., Tanaka J., Sato I., Kumabe I. Development of microwave undulator // *Japanese Journal of Applied Physics* – 1983. – Vol. 22, Issue 5R. – p. 844.
61. Barberis L., Icardi M., Portesine M., Tenconi S., Di Marco P.G., Martelli A., Fouchi, P. G. On the use of a microwave linear accelerator for control of carrier lifetime in electronic silicon devices // *Radiation Physics and Chemistry* - 1985. – Vol. 26, Issue 2. – pp. 165-172.
62. Shpitalnik, R., Cohen, C., Dothan, F., & Friedland, L. Autoresonance microwave accelerator // *Journal of Applied Physics.* – 1991. – Vol. 70, Issue 3. – pp. 1101-1106.
63. Shpitalnik R. Stability analysis, finite current effects, and experimental results in the Autoresonance Microwave Accelerator // *Journal of Applied Physics.* – 1992. – Vol. 71, Issue 4. – pp. 1583-1587.
64. Hirshfield, J. L., LaPointe, M. A., Ganguly, A. K., Yoder, R. B., & Wang, C. Multimegawatt cyclotron autoresonance accelerator // *Physics of Plasmas.* – 1996. – Vol. 3, Issue 5. – pp. 2163-2168.
65. Goren Y., Sessler A. M. Phase control of the microwave radiation in free electron laser two-beam accelerator. – CERN, 1987. – №. LBL-23798.
66. Zhang T. B., Marshall T. C. Microwave inverse free-electron-laser accelerator using a small ‘‘phase window’’ // *Physical Review E.* – 1994. – Vol. 50, Issue 2. – pp. 1491-1495.
67. Zhang T. B., Marshall T. C., LaPointe M. A., Hirshfield J. L., Ron A. Microwave inverse Čerenkov accelerator // *Physical Review E.* – 1996. – Vol. 54, Issue 2. – p. 1918 [Zhang T. B., Marshall T. C., LaPointe M. A., Hirshfield J. L. Microwave inverse Čerenkov accelerator // *AIP Conf. Proc.* – 1997. – Vol. 398. – p. 618]
68. Kim S.W., Schneider R.J., von Reden K.F., Hayes J.M., Wills J.S.C. Test of negative ion beams from a microwave ion source with a charge exchange canal for accelerator mass spectrometry applications // *Review of scientific instruments.* – 2002. – Vol. 73, Issue 2. – pp. 846-848.
69. Панкратов С.К., Градов О.В. Компьютерный классификатор и база данных для подбора средств ускорительной масс-спектрометрии для геоархеологических и археоминералогических следований // В сб.: Геоархеология и археологическая минералогия–2015. Научное издание. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 2015. – 203 с. – сс. 41-44.
70. Urbanus W.H., Bannenberg J.G., Doorn S., Douma S., Ishikawa J., Saris F.W., Koudis R., Dubbelman P. A microwave ion source and injector system for a Van de Graaff accelerator // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* – 1988. – Vol. 267, Issue 2. – pp. 237-241.
71. Zaitsev N. I., Ilyakov E. V., Korablev G. S. A high-current microsecond thermionic-cathode electron accelerator for powerful microwave devices // *Instruments and Experimental Techniques.* – 1995. – Vol. 38, Issue 3. – pp. 380-385.
72. Hull A. W. The Dispenser Cathode. A New Type of Thermionic Cathode for Gaseous Discharge Tubes // *Physical Review.* – 1939. – Vol. 56, Issue 1. – pp. 86.
73. Tuck R. A. Thermionic cathode surfaces: the state-of-the-art and outstanding problems // *Vacuum.* – 1983. – Vol. 33, Issue 10-12. – pp. 715-721.
74. Levi R. Improved ‘‘Impregnated Cathode’’ // *Journal of Applied Physics.* – 1955. – Vol. 26, Issue 5. – pp. 639-639.